PEDRO NUNO CASTELO MADEIRA AFONSO

MODELAÇÃO MATEMÁTICA DE REACTORES BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES

A APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS NA MODELAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DOS REACTORES



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

PORTO 2001

PEDRO NUNO CASTELO MADEIRA AFONSO

MODELAÇÃO MATEMÁTICA DE REACTORES BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES

A APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS NA MODELAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DOS REACTORES

Dissertação Para Doutoramento em Engenharia Civil
na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



UNIÃO EUROPEIA

prodep

Fundo Social Europeu



FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

PORTO 2001

628/043/AFO1/MOD
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 6451 2
CDU 628(043)
Data 10 / 9 / 2002

À minha família

AGRADECIMENTOS

Para a realização dos estudos que conduziram à apresentação da presente dissertação, foi de fundamental importância o apoio e colaboração concedidos por diversas pessoas e entidades.

Quero assim apresentar os meus agradecimentos:

- Ao professor Paulo Tenreiro dos Santos Monteiro pela supervisão e orientação dos trabalhos realizados;

- Aos Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento do Porto pela autorização concedida para a realização dos trabalhos experimentais na ETAR do Freixo;

- À Administração da Ambiporto, na pessoa do Sr. Engº Francisco Borges, por todas as facilidades e constante disponibilidade manifestadas;

- Ao Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, nas pessoas do seus Presidentes do Conselho Directivo (Engº Benjamim Pereira) e Presidente do Departamento de Engenharia Civil (Engº Lourenço), pela sua pronta disponibilidade para prestar todo o apoio que foi solicitado;

- À Universidade do Minho, na pessoa da professora Madalena Alves, por ter possibilitado a utilização do equipamento de respirometria;

- À Engª Susana Maria Catou, pela colaboração prestada na realização dos trabalhos experimentais desenvolvidos na ETAR do Freixo;

- À professora Maria da Conceição Cunha pela colaboração dada no desenvolvimento dos estudos relativos à elaboração dos algoritmos de identificação de parâmetros dos modelos biocinéticos;

- Às Engª Anabela Chaves e Engª Amélia, do laboratório da ETAR do Freixo, pelo seu amável acolhimento, boa disposição e muita ajuda concedidos;

- Aos Engº Sauvestre e Engº Philipe, da firma SOGEA, pelas informações relativas a aspectos operacionais na ETAR do Freixo;

- A todos os funcionários da ETAR do Freixo e, em particular à Dª. Alcina, pelo apoio administrativo concedido.

Gostaria por último de salientar e agradecer o apoio financeiro proporcionado pelo FSE/PRODEP, sem o qual não teria sido possível a realização da presente dissertação.

RESUMO

Na presente dissertação foram desenvolvidos algoritmos de modelação matemática dos sistemas de biomassa suspensa para a remoção da matéria orgânica carbonatada e nutrientes (azoto e fósforo), baseados nos modelos de lamas activadas ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3. Os algoritmos desenvolvidos permitem efectuar a simulação dinâmica desses sistemas aceitando qualquer configuração constituída por *N* reactores de mistura completa em série. Para os sistemas associados à remoção da matéria orgânica carbonatada e do azoto foram também desenvolvidos algoritmos de simulação aceitando reactores tipo êmbolo e algoritmos de simulação conjunta do reactor biológico e da decantação secundária, adoptando um modelo hidrodinâmico unidimensional dos órgãos de decantação.

Para a calibração dos modelos de lamas activadas foi analisada a aplicabilidade de diferentes métodos de optimização na identificação dos parâmetros dos modelos através da regressão não linear múltipla. Suportados nos resultados desse estudo foram desenvolvidos algoritmos de identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos para a remoção da matéria orgânica carbonatada e do azoto, que permitem a determinação dos valores dos parâmetros dos modelos através da observação de uma ou mais variáveis de estado em qualquer reactor do sistema.

Face ao elevado número de parâmetros dos modelos biocinéticos e à sua reduzida identificabilidade em diversas situações de calibração, foi desenvolvida uma metodologia de análise da identificabilidade dos parâmetros baseada na informação contida nas matrizes de Fisher e/ou das variâncias/covariâncias que permite definir os parâmetros melhor identificáveis via regressão não linear múltipla. Essa metodologia permite estruturar os procedimentos de calibração dos modelos biocinéticos, definindo o grupo de parâmetros melhor identificáveis via regressão não linear e os parâmetros a identificar através de procedimentos experimentais específicos.

Essa metodologia foi aplicada na concepção da campanha de calibração do ASM3 na ETAR do Freixo (Porto) tendo permitido definir o conjunto de procedimentos experimentais conducente à determinação dos parâmetros do modelo.

O modelo calibrado foi aplicado na simulação do reactor biológico da ETAR do Freixo tendo permitido representar correctamente o comportamento do sistema, constituindo uma experiência positiva de validação do ASM3 na modelação de sistemas tratando efluentes predominantemente domésticos.

Foram desenvolvidos algoritmos de dimensionamento optimizado para os sistemas de remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e azoto, baseados nos modelos ASM1 e ASM3, que permitem, face às prescrições definidas para a qualidade do efluente final, a obtenção da solução que corresponde a um custo global mínimo (investimento e exploração) para o conjunto reactor biológico/decantação secundária.

Palavras Chave: Modelação matemática, Lamas activadas, Remoção de nutrientes, Algoritmos de modelação, Identificação de parâmetros, Análise de identificabilidade, Algoritmos de identificação, Calibração de modelos, Respirometria, Validação do ASM3, Dimensionamento optimizado, Algoritmos de dimensionamento.

ABSTRACT

In the present dissertation, algorithms for the modelling of activated sludge systems performing carbonaceous and nutrient removal, based on the activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3, were developed. Those algorithms allow for the dynamic simulation of any system composed by N complete mix reactors in series. For systems associated with the removal of carbonaceous matter and nitrogen, simulation algorithms accepting plug-flow reactors and allowing for the combined simulation of the bioreactor and the secondary settler, were also developed.

For the calibration of the activated sludge models, the applicability of several optimisation methods based on multiple non-linear regression was investigated. Supported by the results of that research, identification algorithms for the parameters of bio-kinetic models applicable to the removal of carbonaceous matter and nitrogen were developed, allowing for parameter identification based on the observation of one or more state variables in any reactor in the system.

Due to the significant number of parameters in the bio-kinetic models and to his reduced identifiability in several calibrating situations, a procedure was developed for the analysis of parameter identifiability based on the information content of the Fisher and/or the variance/covariance matrixes that permits the definition of the set of parameters best identifiable by multiple non-linear regression. This procedure can be used to prepare the calibration of the bio-kinetic models, defining the group of parameters best identifiable by non-linear regression and those whose identification must be achieved by some other experimental procedure.

This procedure was applied in the development of the calibration campaign of ASM3 in the WWTP of Freixo (Porto) allowing for the definition of the experimental procedures adopted for the identification of the model's parameters.

The calibrated model was applied in the simulation of the biological reactor in the WWTP of Freixo and was capable of correctly representing the system's behaviour, being a positive experience on ASM3 validation for systems performing domestic wastewater treatment.

Algorithms were developed for optimal design of systems performing carbonaceous and nitrogen removal, based on ASM1 and ASM3. The algorithms, permit the definition of the minimum cost solution (investment plus operation & maintenance costs) for the biological reactor and secondary settling tank, based on the proposed standards for the final effluent.

Key words: Mathematical modelling, Activated sludge, Nutrient removal, Modelling algorithms, Parameter identification, Identifiability analysis, Model calibration, Respirometry, ASM3 validation, Optimal design, Design algorithms.

RESUMÉ

Dans la présent dissertation ont été développés algorithmes de modélisation mathématique des systèmes de biomasse en suspension pour l'élimination de la matière organique carbonatée et des nutriments (azote et phosphore) utilisant les modèles de bous activées ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3. Les algorithmes développés permettent de réaliser la simulation dynamique de ces systèmes acceptant des configurations constituées par *N* réacteurs de mélange intégral en séries. Des algorithmes acceptant des réacteurs à flux piston et des algorithmes de simulation combinée du réacteur biologique et de la décantation secondaire, adoptant un modèle hydrodynamique unidimensionnel des organes de décantation on également été développés pour les systèmes associés à l'élimination de la matière organique et de l'azote.

Pour calibrer les modèles de bous activées, l'application de différentes méthodes d'optimisation pour l'identification des paramètres des modèles utilisant la régression non-lineaire, ont été analysées. A partir des résultats de cette étude, des algorithmes de identification des paramètres des modèles bio-cinétiques pour la élimination de la matière organique carbonaté et de l'azote on été développés. Ces derniers permettent de déterminer les paramètres des modèles à partir de l'observation d'une ou de plusieurs variables d'état pour n'importe quel réacteur du système.

Face au nombre élevé des paramètres des modèles bio-cinetiques et de la difficulté d'identification, dans divers situations de calibrage, une méthodologie d'analyse d'identification des paramètres a été développée. Cette dernière utilise l'information contenue dans les matrices de Fisher et des variances/covariances, qui permettent de définir les paramètres qui sont le plus facilement identifiables par régression non-linéaire multiple. Cette méthodologie permet de structurer les procédés de calibrage des modèles bio-cinétiques, en définissant le groupe de paramètres le plus facilement identifiable par régression non-linéaire et les paramètres à identifier par procédés expérimentaux spécifiques.

Cette méthodologie à été appliqué dans la conception da la campagne de calibrage du ASM3 dans la station de traitement d'eaux résiduaires du Freixo (Porto), permettant ainsi une définition de l'ensemble des procédés expérimentaux et conduisant à la détermination des paramètres du modèle.

Le modèle calibré à été appliqué dans la simulation du réacteur biologique de la station d'épuration du Freixo et a permis une représentation correcte du comportement du système. Cette application a constitué une expérience positive de validation du ASM3 pour la modélisation des systèmes de traitement d'eaux résiduaires essentiellement domestiques.

Des algorithmes de dimensionnement optimisée ont été développés pour les systèmes d'épuration biologique de la matière organique carbonatée et de l'azote, utilisant les modèles ASM1 et ASM3, qui permettent par rapport aux

prescriptions définissant les conditions de rejet des effluents, l'obtention de la solution qui correspond à un coût global minimum (investissement et opération) pour l'ensemble réacteur biologique/décantation secondaire.

Mots clé: Modélisation mathématique, Bous activées, Elimination de nutriments, Algorithmes de modélisation, Identification de paramètres, Analyse d'identification, Algorithmes d'identification, Calibrage des modèles, Respirométrie, Dimensionnement optimisée, Algorithmes de dimensionnement.

SUMÁRIO

		pág.
CAPÍTULO 1 -	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 -	CONCEITOS FUNDAMENTAIS DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS	5
CAPÍTULO 3 -	ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS	33
CAPÍTULO 4 -	ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA	67
CAPÍTULO 5 -	CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA	121
CAPÍTULO 6 -	MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO	157
CAPÍTULO 7 -	MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DO AZOTO E FÓSFORO	249
CAPÍTULO 8 -	IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS	291
CAPÍTULO 9 -	CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO ASM3 NA ETAR DO FREIXO	353
CAPÍTULO 10 -	DIMENSIONAMENTO OPTIMIZADO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA PARA A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONATADA E AZOTO	457
CAPÍTULO 11 -	CONCLUSÕES	495
BIBLIOGRAFIA		499
ÍNDICE		513
ÍNDICE DE FIGURAS		523
ÍNDICE DE QUADROS		535

ANEXO 1 – RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS NA ETAR DO FREIXO

ANEXO 2 – MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS REALIZADOS NA ETAR DO FREIXO

SIMBOLOGIA

SÍMBOLOS		Unidades
A	Constante da expressão de Arrhenius	variável
A	Secção transversal do reactor	L^2
A_{dec}	Área de decantação	L^2
b	Coeficiente de decaimento (modelo tradicional)	T^{-1}
b_A	Coeficiente de decaimento para a biomassa autotrófica	T^{-1}
$b_{A,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia para a biomassa autotrófica	T^{-1}
$b_{A,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica para a biomassa autotrófica	T^{-1}
b_H	Coeficiente de decaimento para a biomassa heterotrófica	T^{-1}
$b_{H,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica para a biomassa heterotrófica	T^{-1}
$b_{H,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia para a biomassa heterotrófica	T^{-1}
b_L	Coeficiente de decaimento (modelo lise/regeneração)	T^{-1}
b_{PAO}	Coeficiente de decaimento de PAO's	T^{-1}
b_{PHA}	Coeficiente de lise de X_{PHA}	T^{-1}
b_{PP}	Coeficiente de lise de X_{PP}	T^{-1}
$b_{STO,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia do X_{STO}	T^{-1}
$b_{STO,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica do X_{STO}	T^{-1}
B_k	Aproximação da matriz Hessiana da equação de mínimos quadrados na iteração k	variável
ct	Parâmetro de contracção (método de Nelder-Mead)	-
C	Coeficiente de temperatura	$°C^{-1}$
C	Concentração do componente genérico C	ML^{-3}
C_{deg}	Concentração de traçador no efluente para uma injecção tipo degrau	ML^{-3}
CE	Custos anuais de exploração	PTE
CE_{ag}	Custos anuais de exploração associados ao sistema de agitação dos reactores anóxicos	PTE
CE_{ar}	Custos anuais de exploração associados ao sistema de arejamento	PTE
CE_{IR}	Custos anuais de exploração associados às recirculações internas	PTE
CE_R	Custos anuais de exploração associados à recirculação de lamas	PTE
CI_{dec}	Custos de investimento relativos à decantação secundária	PTE
C_{imp}	Concentração de traçador no efluente para uma injecção tipo impulso	ML^{-3}
C_{in}	Concentração do componente genérico C no afluente a um reactor êmbolo	ML^{-3}
CI_{rb}	Custos de investimento relativos ao reactor biológico	PTE
$CI_{rb,A}$	Custos de investimento relativos aos compartimentos aeróbios do reactor biológico	PTE

$CI_{rb,NOX}$	Custos de investimento relativos aos compartimentos anóxicos do reactor biológico	PTE
$C_{k,l}$	Concentração do componente genérico C na extremidade de jusante do reactor tipo êmbolo k	ML^{-3}
$CKWh$	Custo do KWh	PTE
C_{max}	Concentração de traçador no afluente para uma injecção tipo degrau	ML^{-3}
CQO	Carência química de oxigénio	ML^{-3}
CQO_B	Carência química de oxigénio relativa à biomassa activa	ML^{-3}
CQO_P	Carência química de oxigénio relativa à concentração de matéria particulada	ML^{-3}
CQO_S	Carência química de oxigénio solúvel	ML^{-3}
CQO_T	Carência química de oxigénio total	ML^{-3}
CQO_U	Carência química de oxigénio última	ML^{-3}
$CQO_{X,ef}$	Carência particulada no efluente final	ML^{-3}
C_R	Concentração do componente genérico C na recirculação de lamas	ML^{-3}
$CT_{k,i}$	Concentração do componente genérico C no ponto i da malha de diferenças finitas no reactor k	ML^{-3}
C_{TN}	Concentração de traçador à saída do reactor N	ML^{-3}
C_{T0}	Concentração de traçador no afluente	ML^{-3}
$C(0)$	Concentração do componente genérico C na secção de entrada de um reactor êmbolo	ML^{-3}
C_0	Concentração do componente genérico C no afluente ao sistema	ML^{-3}
D_{df}	Coeficiente de pseudo-difusividade	L^2T^{-1}
D_h	Taxa de diluição dos componentes solúveis	T^{-1}
D_L	Coeficiente de dispersão axial	L^2T^{-1}
D_X	Taxa de diluição dos componentes particulados	T^{-1}
e	Parâmetro de expansão (método de Nelder-Mead)	-
e_i	Nível de energia (método do Simulated Annealing)	variável
E	Função de distribuição de tempos de residência	T^{-1}
EA	Elasticidade de aceitação (método do Simulated Annealing)	-
ETO	Eficiência de transferência de oxigénio (sistemas de injecção de ar)	-
E_τ	Função de distribuição de tempos de residência adimensionais	-
$f(t)$	Resposta do sistema	ML^{-3}
$f(t,\theta)$	Resposta do modelo	ML^{-3}
$f(x)$	Função objectivo	ML^{-3}
$f(x_n,\theta)$	Resposta do modelo na n-ésima observação	ML^{-3}
f_{AE}	Relação entre os volumes máximos anóxico e aeróbio	-
f_{aSSV}	Fracção activa dos SSV	-
f_{ns}	Fracção de sólidos não sedimentáveis	-
f_P	Fracção da biomassa activa que gera produtos de decaimento (modelo tradicional)	-
f_{PE}	Factor de conversão pesetas/escudos	-

f_{PL}	Fracção da biomassa activa que gera produtos de decaimento (modelo lise/regeneração)	-
$f_{P,SO}$	Factor de ponta de consumo de oxigénio	-
f_{SI}	Fracção de S_I produzida por hidrólise	-
f_{SSV}	Razão SSV/SST	-
$f_{SSV,ef}$	Razão SSV/SST no efluente final	-
$f_{SSV,rb}$	Razão SSV/SST no reactor biológico	-
f_{XA}	Fracção X_A/SSV no reactor biológico	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
f_{XI}	Fracção de X_I produzido por decaimento da biomassa	-
f_{XH}	Fracção X_H/SSV no reactor biológico	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
f_{XS}	Fracção X_S/SSV no reactor biológico	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
f_0	Valor inicial da função objectivo	ML^{-3}
F	Função cumulativa de tempos de residência	-
F	Matriz de Fisher	variável
F_a	Fluxo mássico afluente	$ML^{-2}T^{-1}$
F_e	Fluxo mássico efluente	$ML^{-2}T^{-1}$
$g(x)$	Restrições do problema de programação não linear	-
h	Profundidade útil de decantação	L
$h1$	Profundidade útil da zona de clarificação (na decantação secundária)	L
$h2$	Profundidade útil da zona de separação (na decantação secundária)	L
$h3$	Profundidade útil da zona de sedimentação tipo zona (na decantação secundária)	L
$h4$	Profundidade útil da zona de espessamento (na decantação secundária)	L
i	Taxa de juro	-
i_{NBM}	Massa de azoto por unidade de CQO da biomassa	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NSI}	Fracção de N no componente S_I	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NSF}	Fracção de N no componente S_F	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NSS}	Fracção de N no componente S_S	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NX}	Fracção N/CQO nos SSV do efluente final	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NXI}	Fracção de N no componente X_I	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NXS}	Fracção de N no componente X_S	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NXB}	Fracção de azoto na biomassa	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NBM}	Fracção de azoto na biomassa	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{NXP}	Fracção de azoto nos produtos de decaimento	$M_N(M_{CQO})^{-1}$
i_{PBM}	Fracção de fósforo na biomassa	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
i_{PSI}	Fracção de fósforo no componente S_I	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
i_{PSF}	Fracção de fósforo no componente S_F	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
i_{PXI}	Fracção de fósforo no componente X_I	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
i_{PXS}	Fracção de fósforo no componente X_S	$M_P(M_{CQO})^{-1}$

i_{TSBM}	Fracção de SST na biomassa	$M_{SST}(M_{CQO})^{-1}$
i_{TSX}	Razão SSV/CQO para os sólidos voláteis no efluente final	$M_{SST}(M_{CQO})^{-1}$
i_{TSXI}	Fracção de SST no componente X_I	$M_{SST}(M_{CQO})^{-1}$
i_{TSXS}	Fracção de SST no componente X_S	$M_{SST}(M_{CQO})^{-1}$
I	Matriz identidade	-
$IEVL_{3.5}$	Índice específico de volume de lamas com agitação	$L^3(M_{SST})^{-1}$
IL	Idade das lamas	T
IR	Vector dos caudais de recirculação interna	L^3T^{-1}
IVL	Índice de volume de lamas	$L^3(M_{SST})^{-1}$
$IVLD$	Índice de volume de lamas diluído	$L^3(M_{SST})^{-1}$
j	Taxa de inflação	-
j_H	Fluxo de sedimentação hidráulico	$ML^{-2}T^{-1}$
j_S	Fluxo de sedimentação gravítico	$ML^{-2}T^{-1}$
j_T	Fluxo total de sedimentação	$ML^{-2}T^{-1}$
k	Constante de Boltzmann	JK^{-1}
k	Factor de redução do valor inicial da função objectivo (método do Simulated Annealing)	-
k_a	Taxa de amonificação	$M^{-1}L^3T^{-1}$
k_h	Taxa específica máxima de hidrólise	T^{-1}
k_H	Taxa específica máxima de hidrólise	T^{-1}
k_{STO}	Taxa específica máxima de armazenamento de substrato	T^{-1}
K_A	Constante de semi-saturação para a utilização de produtos de fermentação	ML^{-3}
$K_{A,HCO}$	Constante de semi-saturação para a alcalinidade (autótrofos)	$MoleL^{-3}$
K_{ALK}	Constante de semi-saturação para a alcalinidade	$MoleL^{-3}$
$K_{A,NH}$	Constante de semi-saturação para a utilização de S_{NH} pela biomassa autotrófica	ML^{-3}
$K_{A,O}$	Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pela biomassa autotrófica	ML^{-3}
K_{fe}	Constante de semi-saturação para a fermentação de S_F	ML^{-3}
K_F	Constante de semi-saturação para o crescimento com S_F	ML^{-3}
K_{iO}	Coeficiente de inibição para o oxigénio	ML^{-3}
K_{iS}	Coeficiente de inibição para o componente S	ML^{-3}
K_{IPP}	Coeficiente de inibição para o armazenamento de polifosfatos	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
K_{La}	Coeficiente de transferência de oxigénio	T^{-1}
K_{MAX}	Valor máximo da relação X_{PP}/X_{PAO}	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
K_{NH}	Constante de semi-saturação para a utilização de azoto amoniacal	ML^{-3}
K_{NO}	Constante de semi-saturação para a utilização de nitratos	ML^{-3}
K_O	Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio	ML^{-3}
K_{OA}	Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pela biomassa autotrófica	ML^{-3}
K_{OH}	Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pela biomassa heterotrófica	ML^{-3}

K_P	Constante de semi-saturação para a utilização de S_{PO4} como nutriente	ML^{-3}
K_{PS}	Constante de semi-saturação para a utilização de S_{PO4} no armazenamento de X_{PP}	ML^{-3}
K_{PP}	Constante de semi-saturação para a hidrólise de polifosfatos na biomassa	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
K_{PRE}	Constante de precipitação do fósforo	$L^3M^{-1}T^{-1}$
K_{PHA}	Constante de semi-saturação para a hidrólise de polifosfatos na biomassa	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
K_{RED}	Constante de redissolução do fósforo	T^{-1}
K_S	Constante de semi-saturação para a utilização de substrato	ML^{-3}
K_{STO}	Constante de semi-saturação para a utilização de X_{STO}	ML^{-3}
K_X	Constante de semi-saturação de hidrólise	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
l	Limite inferior para os valores das variáveis de um sistema	variável
lb_i	Limite inferior para os valores dos parâmetros dos modelos biocinéticos	variável
L	Comprimento total do reactor tipo êmbolo	L
L	Matriz ortogonal na decomposição da matriz de Fisher pelo método dos valores singulares	variável
m	Número de componentes	-
m	Número de restrições de um problema de optimização	-
m'	Caudal mássico de traçador injectado num ensaio tipo degrau	MT^{-1}
m_e	Número de restrições de igualdade	-
M	Massa	M
M	Massa de traçador adicionada	M
M	Número de respostas observadas	-
MCA	Massa de componente genérico C no afluente bruto ao reactor	MT^{-1}
$MCAM$	Massa de componente genérico C afluente do reactor de montante	MT^{-1}
MCE	Massa de componente genérico C no efluente do reactor	MT^{-1}
$MCEIR$	Massa de componente genérico C efluente na recirculação interna	MT^{-1}
$MCIR$	Massa de componente genérico C afluente na recirculação interna ao reactor	MT^{-1}
MCR	Massa de componente genérico C afluente na recirculação de lamas	MT^{-1}
MS_O	Massa de oxigénio consumida diariamente	MT^{-1}
$MSOA$	Massa de oxigénio no afluente bruto ao reactor	MT^{-1}
$MSOAM$	Massa de oxigénio no afluente do reactor de montante	MT^{-1}
$MSOE$	Massa de oxigénio no efluente do reactor	MT^{-1}
$MSOEIR$	Massa de oxigénio efluente na recirculação interna	MT^{-1}
$MSOIR$	Massa de oxigénio afluente na recirculação interna ao reactor	MT^{-1}
$MSOR$	Massa de oxigénio afluente na recirculação de lamas	MT^{-1}
n	Constante da teoria do fluxo	$M^{-1}L^3$
n	Número de repetições a dada temperatura no método do Simulated Annealing	-
na	Número de compartimentos aeróbios no reactor biológico	-
nen	Posição da faixa de entrada no decantador secundário	-
nf	Número de faixas de discretização dos órgãos de decantação	-

nir	Número de recirculações internas	-
$nnox$	Número de reactores anóxicos	-
np	Número de pontos de discretização da grelha de diferenças finitas na coordenada longitudinal	-
$nrefir$	Matriz de referenciação dos circuitos de recirculação interna	-
$nrefr$	Número de referência do reactor que recebe a recirculação de lamas	-
n_2, n_4	Parâmetros da expressão da velocidade de sedimentação de Takács	L^3M^{-1}
N	Número de reactores	-
N	Número total de observações	-
N	Número de anos correspondente à vida útil da obra	T
N_T	Azoto total	ML^{-3}
$N_{T,solúvel}$	Azoto solúvel total	ML^{-3}
$N_{T,Particulado}$	Azoto particulado total	ML^{-3}
O_{2SAT}	Concentração de saturação de oxigénio dissolvido	ML^{-3}
p_k	Direcção de busca na iteração k	variável
p	Número de parâmetros estimados	-
P	Potência de arejamento	kW
P_{IR}	Potência dos grupos de recirculação interna	kW
P_e	Número de Peclet	-
P_R	Potência dos grupos de recirculação de lamas	kW
q	Caudal afluente por unidade de comprimento	$L^3T^{-1}L^{-1}$
q_A	Carga hidráulica superficial	$L^3L^{-2}T^{-1}$
q_{fe}	Taxa específica máxima de fermentação	T^{-1}
qi	Vector dos caudais médios afluentes a cada reactor	L^3T^{-1}
q_{PHA}	Taxa máxima específica de acumulação de PHA	T^{-1}
q_{PP}	Taxa específica máxima de armazenamento de polifosfatos	$M_P(M_{CQO})^{-1}T^{-1}$
Q	Caudal	L^3T^{-1}
Q_A	Caudal afluente	L^3T^{-1}
Q_{ar}	Caudal de arejamento	L^3T^{-1}
Q_E	Caudal efluente	L^3T^{-1}
Q_{IR}	Caudal de recirculação interna	L^3T^{-1}
QIR	Matriz dos caudais de recirculação interna	L^3T^{-1}
Q_P	Caudal de ponta	L^3T^{-1}
Q_R	Caudal de recirculação de lamas	L^3T^{-1}
$Q_{R,P}$	Caudal de ponta de recirculação de lamas	L^3T^{-1}
QTA	Caudal total afluente ao reactor	L^3T^{-1}
QTE	Caudal total efluente do reactor	L^3T^{-1}
QW	Caudal de lamas em excesso	L^3T^{-1}
Q_0	Caudal afluente ao sistema	L^3T^{-1}

r	Parâmetro de reflexão (método de Nelder-Mead)	-
r	Factor de incremento na geração de vizinhos (método do Simulated Annealing)	-
r	Taxa global de reacção	$ML^{-3}T^{-1}$
r_C	Taxa global de reacção para o componente genérico C	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{NO}	Taxa global de reacção para a utilização de nitratos	$ML^{-3}T^{-1}$
$r_{NO,g}$	Taxa de desnitrificação na fase de abundância de S_S no ensaio de avaliação de η_{NO}	$ML^{-3}T^{-1}$
$r_{NO,h}$	Taxa de desnitrificação na fase de carência de S_S no ensaio de avaliação de η_{NO}	$ML^{-3}T^{-1}$
rs	Parâmetro de redução do simplex (método de Nelder-Mead)	-
r_{SA}	Taxa global de reacção para os produtos de fermentação	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{SN}	Taxa global de reacção de azoto orgânico solúvel	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{SNH}	Taxa global de reacção para a amónia	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{SO}	Taxa global de reacção para o oxigénio	$ML^{-3}T^{-1}$
$r_{SO,g}$	Taxa de respiração na fase de abundância de S_S no ensaio de avaliação de η_{NO}	$ML^{-3}T^{-1}$
$r_{SO,h}$	Taxa de respiração na fase de carência de S_S no ensaio de avaliação de η_{NO}	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{SPO4}	Taxa global de produção de fosfatos solúveis	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{SS}	Taxa global de reacção para o substrato solúvel	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XB}	Taxa global de crescimento da biomassa	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XBA}	Taxa global de crescimento da biomassa autotrófica	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XBH}	Taxa global de crescimento da biomassa heterotrófica	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XD}	Taxa global de produção de produtos particulados inertes	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XN}	Taxa global de hidrólise do azoto orgânico particulado	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XS}	Taxa global de hidrólise do substrato particulado	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XPP}	Taxa global de reacção de polifosfatos armazenados intracelularmente	$ML^{-3}T^{-1}$
r_{XPHA}	Taxa global de acumulação de PHA	$ML^{-3}T^{-1}$
R	Constante do gás perfeito	$kJMole^{-1}\ K^{-1}$
R	Razão de recirculação de lamas	-
R_P	Razão de recirculação de lamas de ponta	-
s^2	Estimativa da variância do erro entre a resposta observada e a resposta do modelo	ML^{-3}
S	Concentração de substrato	ML^{-3}
S_A	Concentração de produtos de fermentação	ML^{-3}
S_{ALK}	Concentração de alcalinidade	$MoleL^{-3}$
S_d	Massa de componente afluente por unidade de comprimento e de tempo	$ML^{-1}T^{-1}$
S_e	Valor da função objectivo no ponto expandido (método de Nelder Mead)	ML^{-3}
S_F	Concentração de produtos fermentáveis	ML^{-3}
S_{HCO}	Concentração de alcalinidade	$MoleL^{-3}$
S_i	Concentração de componente inibidor	ML^{-3}
S_I	Concentração de matéria orgânica solúvel inerte	ML^{-3}

S_m	Valor mínimo da função objectivo nos n+1 pontos do simplex (método de Nelder-Mead)	ML^{-3}
S_M	Valor máximo da função objectivo nos n+1 pontos do simplex (método de Nelder-Mead)	ML^{-3}
S_{ND}	Concentração de azoto orgânico solúvel	ML^{-3}
S_{N2}	Concentração de azoto gasoso	ML^{-3}
S_{NH}	Concentração de azoto amoniacal	ML^{-3}
S_{NO}	Concentração de nitratos	ML^{-3}
S_O	Concentração de oxigénio	ML^{-3}
$S_{O,0}$	Concentração de oxigénio no afluente ao reactor	ML^{-3}
S_{PO4}	Concentração de fosfato (solúvel)	ML^{-3}
S_r	Valor da função objectivo no ponto reflectido (método de Nelder-Mead)	ML^{-3}
S_s	Segundo máximo da função objectivo nos n+1 pontos do simplex (método de Nelder-Mead)	ML^{-3}
S_S	Concentração de substrato solúvel facilmente biodegradável	ML^{-3}
$S_S(0)$	Concentração inicial de substrato solúvel facilmente biodegradável	ML^{-3}
SST	Sólidos suspensos totais	ML^{-3}
SST_{ef}	Sólidos suspensos totais no efluente final	ML^{-3}
SSV	Sólidos suspensos voláteis	ML^{-3}
$S(\theta)$	Soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados e previstos pelo modelo	ML^{-3}
t	Tempo	T
$\overline{t}$	Tempo médio de residência de um elemento traçador	T
T	Temperatura	°C, °K
TA	Taxa de actualização	-
TKN	Azoto total de Kjeldahl	ML^{-3}
TTO	Taxa de transferência de oxigénio (arejadores mecânicos)	$kW^{-1}MT^{-1}$
T_0	Temperatura inicial	°C, °K
u	Coeficiente de temperatura na equação de Arrenhius	$kJMole^{-1}$
u	Limite superior para os valores das variáveis de um sistema	variável
ub_i	Limite superior para os valores dos parâmetros dos modelos biocinéticos	variável
U	Velocidade de escoamento	LT^{-1}
U	Matriz ortogonal na decomposição da matriz de Fisher pelo método dos valores singulares	variável
V	Volume	L^3
V	Matriz das covariâncias	variável
V	Velocidade de escoamento vertical (decantação)	LT^{-1}
V_{as}	Velocidade de escoamento ascendente (decantação)	LT^{-1}

V_{AR}	Volume de água residual adicionada num ensaio batch	L^3
V_{des}	Velocidade de escoamento descendente (decantação)	LT^{-1}
V_L	Limite inferior do volume dos compartimentos aeróbios	L^3
V_{lamas}	Volume de lamas adicionada num ensaio batch	L^3
VL_{30}	Volume de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos num teste de avaliação do *IVL*	L^3L^{-3}
VLD_{30}	Volume de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos num teste de avaliação do *IVLD*	L^3L^{-3}
V_{Smax}	Velocidade máxima de sedimentação de partículas	LT^{-1}
V_{rb}	Volume total do reactor biológico	L^3
V_S	Velocidade de sedimentação	LT^{-1}
$V_{S,en}$	Velocidade de sedimentação na faixa de entrada do decantador secundário	LT^{-1}
VSZ	Velocidade de sedimentação tipo zona	LT^{-1}
V_U	Limite superior do volume dos compartimentos aeróbios	L^3
V_0	Constante da teoria do fluxo	LT^{-1}
w	Valores singulares da matriz de Fisher	variável
x	Coordenada axial nos reactores êmbolo	L
x	Variáveis de estado	variável
X	Concentração de lamas sedimentadas	ML^{-3}
X_A	Concentração de biomassa activa autotrófica	ML^{-3}
$X_A(0)$	Concentração inicial de biomassa activa autotrófica	ML^{-3}
$X_{A,ef}$	Concentração de biomassa activa autotrófica no efluente final	ML^{-3}
X_{af}	Concentração lamas no afluente à decantação secundária	ML^{-3}
$X_{af,P}$	Concentração lamas no afluente à decantação secundária, para o caudal de ponta	ML^{-3}
X_B	Concentração de biomassa activa	ML^{-3}
X_{base}	Concentração de lamas na base do decantador secundário	ML^{-3}
$X_{B,inicial}$	Concentração de biomassa activa no inicio de um ensaio	ML^{-3}
X_C	Concentração de transição de Merkel entre a sedimentação tipo zona e sedimentação com compressão	ML^{-3}
X_{dil}	Concentração de lamas sedimentadas, após diluição, num teste de avaliação do *IVLD*	ML^{-3}
X_E	Concentração lamas no efluente da decantação secundária	ML^{-3}
X_{en}	Concentração de lamas na faixa de entrada do decantador	ML^{-3}
X_H	Concentração de biomassa activa heterotrófica	ML^{-3}
$X_H(0)$	Concentração de biomassa activa heterotrófica	ML^{-3}
$X_{H,ef}$	Concentração de biomassa activa heterotrófica no efluente final	ML^{-3}
$X_1 \ldots X_m$	Coeficientes estequiométricos em termos molares	Mole
X_I	Concentração de matéria orgânica particulada inerte	ML^{-3}
$X_{I,ef}$	Concentração de matéria orgânica particulada inerte no efluente final	ML^{-3}
X_M	Concentração de sólidos minerais no reactor biológico	ML^{-3}
$X_{M,0}$	Concentração de sólidos minerais no afluente	ML^{-3}

X_{MeOH}	Concentração de hidróxidos metálicos	ML^{-3}
X_{MeP}	Concentração de fosfatos metálicos	ML^{-3}
$X_{MeP,ef}$	Concentração de fosfatos metálicos no efluente final	ML^{-3}
X_{ND}	Concentração de azoto na matéria orgânica particulada	ML^{-3}
X_P	Concentração de produtos particulados de decaimento	ML^{-3}
X_{PAO}	Concentração de microrganismos acumuladores de fósforo	ML^{-3}
$X_{PAO,ef}$	Concentração de microrganismos acumuladores de fósforo no efluente final	ML^{-3}
X_{PHA}	Concentração de poli-hidroxi-alcanoatos na biomassa	ML^{-3}
X_{PP}	Concentração de polifosfatos na biomassa	ML^{-3}
$X_{PP,ef}$	Concentração de polifosfatos na biomassa no efluente final	ML^{-3}
X_{rb}	Concentração média de lamas no reactor biológico	ML^{-3}
$X_{rb,P}$	Concentração média de lamas no reactor biológico, para o caudal de ponta	ML^{-3}
X_R	Concentração de lamas recirculadas	ML^{-3}
X_{Rmax}	Concentração máxima das lamas recirculadas	ML^{-3}
$X_{Rmax,P}$	Concentração máxima das lamas recirculadas, para caudal de ponta	ML^{-3}
X_S	Concentração de substrato lentamente biodegradável	ML^{-3}
$X_S(0)$	Concentração de substrato lentamente biodegradável	ML^{-3}
$X_{S,ef}$	Concentração de substrato lentamente biodegradável no efluente final	ML^{-3}
X_{SST}	Concentração de sólidos suspensos totais	ML^{-3}
$X_{SST,inicial}$	Concentração de sólidos suspensos totais no inicio de um ensaio	ML^{-3}
X_{STO}	Concentração de substrato armazenado intracelularmente	ML^{-3}
X_W	Concentração de sólidos suspensos totais nas lamas em excesso	ML^{-3}
y	Resposta observada num sistema	ML^{-3}
y	Coordenada vertical	L
y_{en}	coordenada da faixa de entrada no decantador	L
y_n	Valor da n-ésima observação num sistema uniresposta	ML^{-3}
y_{nm}	Valor da n-ésima observação da m-ésima variável observada, num sistema multiresposta	ML^{-3}
Y	Matriz das respostas observadas num sistema	ML^{-3}
Y	Coeficiente de crescimento	MM^{-1}
Y_A	Coeficiente de crescimento de biomassa autotrófica	$M_{CQO}(M_N)^{-1}$
Y_H	Coeficiente de crescimento de biomassa heterotrófica	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{H,O2}$	Coeficiente de crescimento de biomassa heterotrófica em meio aeróbio	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{H,NO}$	Coeficiente de crescimento de biomassa heterotrófica em meio anóxico	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_1 \ldots Y_m$	Coeficientes estequiométricos em termos de massa	M
Y_{net}	Coeficiente de crescimento efectivo (ASM3)	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{net,NO}$	Coeficiente de crescimento efectivo em ambiente anóxico (ASM3)	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{net,O2}$	Coeficiente de crescimento efectivo em ambiente aeróbio (ASM3)	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
Y_{obs}	Coeficiente de crescimento observado	MM^{-1}

Y_{PAO}	Coeficiente de crescimento da biomassa acumuladora de fosfatos	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
Y_{PHA}	Coeficiente de utilização de PHA para armazenamento de PP	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
Y_{PO4}	Coeficiente de utilização de PP (libertação de S_{PO4}) para armazenamento de PHA	$M_P(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{STO,O2}$	Coeficiente de armazenamento de X_{STO} em meio aeróbio	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
$Y_{STO,NO}$	Coeficiente de armazenamento de X_{STO} em meio anóxico	$M_{CQO}(M_{CQO})^{-1}$
z_n	Erro ou ruído na n-ésima observação num sistema uniresposta	ML^{-3}
z_{nm}	Erro ou ruído na n-ésima observação da m-ésima variável observada num sistema multiresposta	ML^{-3}
Z	Vector dos termos de erro	ML^{-3}
α	Factor de redução da temperatura (método do Simulated Annealing)	-
α_i	Parcela de caudal afluente ao reactor i	-
α_k	Factor de correcção da direcção de busca (p_k) na iteração k	-
β	Factor de controle do arrefecimento (método do Simulated Annealing)	-
γ	Factor de controle do arrefecimento (método do Simulated Annealing)	-
ΔX_{rb}	Variação da concentração de lamas no reactor biológico durante a ocorrência de um pico de caudal	ML^{-3}
η	Constante da expressão dos critérios de Wolfe	-
$\eta_{anoxico}$	Factor de redução da energia do metabolismo anóxico	-
η_{fe}	Factor de redução para a hidrólise anaeróbia	-
η_g	Factor de redução do crescimento de heterótrofos em meio anóxico	-
η_h	Factor de redução para a hidrólise anóxica	-
η_{NO}	Factor de redução anóxico	-
θ	Tempo de retenção hidráulico	T
θ	Coeficiente de temperatura	-
θ	parâmetro genérico do modelo de um sistema	variável
$\hat{\theta}$	Estimativa de mínimos quadrados dos parâmetros do modelo	variável
θ^*	Valor real dos parâmetros do modelo	variável
θ_B	Ponto de coordenadas médias do simplex (método de Nelder-Mead)	variável
θ_c	Coordenadas do simplex correspondentes ao ponto contraído (método de Nelder-Mead)	variável
θ_e	Coordenadas do simplex correspondentes ao ponto expandido (método de Nelder-Mead)	variável
θ_m	Coordenadas do simplex correspondentes ao mínimo da função objectivo (método de Nelder-Mead)	variável
θ_M	Coordenadas do simplex correspondentes ao máximo da função objectivo (método de Nelder-Mead)	variável

θ_r	Coordenadas do simplex correspondentes ao ponto reflectido (método de Nelder-Mead)	variável
Θ_i	Valores transformados dos parâmetros dos modelos biocinéticos para aplicação nos métodos de optimização sem restrições	variável
$\iota_{k,j}$	coeficiente da matriz de composição	MM^{-1}
μ	Taxa específica de crescimento	T^{-1}
μ_{max}	Taxa específica máxima de crescimento	T^{-1}
μ_A	Taxa específica máxima de crescimento para a biomassa autotrófica	T^{-1}
μ_H	Taxa específica máxima de crescimento para a biomassa heterotrófica	T^{-1}
μ_{PAO}	Taxa específica máxima de crescimento para os PAO	T^{-1}
$\nu_{i,j}$	Coeficiente estequiométrico do componente j no processo i	MM^{-1}
Π_{LP}	Limite inferior da potência específica de arejamento	WL^{-3}
Π_{LQ}	Limite inferior do caudal específico de arejamento	L^3T-1
Π_{NOX}	Energia específica de agitação nos reactores anóxicos	WL^{-3}
Π_{UP}	Limite superior da potência específica de arejamento	WL^{-3}
Π_{UQ}	Limite superior do caudal específico de arejamento	L^3T-1
ρ	Taxa de reacção generalizada	$ML^{-3}T^{-1}$
$\rho_{k,m}$	Taxa de reacção generalizada relativa ao processo k	$ML^{-3}T^{-1}$
$\rho_{k,m}$	Taxa de reacção generalizada relativa ao componente m no processo k	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{SA}	Taxa de utilização de S_A	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{SO}	Taxa de consumo de oxigénio	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{SN}	Taxa de reacção para o azoto orgânico solúvel	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{SNH}	Taxa de reacção para o azoto amoniacal	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_S	Taxa de reacção para o substrato	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{PO4}	Taxa de reacção para os fosfatos solúveis	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XB}	Taxa de reacção (crescimento/decaimento) para a biomassa	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XA}	Taxa de reacção (crescimento/decaimento) para a biomassa autotrófica	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XH}	Taxa de reacção (crescimento/decaimento) para a biomassa heterotrófica	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XN}	Taxa de reacção para o azoto orgânico particulado	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XP}	Taxa de produção de produtos de decaimento	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XPAO}	Taxa de crescimento dos PAO	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XPHA}	Taxa de reacção para o PHA	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XPP}	Taxa de reacção para os polifosfatos	$ML^{-3}T^{-1}$
ρ_{XS}	Taxa de reacção para o substrato particulado (hidrólise)	$ML^{-3}T^{-1}$
σ^2	Variância	variável
σ^2	Variância do tempo de residência	T

σ_τ^2	Variância do tempo adimensional de residência τ	-
τ	Tempo de residência adimensional	-
Φ	Factor de correcção no modelo de Hartel e Popel (1992)	-
Ω	Fracção do caudal de recirculação de lamas no modelo de Dupont e Dahl (1995)	-

ACRÓNIMOS

ASM1	- Activated Sludge Model N° 1
ASM2	- Activated Sludge Model N° 2
ASM3	- Activated Sludge Model N° 3
ASM2d	- Activated Sludge Model N° 2d
ATU	- Alil Tioureia
CKT	- Condições de Kuhn-Tucker
CQO	- Carência química de oxigénio
DE	- Determinação Experimental
DTR	- Distribuição de tempos de residência
G-N	- Método de Gauss-Newton
GRG	- Método do Gradiente Reduzido Generalizado
IG	- Interface gráfica
L-M	- Método de Levenberg-Marquardt
MAG	- Microrganismos acumuladores de glicogénio
MLSS	- Sólidos suspensos totais no licor misto
MLVSS	- Sólidos suspensos voláteis no licor misto
N-M	- Método de Nelder-Mead
PQS	- Programação Quadrática Sequencial
PAO	- Microrganismos acumuladores de fosfatos
Pe	- Numero de Peclet
PHA	- Poli-hidroxi-alcanoatos

PP	- Polifosfatos
PS	- Parâmetros de sedimentação
RNLM	- Regressão Não Linear Múltipla
SA	- Simulated Annealing
TRH	- Tempo de retenção hidráulica

1 INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento da utilização dos recursos hídricos tem vindo a suscitar uma preocupação crescente com a sua correcta gestão, em particular no que se refere ao tratamento dos efluentes urbanos e industriais, pelo impacto que estas descargas exercem sobre o sistema hídrico receptor.

Assim, até aproximadamente à década de 70, as exigências ao nível do tratamento de efluentes urbanos restringia-se à remoção da matéria orgânica carbonatada e dos sólidos em suspensão, por forma a limitar, fundamentalmente, os riscos para a saúde pública resultantes da contaminação das águas e/ou a destruição dos ecossistemas aquáticos. Este nível de tratamento recebeu a designação genérica de *tratamento secundário*.

Contudo, a experiência veio comprovar a insuficiência destes sistemas, quando a descarga final era efectuada em meios receptores mais sensíveis. Nessas situações, a presença de elevados níveis de azoto e fósforo no efluente final, não removíveis pelo sistema de tratamento secundário, conduziam ao aparecimento de diversos problemas:

- A promoção do crescimento de algas e a aceleração da eutrofização de lagos e albufeiras;
- Depleção dos níveis de oxigénio dissolvido causada pela oxidação do azoto amoniacal contido no efluente final;
- Envenenamento da ictiofauna e outras formas de vida aquática resultantes da presença de elevados níveis de amónia;
- Riscos para a saúde pública por possível contaminação das águas de abastecimento com elevados níveis de nitratos e nitritos.

Assim, a partir da década de 70, foi estabelecido um consenso generalizado relativamente à necessidade de se proceder à remoção de nutrientes (N e P), nos sistemas de tratamento de efluentes cuja descarga se efectuasse em zonas sensíveis. Este tratamento, por constituir um complemento aos sistemas de tratamento secundário, inclui-se no grupo de processos sob a designação genérica de *tratamentos terciários*.

A investigação no domínio da remoção de nutrientes permitiu o desenvolvimento de um conjunto de processos físico-químicos e biológicos, cuja aplicação prática tem vindo a ser testada nas últimas décadas.

Dessa experiência tem resultado uma tendência cada vez mais acentuada para a adopção de processos biológicos, dada a sua eficiência e a não utilização de produtos químicos, frequentemente dispendiosos e susceptíveis de provocar outros problemas ambientais.

Os sistemas de remoção biológica conjunta da matéria orgânica carbonatada e nutrientes constituem assim uma solução que tem vindo a obter a preferência generalizada.

Todavia, estes sistemas envolvem a utilização de reactores com compartimentos múltiplos e, eventualmente, recirculações múltiplas, onde se estabelecem diferentes ecossistemas microbianos e decorrem diversos processos biológicos em simultâneo, o que torna a sua concepção e exploração bastante mais complexa que o verificado nos sistemas de tratamento secundário.

Dada a sua complexidade, os sistemas de remoção biológica de nutrientes correspondem quase exclusivamente a soluções patenteadas, cuja concepção se baseou em estudos experimentais efectuados em instalações piloto e/ou sistemas reais. Não obstante a complexidade destes sistemas, o seu dimensionamento e exploração são suportados por critérios meramente empíricos e pela compreensão, ao nível conceptual, dos principais mecanismos intervenientes.

No entanto, esses critérios são insuficientes quando se pretende efectuar um dimensionamento e/ou uma exploração mais rigorosas ou optimizadas destes sistemas, tendo em atenção as características específicas da água residual a tratar e os níveis definidos para a qualidade do efluente final. De igual modo, dado o elevado número de processos a decorrer simultaneamente nesses sistemas, a compreensão e resolução de problemas operativos pode tornar-se bastante difícil de conseguir, com base na simples compreensão qualitativa dos principais mecanismos envolvidos.

De modo a permitir uma concepção e exploração mais rigorosas destes sistemas, nos últimos anos tem-se realizado um esforço considerável no sentido do desenvolvimento de modelos matemáticos que representem fielmente o comportamento dos sistemas de remoção biológica de nutrientes.

Como resultado deste esforço, foi proposto um primeiro modelo, designado "Activated Sludge Model nº1 – ASM1", aplicável à modelação de sistemas de biomassa suspensa para a remoção biológica da matéria carbonatada e azoto (Henze *et al.* 1987a).

Posteriormente, e com base na contínua investigação neste domínio, foi proposto um segundo modelo designado "Activated Sludge Model nº2 – ASM2", aplicável à modelação de sistemas de biomassa suspensa para a remoção biológica da matéria carbonatada, azoto e fósforo (Henze *et al.* 1995).

Os avanços contínuos no domínio da compreensão dos processos biológicos de remoção de nutrientes conduziu à apresentação de 2 novos modelos, o "Activated Sludge Model nº3 – ASM3", (Gujer *et al.* 1999) e "Activated Sludge Model nº2d – ASM2d", (Henze *et al.* 1999), que apresentam domínios de aplicação idênticos aos dos modelos ASM1 e ASM2, respectivamente.

Contudo, os modelos anteriores, dado constituírem abordagens recentes e inovadoras neste domínio, precisam de ver comprovada a sua capacidade como instrumento de dimensionamento e apoio à exploração de sistemas de remoção de nutrientes. Por outro lado, apesar de estes modelos serem do tipo mecanístico i.e., baseados na compreensão dos mecanismos dos processos biológicos, o estado actual de conhecimentos não evita que diversos aspectos da construção conceptual destes modelos seja baseada em abordagens empíricas.

Assim, o teste destes modelos na simulação de sistemas reais constitui uma actividade de fundamental importância para a comprovação da sua aplicabilidade prática. Desta actividade surgirão pistas para a evolução destes modelos e o seu estabelecimento definitivo como instrumentos de simulação e dimensionamento dos sistemas de remoção biológica de nutrientes.

Outro aspecto relevante no domínio da aplicação prática destes modelos é o da sua calibração. As relações que definem a estequiometria e a cinética dos diversos processos envolvidos nos sistemas de remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e nutrientes contêm um elevado número de parâmetros, não existindo presentemente uma metodologia definitivamente estabelecida para a sua avaliação. Assim, outro domínio de fundamental importância é o do desenvolvimento de procedimentos de calibração destes modelos.

Deste modo, os estudos desenvolvidos no âmbito da presente dissertação tiveram por objectivo:

- O desenvolvimento de algoritmos de simulação dinâmica de sistemas de remoção biológica conjunta da matéria orgânica e nutrientes, baseados nos modelos biocinéticos ASM1, ASM2, ASM3 e ASM2d;
- Definição de uma metodologia de calibração dos modelos biocinéticos e desenvolvimento de algoritmos de identificação dos parâmetros destes modelos;
- Calibração e validação da capacidade dos modelos para a simulação de sistemas reais de remoção biológica de nutrientes;
- Desenvolvimento de algoritmos de dimensionamento optimizado destes sistemas.

Porém, o desenvolvimento dos algoritmos de identificação de parâmetros e dimensionamento optimizado restringiram-se aos modelos ASM1 e ASM3. De igual modo, a calibração e validação restringiu-se ao modelo ASM3 dado que o trabalho experimental decorreu numa ETAR que efectuava a remoção da matéria carbonatada e azoto pelo que os modelos aplicáveis eram o ASM1 e ASM3. Optou-se por efectuar o estudo para o ASM3 por ser o modelo mais recente e relativamente ao qual a experiência de aplicação prática é mais reduzida.

Os estudos de calibração e validação do ASM3 foram efectuados na ETAR do Freixo. A escolha desta estação resultou de ser, à data da realização dos estudos, a única ETAR municipal do País a efectuar a remoção biológica conjunta da matéria orgânica carbonatada e do azoto, com dimensão significativa e onde se efectuava um controle contínuo e adequado das diversas operações de tratamento. Outro aspecto importante destes estudos prendeu-se com o facto de permitirem fornecer valores indicativos para os parâmetros e componentes do modelo para as características das águas residuais verificadas no nosso País, dado não haver nenhuma experiência conhecida nesse domínio.

A presente dissertação, além do presente Capítulo, é constituída por 4 Capítulos iniciais relativos a conceitos básicos dos modelos biocinéticos e da modelação matemática dos sistemas de biomassa suspensa:

- Capítulo 2 onde se definem conceitos fundamentais relativos aos processos biológicos desenvolvidos nos sistemas de remoção da matéria orgânica carbonatada do azoto e do fósforo;

- Capítulo 3 que aborda a caracterização da estequiometria e cinética desses processos biológicos;
- Capítulo 4 onde se definem diversos conceitos fundamentais relativos à modelação de sistemas de biomassa suspensa;
- Capítulo 5 onde se faz uma caracterização dos diferentes sistemas de biomassa suspensa, englobando a remoção simultânea da matéria orgânica carbonatada e nutrientes.

Segue-se o capítulo 6 onde é abordado o desenvolvimento dos algoritmos de simulação dinâmica para os sistemas de remoção biológica da matéria orgânica e do azoto e o Capítulo 7 relativo ao desenvolvimento dos algoritmos de simulação dinâmica para sistemas de remoção biológica da matéria orgânica, azoto e fósforo.

No Capítulo 8 é abordado o desenvolvimento da metodologia de calibração dos modelos biocinéticos e o desenvolvimento de algoritmos de identificação de parâmetros para os modelos ASM1 e ASM3.

No Capítulo 9 são discutidos os estudos de calibração e validação do modelo ASM3 na simulação do funcionamento da ETAR do Freixo.

No Capítulo 10 é abordado o desenvolvimento de algoritmos de dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária, para os sistemas de remoção biológica da matéria orgânica e azoto.

Finalmente, no Capítulo 11 apresentam-se as conclusões dos estudos efectuados, indicando-se ainda possíveis temas de interesse para investigação futura neste domínio.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

2.1 DEFINIÇÃO E FORMULAÇÃO DE CONCEITOS BÁSICOS

Para a caracterização dos processos biológicos desenvolvidos nos sistemas de tratamento de águas residuais utilizam-se, por vezes, designações diversas para descrever conceitos ou processos idênticos conduzindo, eventualmente, a equívocos e interpretações deficientes.

Essa situação resulta da inexistência de uma terminologia internacionalmente aceite e definitiva neste domínio.

Assim, nesta secção será definido um conjunto de conceitos básicos relativos aos processos biológicos de tratamento de efluentes, baseado fundamentalmente na terminologia adoptada nos relatórios da IWA (International Water Association) e que será a adoptada na presente dissertação.

SUBSTRATO:

O substrato constitui a fonte de energia utilizada pelos microrganismos para a satisfação do conjunto das suas funções vitais: crescimento, manutenção, reprodução.

Nos sistemas aquáticos existem 2 tipos distintos de substratos ou fontes de energia:

- *A luz.* A luz funciona como fonte de energia para os organismos que possuem capacidades fotossintéticas. Estes microrganismos recebem a designação de fototróficos ou fotossintéticos.

- *Os compostos químicos.* A maioria dos microrganismos presentes nos sistemas de tratamento de efluentes obtêm energia através de reacções de oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos. A estes microrganismos dá-se a designação de quimiótrofos ou quimiotróficos.

FONTE DE CARBONO:

Além de uma fonte de energia os microrganismos necessitam de uma fonte de carbono para a síntese do material celular. Esta pode ter duas origens distintas:

- o carbono orgânico i.e. o carbono integrado na estrutura molecular dos compostos orgânicos presentes na água residual a tratar.
- o carbono inorgânico i.e. o carbono associado a outros elementos, formando compostos inorgânicos como o dióxido de carbono, carbonatos e bicarbonatos.

Os microrganismos cuja fonte de carbono é constituída exclusivamente por compostos inorgânicos de carbono designam-se por autotróficos. Nos sistemas de tratamento de efluentes, os microrganismos autotróficos podem utilizar o carbono inorgânico sob a forma de dióxido de carbono, carbonatos ou bicarbonatos. Se estes microrganismos utilizam a luz como fonte de energia recebem a designação de foto-autotróficos. Se obtêm energia através da oxidação de compostos inorgânicos são denominados quimio-autotróficos. Nos sistemas de tratamento de efluentes e dentro deste grupo de processos, o mais importante é o da oxidação do azoto amoniacal (NH_4^+-N composto reduzido de N) em nitratos (NO_3^--N composto oxidado de N), no processo vulgarmente designado por nitrificação.

Por sua vez, os organismos que utilizam os compostos orgânicos como fonte de carbono designam-se por heterotróficos.

A maioria dos microrganismos existentes nos sistemas de biomassa suspensa utilizam o carbono orgânico simultaneamente como fonte de carbono para a síntese de material celular e como fonte de energia. Estes microrganismos designam-se por quimio-heterotróficos. Frequentemente e por facilidade de linguagem, são designados simplesmente por heterótrofos.

Do ponto de vista da sua origem, as fontes de substrato e carbono podem ser classificadas em duas categorias principais: fontes exógenas e fontes endógenas.

Em condições de abundância de substrato e carbono no meio de cultura, os microrganismos utilizam essas fontes externas para satisfação das suas necessidades metabólicas. Nessas condições o metabolismo diz-se exógeno.

Quando os níveis de substrato no reactor se esgotam, ou atingem valores muito reduzidos, os microrganismos não param a sua actividade mas passam de um metabolismo exógeno para um metabolismo endógeno, onde se passa a efectuar a metabolização de materiais acumulados intracelularmente. Quando esses materiais são totalmente esgotados desencadeia-se o processo de auto-oxidação do próprio protoplasma.

RECEPTOR DE ELECTRÕES – AMBIENTE DE CULTURA

Em termos simplificados, a energia potencial contida no substrato, é transformada numa forma utilizável pelos microrganismos, através de um conjunto de oxidações bioquímicas que envolvem a transferência de electrões do substrato (que é oxidado) para um composto receptor terminal de electrões (que é reduzido). A este processo metabólico de decomposição, que garante a produção da energia necessária a toda a actividade celular, dá-se a designação de catabolismo.

O elemento receptor terminal de electrões desempenha um papel fundamental neste mecanismo pois condiciona o tipo de reacções bioquímicas desenvolvidas i.e. o tipo de via catabólica utilizadâ: respiração ou fermentação. A via

catabólica da respiração ocorre na presença de oxigénio, nitratos ou nitritos. A via catabólica da fermentação ocorre, apenas, em condições anaeróbias i.e., na ausência total de oxigénio, nitratos e nitritos.

Assim, o elemento predominante no controle das condições ambientais num bioreactor é o tipo de receptor terminal de electrões presente. Desse ponto de vista, os ambientes de cultura classificam-se em aeróbios, anóxicos e anaeróbios.

Nos ambientes aeróbios, os electrões do substrato são transferidos para o oxigénio molecular dissolvido, o qual é reduzido e ligado numa molécula de água. Os principais processos biológicos desenvolvidos em ambiente aeróbio são:

- A oxidação dos compostos orgânicos por microrganismos heterotróficos
- A oxidação do azoto amoniacal em nitratos (nitrificação) por microrganismos autotróficos
- A síntese de polifosfatos armazenados intracelularmente por microrganismos heterotróficos acumuladores de fosfatos.

O oxigénio é o receptor que conduz a uma maior libertação de energia durante o processo de transferência de electrões entre o substrato e o receptor terminal, tendo como consequência que os processos de crescimento de biomassa em meio aeróbio são mais eficientes, resultando o consumo de substrato numa produção máxima de biomassa.

Nos ambientes anóxicos o receptor terminal de electrões é constituído por nitratos (NO_3^-, estado de oxidação 5) ou, menos frequentemente, os nitritos (NO_2^-, estado de oxidação 3). Aceitando 5 ou 3 electrões, os nitratos ou nitritos são reduzidos ao estado de oxidação zero i.e. azoto molecular (N_2). O principal processo biológico desenvolvido em ambiente anóxico é o da oxidação dos compostos orgânicos por microrganismos heterotróficos. Contudo, o crescimento de microrganismos heterotróficos acumuladores de fosfatos, em ambiente anóxico, a partir da utilização de compostos orgânicos armazenados intracelularmente, foi demonstrado recentemente em diversos estudos (Wanner *et al.* 1992, Jespersen e Henze 1993, Mino *et al.* 1995, Meinhold *et al.* 1999).

A energia produzida pelo mecanismo de respiração anóxica é inferior à produzida pelo mecanismo de respiração aeróbia, verificando-se, assim, um menor crescimento de biomassa por unidade de substrato utilizado.

O ambiente anaeróbio é caracterizado pela ausência total de oxigénio molecular, nitritos ou nitratos.

Neste ambiente, os microrganismos obtêm energia através de reacções bioquímicas de oxidação redução que envolvem a transferência de electrões do substrato orgânico para:

- Outros compostos orgânicos, no processo designado por fermentação
- O enxofre dos sulfatos. Neste processo, microrganismos heterotróficos efectuam a redução do enxofre dos sulfatos a enxofre elementar e sulfureto de hidrogénio.

Os principais processos desenvolvidos em ambiente anaeróbio nos sistemas de biomassa suspensa para a remoção de nutrientes são:

- A fermentação de compostos orgânicos facilmente hidrolisáveis com a formação de produtos de fermentação (acetato, etc.)
- O armazenamento intracelular de produtos de fermentação pelos microrganismos heterotróficos acumuladores de fósforo.

Em ambiente anaeróbio a eficiência do processo de crescimento é mínima, dada a reduzida quantidade de energia disponibilizada pelo sistema de transferência de electrões. Os processos anaeróbios conduzem assim a uma lenta degradação da matéria orgânica e a uma reduzida produção de biomassa.

TRANSFORMAÇÕES BIOLÓGICAS

As transformações biológicas podem agrupar-se em três categorias fundamentais:

- Processos de remoção da matéria orgânica solúvel
- Processos de estabilização da matéria orgânica particulada
- Processos de remoção da matéria inorgânica solúvel

A remoção da matéria orgânica solúvel é um processo realizado pelos microrganismos presentes no sistema, que envolve a assimilação da matéria orgânica solúvel e a sua utilização como substrato/fonte de carbono, para satisfação das necessidades energéticas associadas aos seus processos metabólicos de síntese de material celular e manutenção.

O processo conduz à incorporação de uma parte do carbono presente na matéria orgânica, no novo material celular sintetizado. A fracção restante de carbono é oxidada e transformada em dióxido de carbono. Resulta daí a designação de oxidação da matéria orgânica carbonatada, vulgarmente atribuída a este processo.

A estabilização da matéria orgânica particulada é outra das transformações biológicas fundamentais. No essencial, o processo de estabilização converte a matéria orgânica particulada em produtos finais estáveis, não susceptíveis de degradação biológica adicional.

Em termos gerais, a água residual afluente ao reactor biológico contém quantidades apreciáveis de matéria orgânica particulada, sob a forma de partículas coloidais, não susceptíveis de remoção por sedimentação. Estas partículas são rapidamente adsorvidas pelos flocos biológicos, onde são actuadas pelos microrganismos e convertidas em produtos finais estáveis (através da sua solubilização pelo processo de hidrólise e utilização dos produtos solúveis como substrato). Assim, a estabilização é um processo que ocorre simultaneamente com a oxidação da matéria orgânica carbonatada solúvel.

Contudo, a estabilização é um processo que se aplica fundamentalmente ao tratamento de lamas, onde a matéria orgânica presente se encontra principalmente sob a forma particulada.

As lamas, constituídas pela biomassa produzida no processo de remoção da matéria orgânica carbonatada solúvel, bem como da matéria orgânica particulada contida no afluente ao sistema são, após separação do efluente tratado, submetidas normalmente a um processo de estabilização biológica. Esta pode ocorrer em ambiente aeróbio ou anaeróbio e conduz à produção de CO_2, sólidos inorgânicos e sólidos orgânicos insolúveis, resistentes a posterior biodegradação, apresentando características semelhantes a húmus.

A remoção da matéria inorgânica solúvel diz respeito fundamentalmente à remoção do azoto e fósforo das águas residuais.

Nestes processos, grupos de microrganismos especializados utilizam estes compostos como fonte de energia, para satisfação das suas necessidades metabólicas.

A transformação do azoto orgânico numa forma inócua (azoto gás), envolve a intervenção de 2 grupos de microrganismos. Um primeiro grupo constituído por autótrofos, desenvolve-se em meio aeróbio e efectua a oxidação do azoto amoniacal em nitratos. O segundo grupo desenvolve-se em meio anóxico e faz a conversão dos nitratos em azoto gás, que é libertado para a atmosfera.

O processo biológico de remoção do fósforo é realizado por um grupo de microrganismos vulgarmente designado por microrganismos acumuladores de fósforo (PAO) ou fosfótrofos. Estes microrganismos possuem a capacidade, quando expostos alternadamente a ambientes aeróbios e anaeróbios, de armazenar fosfatos em quantidades superiores às suas necessidades metabólicas. Os fosfatos acumulados na biomassa são finalmente retirados do sistema através da extracção de lamas em excesso.

2.2 OS MICRORGANISMOS

A classificação dos organismos vivos é um domínio da biologia que mantém a sua actualidade, à medida que novas descobertas relativas à constituição e comportamento dos seres vivos são efectuadas, determinando alterações na estrutura dos sistemas de classificação existentes.

Os organismos são classificados através de uma série de categorias hierárquicas designadas por grupos taxonómicos, iniciando-se num nível básico, onde os organismos são organizados em função de características muito específicas e terminando num nível superior onde a classificação é baseada em características muito genéricas.

Actualmente, após os trabalhos de Carl Woese (Woese *et al.* 1990) sobre a constituição genética dos microrganismos, o nível hierárquico mais elevado na classificação taxonómica é constituído por 3 domínios: as Arqueobactérias (*Árquea*), as Eubactérias (*Bactérias*) e os Eucariotas (*Eucária*).

Os membros dos domínios árquea e bactéria são microscópicos e desprovidos de membrana nuclear, também designados por esse motivo por procariotas.

Os membros do grupo eucária possuem membrana nuclear e variam em dimensões desde o nível microscópico (e.g. protozoários) até ao nível macroscópico (e.g. animais).

A maioria dos processo biológicos desenvolvidos nos sistemas de tratamento de efluentes são realizados pelos membros dos domínios árquea e fundamentalmente bactéria.

No entanto, os organismos do domínio eucária desempenham igualmente um papel não desprezável nos sistemas de tratamento de águas residuais.

Nas secções que se seguem faz-se uma caracterização de cada um destes domínios de microrganismos.

BACTÉRIAS

As bactérias podem ser classificadas em diferentes grupos em função das características do seu processo metabólico.

Como todos os seres vivos, as bactérias obtêm a energia necessária ao seu metabolismo através de reacções bioquímicas de oxidação redução que envolvem a transferência de electrões de um elemento dador para um elemento receptor terminal de electrões.

Além de uma fonte de energia, as bactérias necessitam de uma fonte de carbono para satisfazer as suas necessidades metabólicas de síntese de material celular.

Conforme referido em 2.1, as bactérias podem ser classificadas em função da fonte de carbono e substrato em:

- Bactérias quimio-autotróficas, quando utilizam o carbono inorgânico como fonte de carbono e a oxidação de compostos inorgânicos como fonte de energia.
- Bactérias foto-autotróficas, quando utilizam o carbono inorgânico como fonte de carbono e a luz como fonte de energia (através da fotossíntese).
- Bactérias quimio-heterotróficas, quando utilizam o carbono orgânico como fonte de carbono e a oxidação de compostos orgânicos como fonte de energia.

As bactérias podem também ser classificadas em função do tipo de receptor terminal de electrões utilizado.

Assim, as bactérias que utilizam exclusivamente o oxigénio designam-se por aeróbias obrigatórias. O grupo de bactérias aeróbias obrigatórias mais frequente nos sistemas de tratamento de águas residuais é o das bactérias nitrificantes, que fazem a conversão do azoto amoniacal em nitratos, em meio aeróbio.

Na outra extremidade encontram-se as bactérias anaeróbias obrigatórias que apenas podem sobreviver em ambientes desprovidos de oxigénio molecular.

Entre estes 2 grupos extremos surgem as bactérias facultativas, que utilizam o oxigénio sempre que este se encontra disponível em quantidades suficientes, mas que podem passar a utilizar outro tipo de receptor de electrões, na ausência de oxigénio. Face a esta capacidade de adaptação, estes microrganismos tendem a ser predominantes nos sistemas de tratamento de águas residuais.

As bactérias facultativas podem apresentar metabolismos diversos. Certas bactérias facultativas são fermentativas i.e. utilizam compostos orgânicos como receptor terminal de electrões, na ausência de oxigénio, gerando como produtos finais, compostos orgânicos reduzidos. É o que ocorre e.g. nos reactores anaeróbios dos sistemas de remoção biológica do fósforo onde estes microrganismos produzem compostos fermentados rapidamente biodegradáveis, que funcionam, por sua vez, como substrato para os microrganismos responsáveis pela remoção do fósforo.

Outras bactérias facultativas possuem a capacidade de utilizar compostos inorgânicos como receptores alternativos de electrões. É o caso das bactérias heterotróficas desnitrificantes que promovem a desnitrificação em meio anóxico, utilizando os nitratos como receptor terminal de electrões, reduzindo os nitratos a azoto gasoso.

Contudo, o metabolismo mais frequente das bactérias facultativas nos sistemas de tratamento de águas residuais é o da oxidação da matéria orgânica em ambiente aeróbio.

Finalmente, efectua-se, por vezes, uma classificação das bactérias em função do tipo de operação específica que desenvolvem nos sistemas de tratamento de águas residuais.

Nesta perspectiva podem definir-se 3 grupos importantes: as bactérias nitrificantes, as bactérias desnitrificantes e as bactérias acumuladoras de fósforo.

As bactérias nitrificantes constituem um grupo de microrganismos especializados, formado por um número limitado de espécies de bactérias aeróbias autotróficas quimiosintéticas, que promovem a oxidação do azoto amoniacal a nitratos.

As bactérias desnitrificantes, por sua vez, são constituídas por um conjunto muito diversificado de microrganismos heterotróficos facultativos, que promovem a redução dos nitratos a azoto gasoso, em ambiente anóxico.

Finalmente, os microrganismos acumuladores de fósforo, são um grupo especializado de bactérias heterotróficas facultativas, que possuem a capacidade de acumular fosfatos acima das suas necessidades metabólicas, quando expostos ciclicamente a ambientes aeróbios e anaeróbios.

ÁRQUEA

Os microrganismos pertencentes a este domínio apresentam uma constituição genética distinta da encontrada nas bactérias e que os coloca nos primórdios da evolução biológica. De um modo geral apresentam uma grande tolerância a temperaturas elevadas (até 90 °C) e desenvolvem-se em ambientes anaeróbios, o que está em consonância com as condições que se julga terem existido nos primórdios da evolução biológica, onde a presença de oxigénio molecular seria muito reduzida, ou nula, até ao advento da fotossíntese, levada a cabo por formas de vida mais evoluídas (cianobactérias)

Nos sistemas de tratamento de águas residuais, as metanobactérias ou metanogéneos, são os microrganismos predominantes do domínio árquea e desempenham um papel fundamental nas operações anaeróbias, situando-se no final da cadeia de degradação da matéria orgânica, onde promovem a produção de metano.

As arqueobactérias produtoras de metano, são bactérias anaeróbias obrigatórias que utilizam o dióxido de carbono como receptor terminal de electrões, podendo usar como substrato um conjunto bastante limitado de compostos. Os substratos mais importantes são o hidrogénio e o ácido acético mas podem igualmente utilizar outros compostos de menor importância (metanol, etc.).

Dada a margem limitada de substratos que podem utilizar, estes microrganismos vivem em comunidades complexas, em simbiose com bactérias anaeróbias que decompõem os compostos orgânicos, formando ácido acético ou dióxido de carbono e hidrogénio, fornecendo assim o substrato necessário aos metanogéneos.

EUCÁRIA

O domínio dos eucária é constituído por 4 reinos: Protistas, Fungos, Plantas e Animais.

Nos sistemas de biomassa suspensa, apenas os Protistas e Fungos desempenham funções de alguma importância.

Os fungos podem competir com as bactérias na utilização da matéria orgânica solúvel. Contudo, nos sistemas de biomassa suspensa a funcionar em condições normais, as bactérias apresentam vantagens competitivas mantendo a população de fungos em níveis bastante reduzidos. No entanto, quando a concentração de oxigénio e nutrientes é reduzida, ou quando o pH do sistema é baixo, os fungos podem proliferar conduzindo a dificuldades na sedimentação das lamas, num fenómeno semelhante ao provocado pelas bactérias filamentosas.

Os protistas constituem um grupo de microrganismos que apresentam simultaneamente características semelhantes às plantas e animais.

À semelhança das plantas, algumas espécies de protistas podem sintetizar o seu próprio alimento através da fotossíntese. À semelhança dos animais, muitas espécies de protistas possuem meios de locomoção próprios. Contrariamente aos animais e plantas, os protistas não possuem células organizadas em tecidos celulares específicos.

Nos sistemas de biomassa suspensa para o tratamento de efluentes, a espécie dominante de protistas são os protozoários. Estes microrganismos alimentam-se de matéria orgânica coloidal e bactérias dispersas no meio, contribuindo para a diminuição da turvação no efluente final. Regra geral, esta é a principal acção atribuída aos protozoários nos sistemas de biomassa suspensa. Julga-se que os protozoários contribuem igualmente para o processo de biofloculação mas a sua acção é consideravelmente menos importante que a das bactérias formadoras de flocos. Alguns protozoários apresentam, ainda, a capacidade de utilizar directamente compostos orgânicos solúveis, contribuindo para a sua remoção. No entanto, a sua acção é muito reduzida devido à competição exercida pelas bactérias.

As outras espécies de protistas presentes nos sistemas de biomassa suspensa estão normalmente limitados aos rotíferos e nemátodes.

Apesar de estes microrganismos se alimentarem de partículas coloidais e outros protistas, a sua influência no comportamento dos sistemas de biomassa suspensa parece ser muito diminuta (contrariamente ao verificado nos sistemas de biomassa fixa).

2.3 OS ECOSSISTEMAS

Os ecossistemas desenvolvidos nos sistemas de tratamento de efluentes são o resultado da interacção de factores biológicos e ambientais, no universo limitado do reactor biológico.

Assim, apesar de cada reactor biológico constituir um ecossistema único, resultante da adaptação da biomassa às condições ambientais particulares prevalecentes, é possível definir o perfil geral das comunidades microbianas para os ambientes típicos encontrados nos sistemas de tratamento de efluentes.

Basicamente podem definir-se 2 ecossistemas típicos: os que se desenvolvem em condições aeróbias ou anóxicas e os que se desenvolvem em condições anaeróbias. Dado que nos primeiros a obtenção de energia é baseada no mecanismo de respiração enquanto nos segundos é baseada no mecanismo da fermentação, verificam-se grandes diferenças de constituição da população microbiana nas 2 situações.

Assim, a tipificação destas 2 situações permite caracterizar globalmente a estrutura dos ecossistemas encontrados nos sistemas de tratamento de águas residuais.

A análise apresentada nas secções que se seguem refere-se, apenas, aos sistemas de biomassa suspensa para a remoção da matéria orgânica carbonatada e nutrientes.

2.3.1 ECOSSISTEMAS AERÓBIOS E ANÓXICOS

A população microbiana presente nos ambientes aeróbios/anóxicos é constituída fundamentalmente por bactérias e organismos microscópicos do domínio Eucária (fungos e protistas), (Figura 2–1).

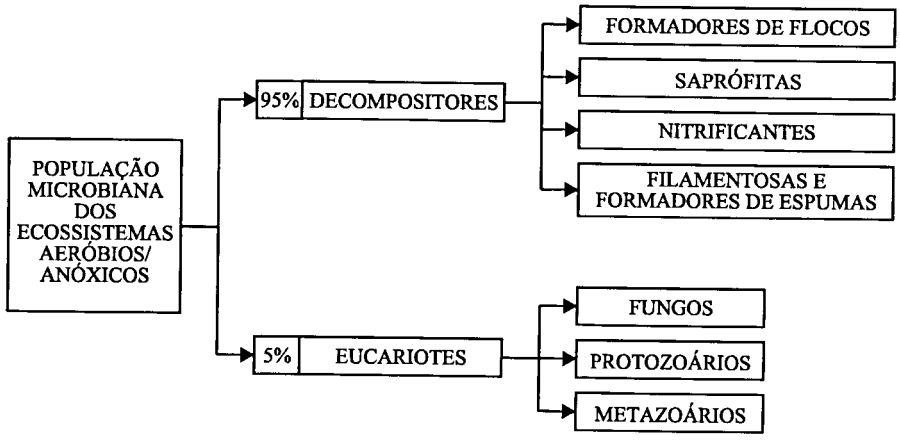


Figura 2–1 População microbiana nos ecossistemas aeróbios e anóxicos.

Do ponto de vista do seu posicionamento na cadeia trófica, estes microrganismos podem classificar-se em *decompositores* e *consumidores*. As bactérias constituem a fracção dominante do grupo dos *decompositores* e promovem a decomposição da matéria orgânica e inorgânica presente na água residual. Os *consumidores* são formados fundamentalmente por protozoários e metazoários microscópicos (microfauna do reino Eucária) e utilizam as bactérias e as partículas orgânicas coloidais como alimento.

O grupo dos decompositores inclui, ainda, fungos e alguns protozoários que apresentam a capacidade de assimilar substâncias orgânicas, mas cuja influência global no processo de decomposição dos compostos orgânicos é bastante reduzida.

Cerca de 95% da população microbiana das lamas activadas é formada por decompositores (Cloete e Muyima 1997).

O grupo dos decompositores é formado por uma população diversificada que exerce diferentes acções no ecossistema. De um modo geral podem definir-se 4 grupos distintos em função da sua acção específica no ecossistema: os microrganismos formadores de flocos, os saprófitas, os microrganismos nitrificantes e os microrganismos filamentosos e formadores de espumas (Figura 2–1). À excepção dos microrganismos nitrificantes, esta classificação é apenas funcional e não fisiológica, havendo microrganismos que podem pertencer simultaneamente a mais que um grupo, ou alterar a sua função no ecossistema, como resposta a alterações das condições ambientais.

Os microrganismos formadores de flocos são fundamentais ao bom funcionamento dos sistemas de biomassa suspensa ao garantirem a formação de flocos facilmente sedimentáveis, tornando possível a separação da biomassa do efluente tratado. Por outro lado, os flocos desempenham um papel fundamental na remoção da matéria coloidal em suspensão, que é rapidamente adsorvida e integrada na estrutura dos bioflocos.

A bactéria *zooglea ramigera* foi considerada inicialmente como a principal responsável pela biofloculação nos sistemas de biomassa suspensa. Contudo, sabe-se actualmente que diversas outras bactérias e inclusivamente fungos e protozoários, podem contribuir para a formação de flocos (Grady *et al.* 1999).

Os saprófitas formam o conjunto de microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica, sendo constituídos fundamentalmente por microrganismos heterotróficos facultativos. A diversidade destas comunidades bacteriológicas aumenta significativamente quando se passa dos sistemas aeróbios, concebidos para a remoção da matéria orgânica carbonatada, para os sistemas mais complexos, de remoção simultânea da matéria orgânica carbonatada e nutrientes, que incluem igualmente zonas anóxicas e anaeróbias.

A introdução de zonas anóxicas (i.e. desprovidas de oxigénio livre) proporciona as condições ambientais necessárias para o desenvolvimento de microrganismos desnitrificantes, quimio-heterótrofos facultativos que utilizam os nitratos (e nitritos) como receptores terminais de electrões. A presença de oxigénio é um factor determinante nestes ecossistemas dado que inibe o sistema enzimático necessário à desnitrificação.

A desnitrificação pode ser realizada por uma grande variedade de microrganismos. Pelo menos 40 espécies de microrganismos apresentam a capacidade de desnitrificar (Cloete e Muyima 1997), o que torna o estabelecimento do processo de desnitrificação relativamente simples de atingir.

Nos sistemas de lamas activadas, os microrganismos desnitrificantes típicos pertencem aos géneros *Achromobacter, Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Flavobacterium, Hyphomicrobium, Moraxella* e *Pseudomonas* (Painter 1970, Stensel e Barnard 1992).

Nos sistemas de remoção biológica do fósforo são proporcionadas condições de exposição cíclica dos microrganismos a ambientes aeróbios e anaeróbios, favorecendo o desenvolvimento do grupo especial de

microrganismos heterotróficos designados por acumuladores de fosfatos. Estes microrganismos apresentam a capacidade de desenvolver 2 metabolismos distintos, efectuando o armazenamento intracelular de compostos orgânicos em ambiente anaeróbio e utilizando-os, em ambiente aeróbio, no processo de crescimento e armazenamento intracelular de fosfatos (Figura 2–2), (ver 2.4.5).

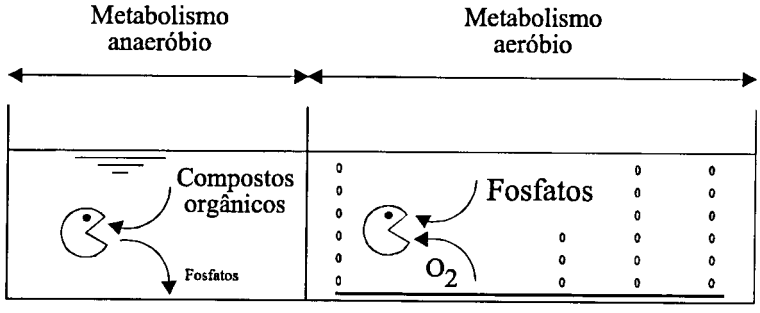


Figura 2–2 Ecossistema dos microrganismos acumuladores de fósforo.

Esta capacidade, atribuída geralmente aos microrganismos do género *Acinetobacter*, pode igualmente ser atribuída a outros géneros de microrganismos: *Aeromonas, Arthrobacter, Klebsiella, Moraxella* e *Pseudomonas* (Cloete e Muyima 1997).

Os microrganismos nitrificantes são autótrofos aeróbios obrigatórios que promovem a conversão do azoto amoniacal a nitratos. Este processo é realizado em 2 etapas. Na primeira etapa, microrganismos do género *Nitrosomonas* efectuam a oxidação da amónia a nitritos. Os nitritos assim formados são de seguida oxidados a nitratos por microrganismos do género *Nitrobacter* (Figura 2–3).

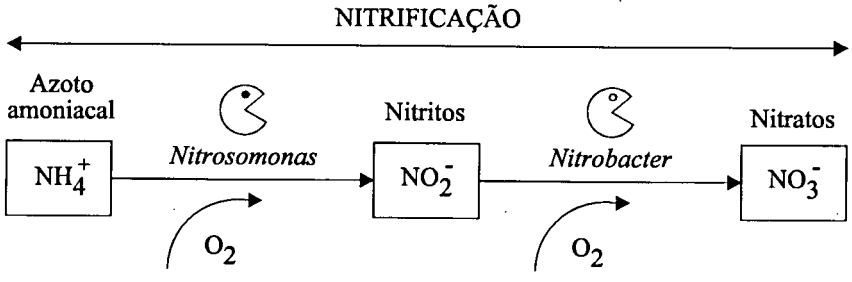


Figura 2–3 Processo de nitrificação desenvolvido nos ecossistemas com biomassa nitrificante.

Existem outras espécies de microrganismos autotróficos, capazes de realizar as 2 etapas anteriores: *Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosocystis,* para a oxidação da amónia e *Nitrospina, Nitrococcus*, para a oxidação final de nitritos a nitratos (Grady *et al.* 1999, Cloete e Muyima 1997). Contudo, nos sistemas de biomassa suspensa este processo é realizado fundamentalmente pelos géneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter.*

Verifica-se igualmente que certos microrganismos heterotróficos (*micromycetes*) apresentam a capacidade de nitrificar. No entanto, a actividade destes microrganismos nos sistemas de biomassa suspensa não é relevante (Cloete e Muyima 1997).

Os microrganismos nitrificantes apresentam uma taxa de crescimento bastante inferior à dos saprófitas. Por outro lado, a quantidade de biomassa autotrófica produzida por unidade de substrato utilizado é bastante inferior à verificada para a biomassa saprófita. Deste modo, a quantidade de biomassa autotrófica nos sistemas de lamas activadas com nitrificação é sempre bastante reduzida, apesar de a sua acção no sistema ser bastante significativa. Este é um factor determinante no estabelecimento de ecossistemas adequados ao desenvolvimento de biomassa nitrificante. A reduzida taxa de crescimento destes microrganismos exige que esses sistemas funcionem com idades de lamas relativamente elevadas, de modo a evitar a "lavagem" ("wash-out") dos microrganismos nitrificantes.

Os microrganismos filamentosos são bactérias heterotróficas que apresentam uma configuração semelhante a filamentos, resultando daí a sua denominação. Em condições normais de operação, estes microrganismos desenvolvem-se no interior dos flocos biológicos, formando uma rede de filamentos que confere consistência aos flocos e impedem a sua destruição sob as condições de turbulência normalmente encontradas nos reactores biológicos.

Na ausência destes microrganismos (i.e. quando o sistema possui apenas microrganismos formadores de flocos), os flocos biológicos são de dimensões reduzidas, de forma esférica e compactos (Jenkins *et al.* 1993), sendo mais susceptíveis à desagregação sob o efeito da turbulência existente no reactor biológico. Em sistemas com elevada idade de lamas, verifica-se por vezes esta situação, obtendo-se lamas com boas características de sedimentabilidade mas apresentando um efluente final com elevada turvação. Esta turvação é causada por pequenos agregados, libertados dos flocos biológicos sob acção da turbulência, por estes não possuírem, na sua constituição, uma percentagem adequada de microrganismos filamentosos que lhe confiram a resistência necessária.

Todavia, se a constituição dos flocos passa a ser dominada pelos microrganismos filamentosos as características de sedimentabilidade das lamas reduzem-se drasticamente. Nessas situações, os flocos reduzem o seu peso específico tornando-se difícil a sua remoção por sedimentação, conduzindo à situação vulgarmente designada por "bulking".

Durante muitos anos pensou-se que a bactéria *Sphaerotilus Natans* era o microrganismo responsável pelo fenómeno de "bulking". Após os trabalhos de Eikelboom (1975) foi reconhecido que diferentes géneros de microrganismos estavam associados ao fenómeno de "bulking" (Quadro 2-1) e foi identificado um conjunto de situações que favorece o aparecimento deste fenómeno (Quadro 2-2).

		Percentagem de sistemas com "bulking" ou espumas onde a espécie foi:	
		Dominante	Secundária
1	*Nocardia* spp	31	17
2	tipo 1701	29	24
3	tipo 021N	19	15
4	tipo 0041	16	47
5	*Thiothrix* spp	12	20
6	*Sphaerotilus natans*	12	19
7	*Microthrix parvicella*	10	3
8	tipo 0092	9	4
9	*Halsicomenobacter hydrossis*	9	45
10	tipo 0675	7	16
11	tipo 0803	6	9
12	*Nostocoida limicola* (tipo I, II, III)	6	18
13	tipo 1851	6	2
14	tipo 0961	4	6
15	tipo 0581	3	1
16	*Beggiatoa* spp	1	4
17	fungos	1	2
18	tipo 0914	1	1
-	outros	1	-

Quadro 2-1 Microrganismos filamentosos mais frequentes, em sistemas de lamas activadas com "Bulking" e "Espumas", em estações de tratamento nos Estados Unidos (adaptado de Jenkins *et al.* 1993).

Causa Provável de "Bulking"	Espécies filamentosas
Concentração reduzida de oxigénio	*H. hydrossis, M. parvicella, S. natans,* tipo 1701
Relação reduzida alimento/microrganismos	*M. parvicella,* tipos 0041, 0092, 0675, 1851
Reactores de mistura completa	*H. hydrossis, Nocardia* spp., *N. limicola, S. natans, Thiothrix* spp., tipos 021N, 1701, 1851
Água residual séptica	*Beggiatoa, Thiothrix* spp., tipos 021N, 0914
Deficiência de nutrientes	*S. natans, Thiothrix* spp., tipo 021N; possivelmente *H. hydrossis,* tipos 0041, 0675
pH baixo	fungos

Quadro 2-2 Condições favoráveis ao crescimento excessivo de bactérias filamentosas. (Adaptado de Jenkins *et al.* 1993).

Outro problema susceptível de ocorrer nos sistemas de biomassa suspensa é o do desenvolvimento excessivo de espumas à superfície dos reactores, associada à presença de microrganismos filamentosos. Esta situação é causada principalmente por bactérias do género *Nocardia spp.* e da espécie *Microthrix parvicella* (Jenkins *et al.* 1993).

Apesar de continuar a existir alguma controvérsia relativamente às condições que conduzem ao aparecimento deste fenómeno, o mecanismo normalmente aceite considera que as espécies envolvidas apresentam características hidrofóbicas pelo que, ao desenvolverem-se nos sistemas de lamas activadas, tornam os flocos igualmente hidrofóbicos. Estes flocos tendem a reter bolhas de ar, tornando-os menos densos que a água, pelo que, possuindo características hidrofóbicas, tendem a manter-se à superfície do reactor, acumulando-se sob a forma de espumas espessas, de cor acastanhada.

Relativamente aos microrganismos do domínio eucária, presentes nos ecossistemas de biomassa suspensa, eles pertencem fundamentalmente ao reino protista, sendo constituídos por protozoários e metazoários dos seguintes grupos (Cloete e Muyima 1997):

- Protozoários:
    - flagelados
    - rhizopodes
    - ciliados
- Metazoários:
    - nemátodos
    - rotíferos
    - microfauna superior

Estes microrganismos são considerados responsáveis por um conjunto de funções importantes nos sistemas de biomassa suspensa, nomeadamente (Sudo e Aiba 1984):

- Favorecimento do processo de biofloculação
- Remoção de bactérias ou agregados dispersos contribuindo para a clarificação do efluente final
- Aumento da relação alimento/microrganismos por redução do número de bactérias por predação
- Utilização directa de substrato participando directamente no processo de depuração das águas residuais.

2.3.2 ECOSSISTEMAS ANAERÓBIOS

Os microrganismos presentes nos sistemas anaeróbios são predominantemente procariotas dos domínios árquea e bactéria. Apesar de os fungos e protozoários se encontrarem igualmente presentes, a sua influência nos processos

anaeróbios é reduzida. Assim, os processos desenvolvidos em ambientes anaeróbios resultam basicamente da interacção entre microrganismos dos domínios bactéria e árquea.

A sequência de processos envolvidos na degradação da matéria orgânica em ambiente anaeróbio esquematiza-se na Figura 2–4.

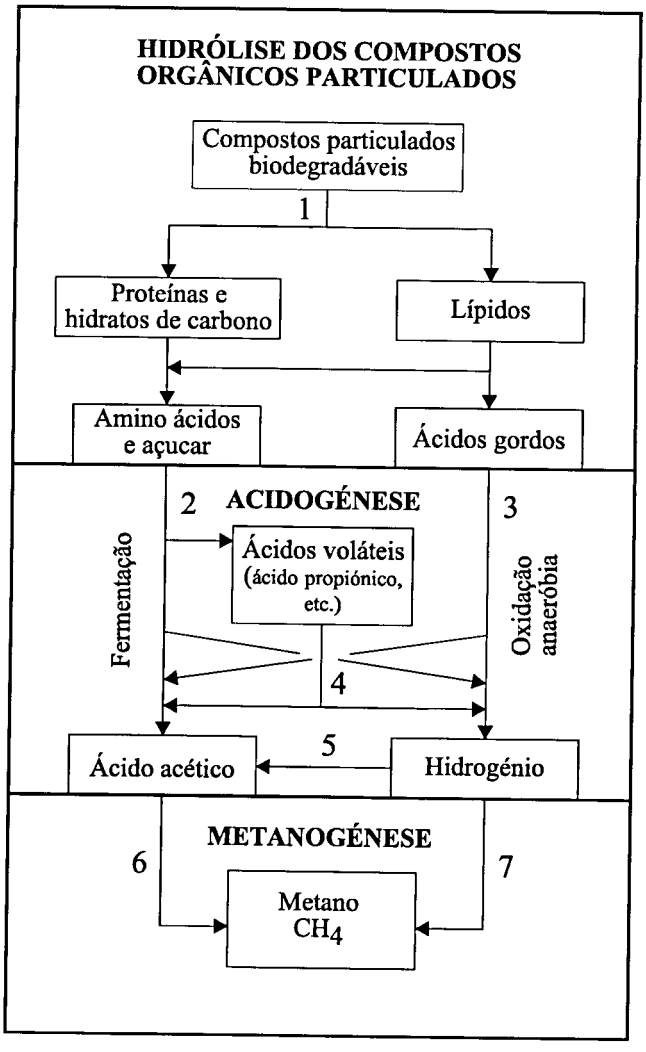


Figura 2–4 Esquema da sequência de processos de degradação da matéria orgânica em ambiente anaeróbio (adaptado de Grady *et al.* 1999).

A 1ª fase do processo consiste na hidrólise ou solubilização dos compostos orgânicos presentes sob a forma particulada e na redução da dimensão de moléculas orgânicas complexas, por forma a facilitar a sua passagem através da parede celular dos microrganismos, para posterior utilização.

Após a hidrólise da matéria orgânica particulada, segue-se a fase ácida ou de acidogénese, desenvolvida por membros do domínio bactéria. Os aminoácidos e açucares são, então, degradados por reacções de fermentação (reacção 2 na Figura 2–4), onde os compostos orgânicos funcionam simultaneamente como dadores e receptores de electrões.

Os principais produtos de reacção são compostos intermédios como o ácido propiónico, butírico e os percursores directos do metano: ácido acético e hidrogénio.

Contudo, a produção de hidrogénio por esta via é bastante inferior à obtida nas reacções de oxidação dos ácidos voláteis e ácidos gordos, em ácido acético (reacções 3 e 4 da Figura 2–4), num processos designado por oxidação anaeróbia.

Neste processo o hidrogénio funciona como receptor terminal de electrões, o que constitui um aspecto crucial na degradação dos compostos orgânicos por via anaeróbia. Na ausência da oxidação anaeróbia, as únicas reacções desenvolvidas na fase ácida seriam as de fermentação, onde os electrões libertados na oxidação de um composto orgânico (dador de electrões), são transferidos para outro composto orgânico (receptor de electrões), criando uma mistura de compostos orgânicos oxidados e reduzidos. Consequentemente, a fracção de matéria orgânica degradada seria bastante reduzida dado que os electrões inicialmente presentes na matéria orgânica oxidada, permaneceriam associados a compostos orgânicos.

Na via de oxidação anaeróbia, o produto final reduzido é o hidrogénio que, dado ser um gás inócuo, pode ser extraído do sistema quer por libertação para a atmosfera quer associado ao metano produzido na fase metanogénea.

Finalmente, se a formação de H_2 por via oxidativa não ocorresse, os produtos orgânicos reduzidos resultantes das reacções de fermentação, acumular-se-iam no sistema, dado não serem directamente assimiláveis pelos microrganismos da fase metanogénea.

Os produtos das reacções de acidogénese, ácido acético e hidrogénio, são finalmente utilizados como substrato pelas metanobactérias, conduzindo à formação do metano. Este gás, à excepção dos electrões incorporados durante o processo de síntese de tecido celular, contém os electrões inicialmente presentes na matéria orgânica degradada, pelo que a energia inicialmente presente nesses compostos, é quase totalmente recuperada no gás metano.

2.4 OS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Conforme referido em 2.1, o tratamento biológico de efluentes desenvolve-se com base num conjunto de processos bioquímicos desenvolvidos por microrganismos que actuam sobre os poluentes presentes na água residual, obtendo desse modo a energia necessária ao seus processos metabólicos.

Nesta secção faz-se uma análise qualitativa desses processos de modo a esclarecer os mecanismos básicos envolvidos na depuração biológica de efluentes.

No Capítulo 6 serão abordados os modelos matemáticos propostos para a caracterização quantitativa destes processos.

2.4.1 CRESCIMENTO DE BIOMASSA E UTILIZAÇÃO DE SUBSTRATO

Na sua essência, as operações de tratamento biológico consistem na remoção dos poluentes presentes na água residual, por microrganismos que os utilizam como alimento e transformam em mais biomassa, dióxido de carbono, água e outros produtos inócuos.

Os poluentes funcionam como substrato e/ou fonte de carbono necessários à síntese de material celular (crescimento de biomassa) e manutenção das actividades vitais dos microrganismos.

Existe pois uma relação íntima entre a utilização de substrato e o crescimento da biomassa.

O parâmetro que relaciona esses 2 processos designa-se por coeficiente de crescimento (Y) e representa a massa de microrganismos produzida, por unidade de massa de substrato utilizada, quando toda a energia é utilizada no crescimento:

$$Y = \frac{\Delta\, Massa\ de\ microrganismos\ produzida}{\Delta\, Massa\ de\ substrato\ utilizado} \qquad (2.1)$$

Dado que os 2 processos estão estequiometricamente relacionados pelo parâmetro Y, as respectivas taxas de reacção respeitam igualmente a mesma relação[1]. Assim, bastará quantificar um dos processos (crescimento de biomassa ou utilização de substrato) sendo o outro quantificado através do parâmetro Y.

Face à relevância dos processos de crescimento da biomassa e utilização de substrato, é importante analisar os aspectos que podem influenciar o seu desenvolvimento. Para isso é necessário introduzir alguns conceitos básicos do metabolismo da biomassa envolvida nos processos biológicos de tratamento de águas residuais.

[1] Admitindo um crescimento equilibrado da biomassa

O metabolismo celular é formado por um conjunto de reacções bioquímicas através das quais as células de um microrganismo convertem alimento em energia para manutenção da suas funções vitais (reacções catabólicas – de degradação) e síntese de novo material celular (reacções anabólicas – de construção).

No essencial, o processo de transformação de alimento em energia tem origem no processo de transferência de electrões de um elemento dador (substrato), que irão participar num conjunto complexo de reacções bioquímicas, terminando num elemento receptor de electrões (e.g. o oxigénio nos processos aeróbios e o NO_3 nos processos anóxicos) e na biomassa sintetizada. Neste processo é gerada a energia necessária para a manutenção e síntese de novo material celular.

Consequentemente, a energia disponível num substrato depende do seu estado de oxidação, que é indicativo dos electrões disponíveis para transferência à medida que o substrato é oxidado. Compostos altamente reduzidos contêm mais electrões e maior energia livre disponível que compostos altamente oxidados.

Por seu lado o tipo de receptor terminal de electrões determina igualmente a energia livre disponível, sendo máxima para o oxigénio e decrescendo progressivamente para o NO_3, NO_2 e os receptores utilizados nas operações anaeróbias.

Um conceito fundamental acerca dos mecanismos de degradação da matéria orgânica é que os electrões transferidos do alimento e que estabelecem a força motriz do metabolismo celular, terminam no elemento oxidante, no material celular formado e nos metabolitos intermédios excretados durante a fase anabólica. Se o composto for totalmente mineralizado, os metabolitos são praticamente inexistentes pelo que os electrões transferidos do elemento dador terão necessariamente de terminar na biomassa formada e no receptor terminal de electrões (Grady *et al.*1999).

Dado que a CQO é uma medida dos electrões disponíveis num composto, expresso em termos da quantidade de oxigénio necessário para os aceitar quando o composto é completamente oxidado em dióxido de carbono e água, pode concluir-se que a CQO do substrato será igual ao CQO da biomassa formada mais a CQO do receptor terminal de electrões.

Estes mecanismos permitem explicar alguns aspectos importantes nos processos de crescimento de biomassa e utilização de substrato que se passam a identificar.

- *O crescimento varia com a natureza do substrato.*
  Conforme referido anteriormente, se o estado de oxidação do substrato é elevado, os electrões disponíveis para transferência são em menor quantidade, a energia disponível para os processos metabólicos será reduzida e o crescimento será menor.

- *O crescimento varia com a natureza do receptor de electrões.*

  Quando o receptor de electrões é o oxigénio, a energia livre disponibilizada pelo sistema de transporte de electrões é máxima pelo que o coeficiente de crescimento é máximo.

  Quando o receptor de electrões é o NO_3 (ou NO_2) a energia livre disponibilizada pelo sistema de transporte de electrões é inferior à verificada quando o receptor terminal é o oxigénio. Consequentemente, o crescimento de microrganismos em ambiente anóxico é inferior ao verificado em ambiente aeróbio explicando o menor crescimento de microrganismos heterotróficos em condições anóxicas que em condições aeróbias. Em condições anaeróbias muitas bactérias geram energia através do processo de fosforilação ao nível do substrato i.e. o sistema de transferência de electrões processa-se entre compostos orgânicos estando a oxidação de um composto orgânico associada à redução de um outro composto orgânico (reacções de fermentação). As bactérias recebem uma quantidade de energia muito reduzida através deste mecanismo pelo que o crescimento verificado por unidade de substrato utilizado é muito reduzido.

- *O crescimento varia com as espécies de microrganismos presentes.*

  A eficiência de utilização do substrato para a satisfação das necessidades energéticas ao crescimento não é igual para todas as espécies. Estudos efectuados com 8 espécies de heterótrofos, utilizando glicose como substrato, em meio aeróbio, indicaram coeficientes de crescimento variando entre 0.43 e 0.59 mg CQO de biomassa por mg CQO de substrato. Isso resulta do facto de a energia disponibilizada por cada electrão transferido para o receptor terminal de electrões depender também da natureza e disposição espacial da cadeia de transporte de electrões no interior da célula, o qual varia com a espécie de microrganismo particular envolvido. Contudo, dado que a composição da biomassa nos sistemas de tratamento de efluentes é uma mistura de diferentes espécies, a influência deste factor tende a ser reduzida.

- *O crescimento varia com a fonte de carbono utilizada.*

  O carbono a integrar no material celular não pode estar num estado de oxidação superior ao do carbono existente no microrganismo e que é sensivelmente igual ao do carbono presente nos hidratos de carbono. Se a fonte de carbono utilizada apresenta um estado de oxidação superior será necessário despender energia para a reduzir a um estado de oxidação adequado. Pelo contrário, se a fonte de carbono se apresentar num estado de oxidação inferior, ele será oxidado durante o processo de oxidação do substrato sem consumo adicional de energia. Assim, uma fonte de carbono num estado de oxidação superior ao do carbono nos hidratos de carbono exigirá mais energia para a sua conversão em biomassa. Este mecanismo explica a baixa eficiência de crescimento dos microrganismos autotróficos, que utilizam o CO_2 como fonte de carbono. Neste composto o carbono encontra-se no seu estado de oxidação mais elevado (+4) exigindo o dispêndio de energia para a sua redução ao estado de oxidação do carbono na biomassa. Daí resulta que a energia disponível para a síntese de material celular por unidade de electrões disponíveis no substrato, é bastante reduzida para estes microrganismos.

Outros factores que podem influenciar *Y* são a temperatura e o pH do meio. Apesar de a sua acção ainda não ser perfeitamente clara, admite-se que o crescimento é máximo para valores de pH da ordem de 7, dado que este é o valor de pH ideal para diversas funções fisiológicas.

A temperatura exerce uma influência reconhecida no coeficiente de crescimento. Contudo a sua acção varia em função da espécie de microrganismo, não sendo possível estabelecer relações quantitativas para os sistemas de biomassa suspensa contendo culturas diversificadas de microrganismos. Regra geral, o valor do coeficiente de crescimento é considerado constante, dentro da gama de temperaturas verificadas nos sistemas de tratamento de águas residuais predominantemente domésticas.

Outro factor condicionante do crescimento dos microrganismos é a concentração de nutrientes no meio de cultura. A síntese de novo material celular implica a incorporação de pequenas quantidades de nutrientes, em particular azoto e fósforo, no novo tecido celular sintetizado. Outros nutrientes, de menor importância, incluem os elementos S, K, Mg, Ca, Fe, Na, Cl e, ainda, outros elementos metálicos de importância marginal como o Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu, Ni, V e W (Metcalf e Eddy 1991)

Assim, a insuficiência de um ou vários destes componentes no meio de cultura, conduz naturalmente a limitações no processo de crescimento da biomassa.

Contudo, nos sistemas de tratamento de águas residuais domésticas, as concentrações de nutrientes superam normalmente (e em larga medida), as necessidades dos microrganismos para efeitos de síntese de novo material celular. O mesmo não se verifica, frequentemente, nos sistemas de tratamento de efluentes industriais, onde os reduzidos teores de um ou vários nutrientes, constituem factores limitantes do crescimento dos microrganismos.

As necessidades de nutrientes podem ser quantificadas a partir da definição aproximada da composição química dos microrganismos, baseada nos teores médios de nutrientes encontrados na biomassa. No Quadro 2-3 apresentam-se valores médios da composição química da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio (Henze *et al.* 1996).

Elemento		g/Kg SSV	g/Kg CQO
CARBONO	C	400-600	300-400
AZOTO	N	80-120	55-85
FÓSFORO	P	10-25	7-18
ENXOFRE	S	5-15	4-11
FERRO	F	5-15	4-11

Quadro 2-3 Composição típica da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio.

O coeficiente de crescimento é normalmente expresso em unidades de CQO i.e. o CQO da biomassa produzida por unidade de CQO de substrato utilizado (quando toda a energia disponível é utilizada para síntese).

Estas unidades são particularmente adequadas na modelação dos processos biológicos dado que tanto a matéria orgânica como o oxigénio podem ser expressos em termos de CQO (negativo no caso do oxigénio).

No entanto, podem adoptar-se outras unidades. Se o dador de electrões for o amónio (NH_4), como sucede no processo de nitrificação, é comum exprimir Y em g CQO de biomassa por g N oxidado.

De acordo com o exposto anteriormente conclui-se que Y deverá apresentar uma margem de variação significativa em função das características do substrato e das condições ambientais no bioreactor. Os resultados de diversos estudos forneceram para Y uma variação entre 0.45-0.72 mgCQO/mgCQO, para a utilização de hidratos de carbono em meio aeróbio (Grady *et al.* 1999).

Para a biomassa autotrófica, reportam-se valores do coeficiente de crescimento variando entre 0.06 e 0.35 mg CQO/ mgN oxidado (Grady *et al.* 1999).

Apesar dos valores indicativos fornecidos na bibliografia permitirem estabelecer uma ordem de grandeza para o valor de Y, só uma determinação experimental permite caracterizar convenientemente o seu valor para um dado substrato e condições ambientais verificadas num dado sistema de tratamento de efluentes.

2.4.2 MANUTENÇÃO, METABOLISMO ENDÓGENO, DECAIMENTO LISE E MORTE.

Na secção anterior definiu-se o coeficiente de crescimento como a relação entre a biomassa produzida por unidade de substrato consumido, quando toda a energia despendida no processo metabólico era conduzida para a síntese de material celular.

Contudo, os microrganismos necessitam de energia para o desenvolvimento de outras actividades vitais como a reconstituição dos componentes celulares, mobilidade, etc.

A esse conjunto de processos dá-se a designação genérica de manutenção e a energia metabólica por eles despendida designa-se por energia de manutenção.

Assim, da energia total disponibilizada pelo substrato, uma parte será utilizada para manutenção e a restante para a síntese de novo material celular.

Em condições de fornecimento abundante de substrato a energia disponível será suficiente para garantir o funcionamento dos 2 processos metabólicos, garantindo um crescimento acentuado da biomassa.

Quando se estabelece uma redução no fornecimento de substrato, verifica-se uma diminuição da energia disponível para os processos metabólicos que irá afectar o processo de síntese e provocar uma redução do crescimento da biomassa. Continuando a reduzir a fonte de substrato atingir-se-á um ponto em que a energia disponível será igual às necessidades de energia para manutenção, observando-se então um crescimento nulo. Quando o substrato é insuficiente para satisfazer as necessidades de manutenção o défice de energia estabelecido será preenchido pela utilização de fontes de energia disponíveis no interior da célula i.e. por auto-oxidação ou metabolismo endógeno. Nesta situação observa-se uma redução na biomassa presente no bioreactor. Eliminando totalmente a fonte de substrato a energia de manutenção continuará a ser assegurada através do metabolismo endógeno até à exaustão das fontes internas de energia. Nesse ponto os microrganismos morrem ou entram num estado de dormência.

Devido à necessidade de despender energia de manutenção, o crescimento de biomassa observado por unidade de substrato utilizado (Y_{obs}) é sempre inferior a Y.

Outras causas contribuem para a diferença entre os valores Y e Y_{obs}. Designadamente, os fenómenos de lise[2], morte e predação.

Contudo, do ponto de vista prático não interessa quantificar separadamente cada um desses processo que conduzem à redução do coeficiente de crescimento, sendo suficiente considerar o seu efeito conjunto. A esse efeito conjunto convencionou-se atribuir a designação de decaimento.

Nos processos de lise e morte a parede celular é destruída originando a libertação dos materiais celulares para o meio de cultura. Apesar de existirem evidências da existência de uma componente solúvel, dificilmente biodegradável, nos materiais libertados por lise e morte, a prática actual de modelação deste fenómeno consiste em considerar esses materiais como exclusivamente particulados (não assimiláveis directamente pelos microrganismos).

Quanto ao modo como esses materiais são actuados no sistema existem actualmente 2 modelos distintos.

No modelo vulgarmente designado por "tradicional", considera-se que os produtos particulados libertados pelo processo de lise e morte são biologicamente inertes e não susceptíveis de degradação adicional.

No modelo vulgarmente designado por "lise/regeneração", considera-se que uma fracção dos produtos de decaimento é biodegradável e é transformada em substrato solúvel através de um processo de hidrólise, realizado por enzimas extracelulares. Esse substrato solúvel é, então, utilizado pela biomassa activa para satisfação das suas necessidades metabólicas de manutenção e crescimento. Contudo, uma fracção dos materiais libertados por lise e morte têm uma degradação tão lenta que podem considerar-se, em termos práticos, não biodegradáveis. A sua acumulação no sistema dá origem a um componente designado por *produtos de decaimento*.

---

[2] Lise é um mecanismo de rotura da parede celular causando a desagregação da célula

Em qualquer dos modelos, estes produtos de decaimento, não sendo na prática diferenciáveis da biomassa presente no reactor, constituem contudo uma parcela inactiva dessa biomassa.

Em resumo, os processos englobados na designação de decaimento conduzem a 2 resultados importantes:

- O coeficiente de crescimento observado (Y_{obs}) é inferior ao coeficiente de crescimento efectivo (Y).
- Parte da biomassa presente num reactor é inactiva, sendo constituída por produtos de decaimento dificilmente biodegradáveis.

2.4.3 HIDRÓLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA

As bactérias não possuem a capacidade de assimilarem directamente os compostos orgânicos particulados. Para permitir a sua absorção pelos microrganismos a matéria orgânica particulada tem de ser previamente solubilizada através do processo designado por hidrólise (Figura 2–5).

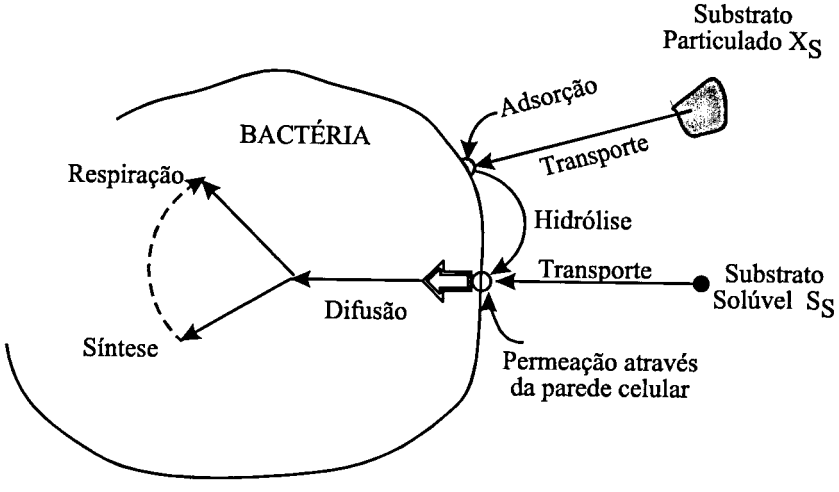


Figura 2–5 Esquema conceptual da nutrição bacteriana.

Este processo é realizado por enzimas que actuam sobre os compostos orgânicos particulados de elevado peso molecular, quebrando as suas cadeias moleculares e produzindo compostos solúveis que podem ser absorvidos através das membranas celulares.

A hidrólise constitui assim um processo fundamental no tratamento das águas residuais actuando sobre a componente particulada da matéria orgânica afluente e nos produtos de decaimento da biomassa que, de outro modo, se acumulariam no sistema diminuindo a fracção activa da biomassa.

2.4.4 AMONIFICAÇÃO

A amonificação é o processo de transformação do azoto orgânico solúvel em azoto amoniacal (NH_4).

Desenvolve-se simultaneamente com o processo de degradação da matéria orgânica solúvel através da produção de grupos amino e a sua excreção do interior da célula sob a forma de amónio.

O azoto presente na matéria orgânica particulada não pode ser actuado directamente pelos microrganismos, devendo ser previamente solubilizado através do processo de hidrólise após o que passará a ser actuado pelo processo de amonificação.

A amonificação constitui o primeiro passo no ciclo de degradação dos compostos azotados presentes nas águas residuais, sendo seguido pelos processos de nitrificação e desnitrificação (Figura 2–6).

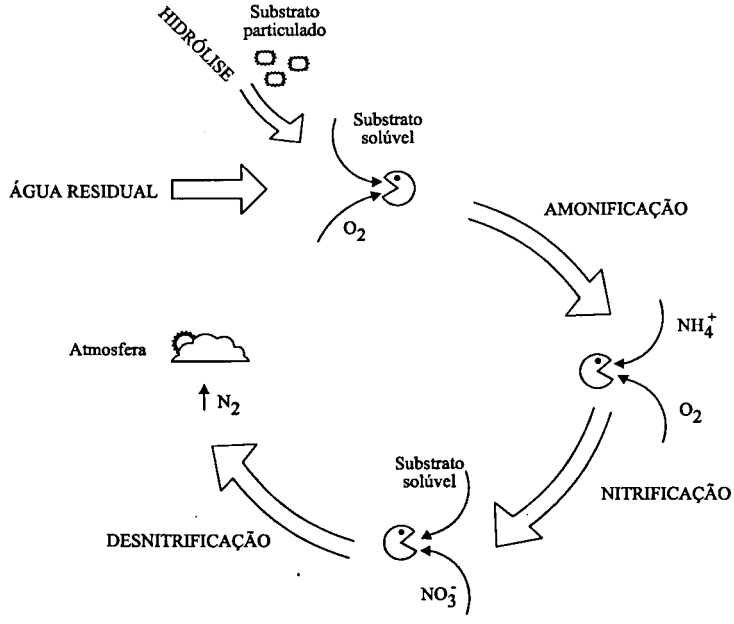


Figura 2–6 Ciclo de degradação dos compostos azotados nos sistemas de tratamento de efluentes.

2.4.5 REMOÇÃO DO FÓSFORO

A remoção biológica do fósforo é um processo desenvolvido para os sistemas de lamas activadas, no qual são criadas condições favoráveis ao enriquecimento da biomassa em microrganismos acumuladores de fósforo (PAO – Phosphate Accumulating Organisms), através da exposição alternada da biomassa a condições anaeróbias e aeróbias.

Nestas condições os PAO possuem a capacidade de efectuar a acumulação intracelular de fósforo, sob forma de polifosfatos, em quantidades superiores às suas necessidades metabólicas. O fósforo assim armazenado é posteriormente extraído do sistema através das lamas em excesso.

Actualmente existem 2 modelos conceptuais para explicar o processo de acumulação do fósforo pelos PAO. Um dos modelos foi desenvolvido de forma independente por Comeau *et al.* (1986) e Wentzel *et al.*(1986) e o outro por Mino *et al.*(1995).

A diferença entre os modelos resulta da diversidade metabólica dos PAO. Dado que ainda não foi possível estabelecer qual dos modelos apresenta maior aplicabilidade prática, faz-se seguidamente uma caracterização de ambos.

MODELO DE COMEAU-WENTZEL

Sem entrar numa análise detalhada dos respectivos percursos metabólicos, os mecanismos propostos para a remoção do fósforo podem resumir-se do seguinte modo:

- No reactor anaeróbio os PAO utilizam os produtos de fermentação produzidos pela biomassa heterotrófica, bem como os produtos de fermentação afluentes na água residual a tratar (resultantes das reacções de fermentação na rede de drenagem) e armazenam-nos sob a forma de poli-hidroxi-alcanoatos (PHA) e outros polímeros ricos em carbono. A energia necessária para o desenvolvimento destas reacções metabólicas bem como para a satisfação das necessidades energéticas de manutenção é obtida através da utilização de polifosfatos armazenados intracelularmente. Neste processo os polifosfatos são transformados em fosfatos e libertados para o meio de cultura, provocando o aumento da concentração de fosfatos no reactor (Figura 2–7).
- Ao entrar no reactor aeróbio os PAO passam a desenvolver um metabolismo aeróbio, utilizando as reservas de PHA como fonte de carbono e energia. Neste processo sintetizam mais biomassa e efectuam a remoção dos fosfatos em solução, convertendo-os de novo em polifosfatos, que armazenam intracelularmente.

Dado que o metabolismo aeróbio disponibiliza grandes quantidades de energia, os microrganismos são capazes de remover uma quantidade de fosfatos superior à libertada na zona anaeróbia, removendo assim os fosfatos afluentes na água residual.

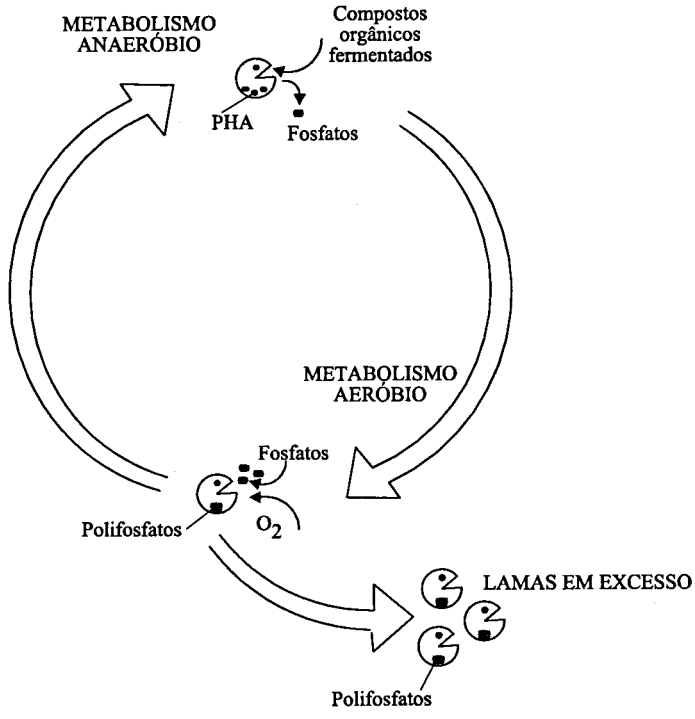


Figura 2–7 Modelo de Comeau-Wentzel para o metabolismo dos PAO.

A existência do reactor anaeróbio é fundamental para o desenvolvimento dos PAO dado que lhes confere condições para competir com as restantes espécies de microrganismos. Na zona anaeróbia os PAO conseguem obter vantagem em relação aos restantes microrganismos heterotróficos, dado obterem mais energia através da utilização dos polifosfatos armazenados intracelularmente. Desse modo os PAO conseguem armazenar o substrato (PHA) que irão consumir na zona aeróbia, sem necessidade de entrar em competição com os restantes microrganismos presentes no reactor aeróbio.

MODELO DE MINO

Este modelo difere do anterior por considerar que a energia necessária ao armazenamento de substrato e manutenção, na fase anaeróbia, provém não só da hidrólise dos polifosfatos mas também da utilização de glicogénio, armazenados intracelularmente (Figura 2–8).

Na fase aeróbia o PHA é utilizado par a síntese de biomassa, manutenção e armazenamento intracelular de polifosfatos e glicogénio.

A inclusão do glicogénio no modelo metabólico dos microrganismos acumuladores de fósforo, além de poder ser observada experimentalmente, tem o mérito de permitir explicar o desenvolvimento de um género de

microrganismos designado por armazenadores de glicogénio (MAG), que é responsável pela deterioração na eficiência de alguns sistemas de remoção biológicas do fósforo.

De acordo com o mecanismo proposto para o processo, os MAG não têm a capacidade de armazenar polifosfatos pelo que não contribuem para a remoção de fósforo do sistema. Contudo utilizam o glicogénio que armazenam intracelularmente na fase aeróbia, como fonte de energia para a síntese de PHA na fase anaeróbia, entrando assim em competição com os PAO.

Deste modo se a população de MAG se tornar dominante, a capacidade de remoção de fósforo do sistema ficará significativamente afectada.

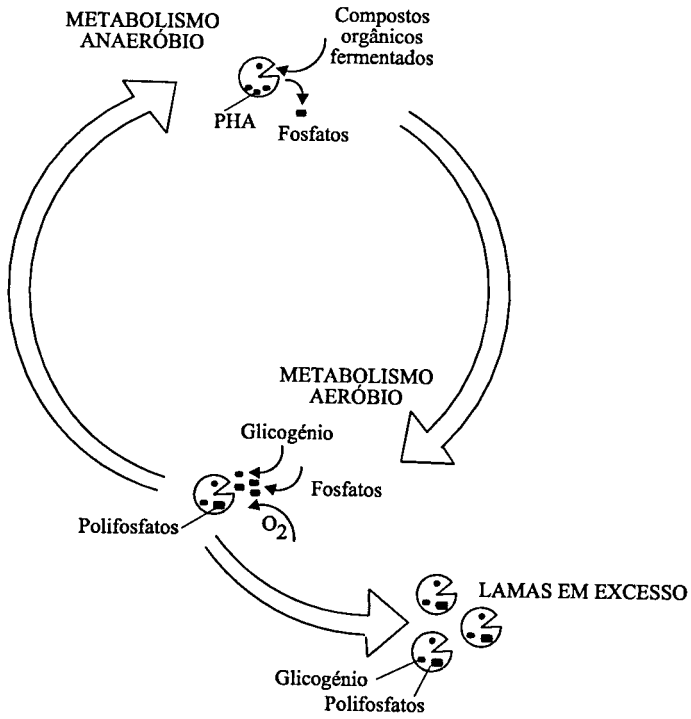


Figura 2–8 Modelo de Mino para o metabolismo dos PAO.

Os 2 modelos anteriores não incluem a possibilidade de os PAO desnitrificarem. Contudo, existem evidências suficientes de que uma parte dos PAO apresenta essa capacidade (Henze *et al.* 1995). Esse aspecto será abordado no Capítulo 7.

3 ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS

A estequiometria estuda as proporções entre as quantidades de reagentes e produtos de reacção envolvidos nas reacções químicas ou bioquímicas.

A cinética estabelece a velocidade de combinação dos compostos envolvidos nas reacções químicas ou bioquímica i.e. a taxa de reacção do processo.

Assim, nos processos de tratamento de efluentes, as relações estequiométricas permitem definir as proporções de combinação dos vários reagentes (substrato, oxigénio, nutrientes) e as quantidades de produtos de reacção formados (biomassa, compostos inorgânicos, etc.).

Por seu lado, a cinética desses processos define as respectivas taxas de consumo dos reagentes e de produção dos produtos de reacção.

Em seguida faz-se uma abordagem da estequiometria e cinética dos processos biológicos envolvidos no tratamento de efluentes com o objectivo de estabelecer as relações que permitem quantificar as transformações bioquímicas verificadas nesses sistemas.

3.1 ESTEQUIOMETRIA DAS REACÇÕES BIOQUÍMICAS

3.1.1 UNIDADES DE MEDIDA

As equações estequiométricas são normalmente apresentadas em termos molares. Contudo, dado que a avaliação das concentrações dos diversos compostos é efectuada com base em equações de balanço mássico, é mais interessante do ponto de vista prático estabelecer as equações estequiométricas em termos de unidades de massa.

Referiu-se anteriormente que o processo de crescimento de biomassa se desenvolve à custa da energia produzida pela transferência de electrões de um elemento dador (matéria orgânica ou inorgânica), para um elemento receptor terminal (oxigénio, NO_3, NO_2, compostos orgânicos). Nesse processo os electrões presentes no elemento dador terminam necessariamente na nova biomassa formada ou no receptor terminal de electrões.

Deste modo é igualmente interessante estabelecer as relações estequiométricas destes processos com base em equivalentes de electrões transferidos entre os diversos elementos oxidados e reduzidos numa operação bioquímica.

Dada a variabilidade e incerteza relativamente à composição dos compostos orgânicos presentes nos sistemas de tratamento de águas residuais, as relações estequiométricas das reacções de degradação destes compostos não podem normalmente ser estabelecidas em termos molares ou mássicos.

No entanto a CQO é uma medida dos electrões disponíveis num composto orgânico (expresso em termos da quantidade de oxigénio necessária para os aceitar quando o composto é totalmente oxidado em CO_2 e água) e é uma medida relativamente simples de obter.

Assim, pode obter-se o mesmo resultado estabelecendo a equação estequiométrica em termos de CQO, envolvendo apenas os compostos que sofrem alterações no seu estado de oxidação (i.e. envolvidos na cadeia de transferência de electrões).

A CQO permite pois estabelecer uma relação entre as quantidades de substrato, biomassa e oxidante envolvidas num processo de oxidação da matéria orgânica. Simultaneamente a sua determinação é relativamente simples.

Por estes motivos adopta-se a CQO para o estabelecimento das equações de balanço mássico dos componentes orgânicos.

Para a utilização de substratos simples, de composição química conhecida ou quando estão envolvidos apenas componentes inorgânicos, é possível estabelecer as equações estequiométricas em termos molares ou mássicos.

A conversão de unidades molares em unidades de massa obtém-se por simples multiplicação dos coeficientes estequiométricos (expressos em termos molares) pelo peso molecular dos respectivos componentes.

A forma geral de uma equação estequiométrica estabelecida em termos molares pode escrever-se sob a formulação genérica:

$$X_1C_1 + X_2C_2 + \mathrm{L} + X_nC_n \rightarrow X_{n+1}C_{n+1} + \mathrm{L} + X_mC_m \qquad (3.1)$$

sendo

$C_1 \mathrm{L}\ C_n, C_{n+1} \mathrm{L}\ C_m$ os reagentes ($1 \mathrm{L}\ n$) e produtos de reacção ($n+1 \mathrm{L}\ m$)

$X_1 \mathrm{L}\ X_n, X_{n+1} \mathrm{L}\ X_m$ os respectivos coeficientes estequiométricos.

Os coeficientes estequiométricos em termos de massa relacionam-se com os coeficientes estequiométricos em termos molares pela expressão:

$$Y_i = X_i PM_i \tag{3.2}$$

com PM_i = Peso molecular do composto i.

Assim, a equação genérica em termos mássicos escreve-se:

$$Y_1 C_1 + Y_2 C_2 + \mathrm{L} + Y_n C_n \rightarrow Y_{n+1} C_{n+1} + \mathrm{L} + Y_m C_m \tag{3.3}$$

A conversão de unidades de massa em unidades de CQO obtém-se por multiplicação dos coeficientes estequiométricos expressos em termos de massa pelos equivalentes de CQO dos respectivos compostos:

$$Z_i = Y_i \, CQO_i = X_i \, PM_i \, CQO \tag{3.4}$$

com CQO_i = Equivalente de CQO do composto i .

O equivalente de CQO define-se apenas para os compostos que, no decorrer da reacção bioquímica, modificam o seu estado de oxidação. Para os restantes compostos o equivalente de CQO é nulo. No Quadro 3-1 apresentam-se os equivalentes de CQO para diferentes reacções de oxidação redução frequentes nos sistemas de tratamento de águas residuais.

Com base nestes conceitos é possível escrever e.g., a equação estequiométrica representativa do processo de crescimento da biomassa heterotrófica, utilizando hidratos de carbono como substrato (e amónio como fonte de azoto):

Base molar

$$CH_2O + 0.29O_2 + 0.142NH_4^+ + 0.142HCO_3 \rightarrow 0.142C_5H_7O_2N + 0.432CO_2 + 0.858H_2O \tag{3.5}$$

Unidades de Massa

$$CH_2O + 0.309O_2 + 0.085NH_4^+ + 0.289HCO_3 \rightarrow 0.535C_5H_7O_2N + 0.633CO_2 + 0.515H_2O \tag{3.6}$$

Unidades de CQO

$$CH_2O + (-0.29)O_2 \rightarrow 0.71C_5H_7O_2N \tag{3.7}$$

Na reacção baseada em unidades de CQO, restam, apenas, os 3 componentes que alteram o seu estado de oxidação e, portanto, podem ser medidos em termos de CQO. O coeficiente estequiométrico do oxigénio surge com um sinal negativo em virtude de o oxigénio corresponder a uma CQO negativa.

Assim, esta equação indica que no crescimento da biomassa heterotrófica em meio aeróbio, utilizando hidratos de carbono como fonte de substrato, 1 unidade de CQO do substrato conduz à produção de 0.71 unidades de CQO de biomassa, consumindo 0.29 unidades de CQO de oxigénio.

CONSTITUINTE	ALTERAÇÃO NO ESTADO DE OXIDAÇÃO	EQUIVALENTE DE CQO
Biomassa $C_5H_7O_2N$	C para +IV	1.42 g CQO/g $C_5H_7O_2N$, 1.42 g CQO/g SSV, 1.20 g CQO/g SST
Oxigénio (como receptor de e^-)	O(0) para O(-II)	-1.00 g CQO/g O_2
Nitratos (como receptor de e^-)	N(+V) para N(0)	-0.646 g CQO/g NO_3^-, -2.86 g CQO/g N
Nitratos (como fonte de N)	N(+V) para N(-III)	-1.03 g CQO/g NO_3^-, -4.57 g CQO/g N
Sulfatos (como receptor de e^-)	S(+VI) para S(-II)	-0.667 g CQO/g $SO_4^=$, -2.00 g CQO/g S
Dióxido de carbono (como receptor de e^-)	C(+IV) para C(-IV)	-1.45 g CQO/g CO_2, -5.33 g CQO/g C
CO_2, HCO_3^-, $H_2CO_3^=$	Sem alteração num ambiente oxidante	0.00
Matéria orgânica na água residual doméstica, $C_{10}H_{19}O_3N$	C para +IV	1.99 g CQO/g matéria orgânica
Proteínas, $C_{16}H_{24}O_5N_4$	C para +IV	1.50 g CQO/g proteínas
Hidratos de carbono, CH_2O	C para +IV	1.07 g CQO/g hidratos de carbono
Gorduras, $C_8H_{16}O$	C para +IV	2.88 g CQO/g gorduras
Acetato, CH_3COO^-	C para +IV	1.08 g CQO/g acetato
Etanol, C_2H_5OH	C para +IV	2.09 g CQO/g etanol
Metanol, CH_3OH	C para +IV	1.50 g CQO/g metanol
$NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$	N(-III) para N(+V)	3.55 g CQO/g NH_4^+, 4.57 g CQO/g N
$NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$	N(-III) para N(+III)	2.67 g CQO/g NH_4^+, 3.43 g CQO/g N
$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	N(+III) para N(+V)	0.36 g CQO/g NO_2^-, 1.14 g CQO/g N
$S \rightarrow SO_4^=$	S(0) para S(+VI)	1.50 g CQO/g S
$H_2S \rightarrow SO_4^=$	S(-II) para S(+VI)	1.88 g CQO/g H_2S, 2.00 g CQO/g S
$S_2O_3^= \rightarrow SO_4^=$	S(II) para S(+VI)	0.57 g CQO/g $S_2O_3^=$, 1.00 g CQO/g S
$SO_3^= \rightarrow SO_4^=$	S(+IV) para S(+VI)	0.20 g CQO/g $SO_3^=$, 0.50 g CQO/g S
H_2	H(0) para H(+I)	8.00 g CQO/g H

Quadro 3-1 Equivalentes de CQO de diversos constituintes comuns nos sistemas de tratamento de águas residuais (adaptado de Grady *et al.* 1999).

3.1.2 REACÇÕES MÚLTIPLAS. MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA

As equações estequiométricas permitem igualmente estabelecer as taxas de reacção relativas entre os diversos componentes que participam numa dada reacção bioquímica.

Numa equação escrita em unidades de massa a soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes é necessariamente igual à dos produtos de reacção:

$$(-Y_1)C_1 + (-Y_2)C_2 + \mathrm{L} + (-Y_n)C_n + (Y_{n+1})C_{n+1} + \mathrm{L} + (Y_m)C_m = 0 \tag{3.8}$$

(o sinal negativo indica que o produto está a ser consumido).

Assim, as taxas de reacção dos diversos compostos têm necessariamente de observar a relação:

$$\frac{\rho_{k,1}}{-Y_1} = \frac{\rho_{k,2}}{-Y_2} = \mathrm{L} = \frac{\rho_{k,n}}{-Y_n} = \frac{\rho_{k,n+1}}{Y_{n+1}} = \frac{\rho_{k,m}}{Y_m} = \rho_k \tag{3.9}$$

onde $\rho_{k,1}\mathrm{L}\ \rho_{k,m}$ representam as taxas de reacção para os diversos componentes 1L m e ρ_k recebe a designação de *taxa de reacção generalizada* e corresponde à taxa de reacção de referência da reacção ou processo bioquímico k.

Deste modo, conhecida a equação estequiométrica de um dado processo bioquímico e obtida a taxa de reacção para um dos componentes (reagente ou produto de reacção), fica imediatamente determinada a taxa de reacção para os restantes compostos. Esta conclusão é igualmente válida quando a equação estequiométrica é estabelecida em termos de CQO.

Num reactor biológico decorrem em simultâneo diversas reacções ou processos bioquímicos, podendo um componente participar simultaneamente em vários desses processos. Assim, no estabelecimento de balanços mássicos para a determinação da concentração de um dado componente, é necessário considerar o efeito conjunto da sua participação nas diferentes reacções bioquímicas a decorrer no sistema.

A extensão dos conceitos anteriores à situação de ocorrência de reacções múltiplas conduz ao conceito de matriz estequiométrica. (Peterson, 1965)

Esta matriz contém um número de linhas igual ao número de reacções ou processos a decorrer no sistema e um número de colunas igual ao número de componentes que participam nessas reacções. Pode ainda ter associada uma coluna contendo a taxa de reacção generalizada para cada um dos processos, caracterizando a respectiva cinética.

Assim, num reactor biológico onde decorrem simultaneamente i processos com i =1...k envolvendo j componentes com j = 1...m, a matriz estequiométrica tem a seguinte forma genérica:

	COMPONENTES							
PROCESSOS	1	2	L	n	n+1	L	m	Taxas de reacção
Processo 1	$Y_{1,1}$	$Y_{1,2}$	L	$Y_{1,n}$	$Y_{1,n+1}$	L	$Y_{1,m}$	ρ_1
Processo2	$Y_{2,1}$	$Y_{2,2}$	L	$Y_{2,n}$	$Y_{2,n+1}$	L	$Y_{2,m}$	ρ_2
M	M	M	M	M	M	M	M	M
Processo k	$Y_{k,1}$	$Y_{k,2}$	L	$Y_{k,n}$	$Y_{k,n+1}$	L	$Y_{k,m}$	ρ_k

Figura 3–1 Configuração típica da Matriz estequiométrica.

Note-se que, apesar de não se encontrar indicado na representação genérica da matriz, os parâmetros estequiométricos devem possuir sinal negativo ou positivo consoante correspondam a reagentes (consumidos) ou a produtos de reacção.

Pelo exposto anteriormente o somatório dos coeficientes estequiométricos em cada processo deve ser nulo de modo a garantir o princípio da conservação da massa.

Um mesmo componente será reagente em determinados processos e produto de reacção noutros, resultando desse balanço global de consumo e produção a variação da massa desse componente no sistema.

A matriz estequiométrica permite assim visualizar rapidamente as interacções entre os vários processos que decorrem em simultâneo num reactor biológico. Indica os componentes que intervêm em cada processo e como se fazem as transferências de massa entre os diversos componentes intervenientes.

Conhecendo-se a taxa de reacção generalizada de um dado processo (ρ_i), a taxa de consumo/produção de cada componente interveniente nesse processo fica determinada: $\rho_i Y_i$.

$$\rho_i Y_{i,1};\ \rho_i Y_{i,2};\ \mathrm{L}\ \ \rho_i Y_{i,m} \tag{3.10}$$

A taxa global de produção/consumo de um dado componente (j) no reactor biológico será dada pelo somatório das taxas observadas em cada processo:

$$r_j = \sum_{i=1}^{k} Y_{i,j}\, \rho_i \tag{3.11}$$

A taxa global será negativa positiva ou nula consoante o componente esteja a ser consumido, produzido ou não altere a sua massa no reactor.

Os conceitos anteriores foram desenvolvidos para a utilização de unidades de massa na medida da concentração dos componentes. Contudo são obviamente generalizáveis para a utilização de unidades de CQO, devendo, nesse caso, os coeficientes estequiométricos e a concentração dos componentes ser expressos em unidades de CQO.

3.2 CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS

3.2.1 CINÉTICA DO CRESCIMENTO DA BIOMASSA

A estequiometria do processo de crescimento da biomassa heterotrófica (utilizando como substrato os hidratos de carbono), expressa em termos de CQO foi discutida em 3.1 e indica-se na equação (3.7). Nesta expressão, o coeficiente estequiométrico da biomassa corresponde ao coeficiente de crescimento (Y_H), representando a quantidade de biomassa produzida por unidade de substrato utilizado.

Sendo a concentração de substrato (S) e a concentração de biomassa (X_H) medidos em termos de CQO, a expressão pode ser escrita na forma:

$$(1)S + (-1)(1 - Y_H)S_o \rightarrow Y_H X_H \tag{3.12}$$

onde

S –Concentração de substrato (mg CQO/l)

So – Concentração de oxigénio (mg CQO/l)

X_H – Concentração de biomassa heterotrófica (mg CQO/l)

(o termo relativo ao oxigénio vem multiplicado por (-1) porque o oxigénio representa uma CQO negativa).

O coeficiente estequiométrico do oxigénio é necessariamente ($1-Y_H$) de modo a respeitar a equação da conservação dos equivalentes de electrões (ou CQO) transferidos entre substrato, biomassa e receptor terminal de electrões.

A equação pode ser escrita na forma geral definida em (3.8):

$$(-1)S+(-1)[-(1-Y_H)]S_O+Y_H X_H=0$$
ou
$$-\left(\frac{1}{Y_H}\right)S+(-1)\left[-\left(\frac{1-Y_H}{Y_H}\right)\right]S_O+X_H=0 \tag{3.13}$$

A taxa de variação dos vários componentes pode então ser relacionada de acordo com a equação (3.9):

$$\frac{\rho_S}{-\left(\frac{1}{Y_H}\right)}=\frac{\rho_{SO}}{(-1)\left[-\left(\frac{1-Y_H}{Y_H}\right)\right]}=\frac{\rho_{XH}}{1}=\rho \tag{3.14}$$

Assim, uma vez determinada uma das taxas de reacção, e.g. ρ_{XH}, as taxas de reacção dos restantes componentes fica definida.

O crescimento dos microrganismos constitutivos da biomassa dá-se fundamentalmente por fissão celular pelo é geralmente representado por uma expressão de 1ª ordem relativamente à concentração de biomassa.

$$\rho_{XB}=\mu X_B=\frac{dX_B}{dt} \tag{3.15}$$

O parâmetro μ designa-se por *taxa específica de crescimento* e possui as dimensões T^{-1}, representando a biomassa gerada na unidade de tempo, por unidade de biomassa activa presente no sistema.

A expressão é considerada válida para as diferentes espécies de microrganismos encontrados nos sistemas de tratamento de efluentes: heterótrofos, autótrofos, fosfótrofos.

O valor de μ é influenciado pelas concentrações dos diversos componentes necessários ao crescimento microbiano (substrato, receptor de electrões, nutrientes), verificando-se uma redução do valor de μ sempre que um ou mais desses componentes se encontram em concentrações reduzidas, que limitem a capacidade de crescimento dos microrganismos. A esses componentes dá-se a designação de componentes limitantes.
Abordam-se de seguida os processos de modelação dos efeitos destes factores no crescimento da biomassa.

3.2.1.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO

A evolução da taxa específica de crescimento da biomassa, sob a acção de um único substrato limitante, apresenta o andamento típico indicado na Figura 3–2.

Inicialmente verifica-se um crescimento acentuado de μ com a concentração de substrato. Para valores crescentes da concentração de substrato, a taxa de crescimento aumenta de forma menos acentuada até atingir um patamar onde tende assimptoticamente para um valor máximo μ_{max}. Este valor máximo designa-se por *taxa específica máxima de crescimento* e representa a taxa de crescimento observável quando não há quaisquer limitações de substrato (único componente limitante).

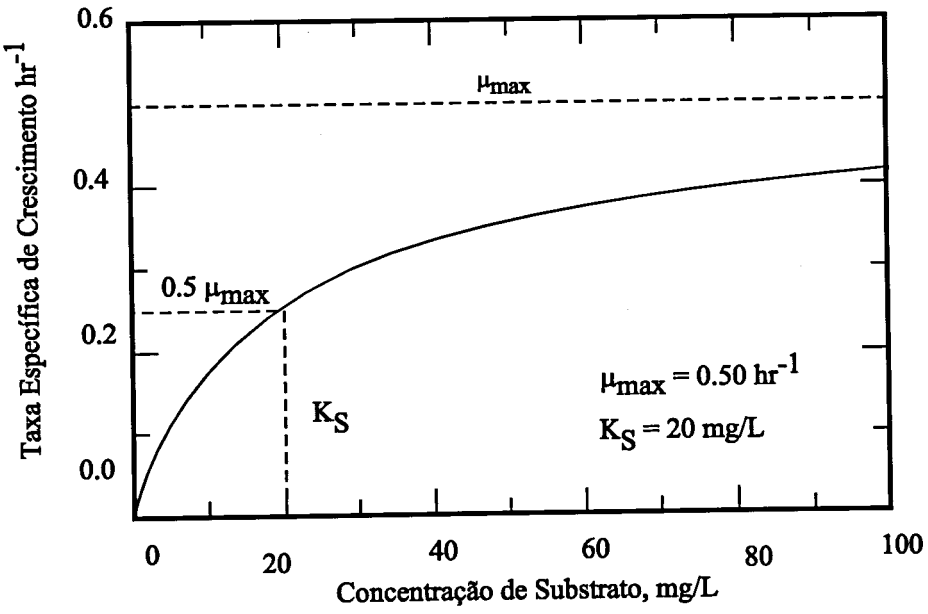


Figura 3–2 Influência da concentração de substrato na taxa específica de crescimento.

Várias têm sido as expressões propostas para caracterizar a relação verificada entre μ e S (Monod, Teissier, Contois, Moser) (Monod, 1949, Stanier *et al.* 1986). Contudo a mais utilizada é a expressão de Monod:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \tag{3.16}$$

com:

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

μ_{max} – Taxa específica máxima de crescimento (T^{-1})

S – Concentração de substrato (ML^{-3})

K_S – Constante de semi-saturação para a utilização de substrato (ML^{-3})

A equação de Monod foi desenvolvida para culturas bacterianas em substratos orgânicos simples. No entanto verifica-se que é valida para as condições mais complexas existentes nos reactores biológicos das estações de tratamento, caracterizados por possuírem substratos e biomassa formados por conjuntos complexos de elementos.

Na equação de Monod, a constante de semi-saturação (K_S) representa a concentração de substrato para a qual se verifica uma taxa específica de crescimento igual a metade da taxa específica máxima de crescimento (μ_{max}).

O parâmetro K_S permite caracterizar a sensibilidade do processo de crescimento em relação à concentração de substrato no meio. Valores baixos de K_S significam que a concentração de substrato tem um impacto reduzido no processo de crescimento. Apenas para concentrações muito baixas de substrato o processo de crescimento é afectado. Inversamente, valores elevados de K_S indicam elevada sensibilidade do processo de crescimento à concentração de substrato no meio.

Dada a configuração típica da curva de crescimento específico em função da concentração de substrato (Figura 3–2), a equação de Monod pode ser simplificada quando a relação K_S/S apresenta valores extremos. Assim, se $K_S/S << 1$ pode considerar-se $\mu \approx \mu_{max}$ i.e. a concentração de substrato é abundante e o crescimento dá-se com a taxa máxima possível. Neste caso o crescimento processa-se a uma taxa constante pelo que também se designa por crescimento de ordem zero da concentração de substrato.

Quando $K_S/S >> 1$ a equação de Monod pode escrever-se:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S} \tag{3.17}$$

Neste caso a taxa de crescimento é uma função linear da concentração de substrato pelo que este tipo de cinética recebe vulgarmente a designação de crescimento de 1ª ordem da concentração de substrato.

A utilização destas expressões simplificadas pode ser efectuada sempre que se garanta a existência das relações K_S/S referidas, permitindo simplificar a resolução analítica das equações de balanço mássico.

3.2.1.2 INFLUÊNCIA SIMULTÂNEA DE VÁRIOS COMPONENTES LIMITANTES

Sob o ponto de vista dos efeitos no processo de crescimento os componentes podem classificar-se em complementares e substituíveis. Dois componentes são complementares se o crescimento da biomassa não ocorre sem a presença de ambos. É o caso verificado e.g. com os hidratos de carbono e a amónia pois ambos são necessários ao processo de crescimento, desempenhando funções complementares (um como substrato e outro como nutriente).

Dois componentes são substituíveis quando um pode ser substituído pelo outro, continuando a garantir o crescimento da biomassa. É o caso dos hidratos de carbono e da matéria orgânica contida na água residual, ambos funcionando como substrato e qualquer deles garantindo o crescimento da biomassa.

Apesar de haver situações em que pode interessar considerar a presença de vários substratos substituíveis, regra geral considera-se apenas a ocorrência de vários substratos complementares.

A influência simultânea de vários componentes complementares no crescimento dos microrganismos é uma matéria que ainda não se encontra completamente esclarecida (Baltzis e Fredrickson, 1988).

Desenvolveram-se 2 filosofias para responder a esta questão. Uma, designada por *interactiva*, considera que os vários componentes podem limitar simultaneamente o processo de crescimento verificando-se, assim, um efeito cumulativo. Assim, para 2 componentes limitantes genéricos, S_1 e S_2, a taxa específica de crescimento será dada por:

$$\mu = \mu_{max}\left(\frac{S_1}{K_1 + S_1}\right)\left(\frac{S_2}{K_2 + S_2}\right) \tag{3.18}$$

A outra, designada por *não interactiva*, considera que apenas um dos componentes limita o crescimento num dado momento, sendo μ condicionado pelo componente mais limitativo do crescimento num dado instante.
Para o caso dos 2 componentes limitantes anteriores, μ será dado por:

$$\mu = \mu_{max} \cdot \min\left(\left(\frac{S_1}{K_1 + S_1}\right),\left(\frac{S_2}{K_2 + S_2}\right)\right) \tag{3.19}$$

Apesar de a experiência de utilização dos 2 modelos não permitir considerar um superior ao outro, regra geral o modelo utilizado é o interactivo, pelas seguintes razões:

- Bae e Ritmann (1996) demonstraram em termos teóricos e experimentais a superioridade do modelo interactivo quando 1 dos constituintes é o substrato e o outro o receptor de electrões (situação frequente na prática).
- Do ponto de vista matemático o modelo interactivo é preferível porque não apresenta a descontinuidade do modelo não interactivo quando se passa de um componente limitante para outro.

Um caso especial da influência simultânea de múltiplos componentes no crescimento dos microrganismos ocorre quando um desses componentes actua como inibidor da actividade microbiológica, reduzindo a taxa de crescimento da biomassa.

Um exemplo dessa situação ocorre com a presença de oxigénio num reactor anóxico, transportado através da recirculação de lamas.

A metodologia mais utilizada para modelar essa situação consiste em introduzir um *termo de inibição* do tipo:

$$\frac{K_{iS}}{K_{iS} + S_i} \tag{3.20}$$

onde

K_{iS} – Coeficiente de inibição para o componente S

S_i – Concentração do componente inibidor

Assim, e.g., para o processo de crescimento de heterótrofos em meio anóxico, onde a presença de oxigénio funciona como elemento inibidor, a taxa específica de crescimento será dada por:

$$\mu = \mu_{max}\left(\frac{S_S}{K_S + S_S}\right)\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}\right)\left(\frac{K_{iO}}{K_{iO} + S_O}\right) \tag{3.21}$$

onde

S_S –Concentração de substrato solúvel

S_{NO} – Concentração de nitratos

K_{NO} – Constante de semi-saturação para a utilização de nitratos

S_O – Concentração de oxigénio

K_{iO} – Constante de inibição para o oxigénio

3.2.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE DECAIMENTO

No capítulo 2 analisou-se o conjunto de processos que conduzem à redução do crescimento da biomassa e da sua fracção activa. Formam esse conjunto os processos de manutenção, metabolismo endógeno, lisagem e morte.

Dada a complexidade de uma abordagem envolvendo a análise individual de cada um desses processos, tem-se adoptado a metodologia de modelar apenas o seu efeito conjunto, sob a designação genérica de *decaimento da biomassa.*

Esta abordagem, apesar de simplificada, permite caracterizar convenientemente o efeito conjunto desses processos.

Presentemente existem 2 metodologias de modelação do processo de decaimento: a "*tradicional*" e o modelo de "*Lise/Regeneração*".

O modelo tradicional tem a vantagem de constituir uma abordagem mais simples, mais fácil de observar experimentalmente e estar amplamente testado. Contudo apresenta algumas dificuldades na modelação de situações em que a natureza do receptor de electrões é variável, exigindo a consideração de processos de decaimento distintos para cada tipo de ambiente (aeróbio, anóxico, anaeróbio). Para simplificar essas situações foi desenvolvido o modelo de lise/regeneração onde o processo de decaimento é independente do tipo de receptor de electrões presente no reactor.

Nas secções seguintes faz-se a caracterização destes 2 modelos.

3.2.2.1 MODELO DE DECAIMENTO TRADICIONAL

Neste modelo, a biomassa ao entrar em processo de decaimento, é oxidada, transferindo electrões para um receptor terminal e gerando nesse processo produtos de decaimento inertes, CO_2, nutrientes e receptor de electrões reduzido. Este modelo considera assim que o processo de decaimento é , basicamente, um processo de oxidação da biomassa (respiração endógena).

A estequiometria do processo apresenta a seguinte estrutura:

Biomassa + Receptor de electrões →
Produtos de decaimento + CO_2 + Nutrientes + Receptor de electrões reduzido

A equação estequiométrica em termos de CQO será

(1) CQO da Biomassa + (-1)(1-f_P) Equivalentes de O_2 do receptor de electrões →
(f_P)CQO dos produtos de decaimento

onde f_P representa a fracção da biomassa que é transformada em produtos de decaimento X_P

A Figura 3–3 esquematiza o modelo tradicional de decaimento em ambiente aeróbio:

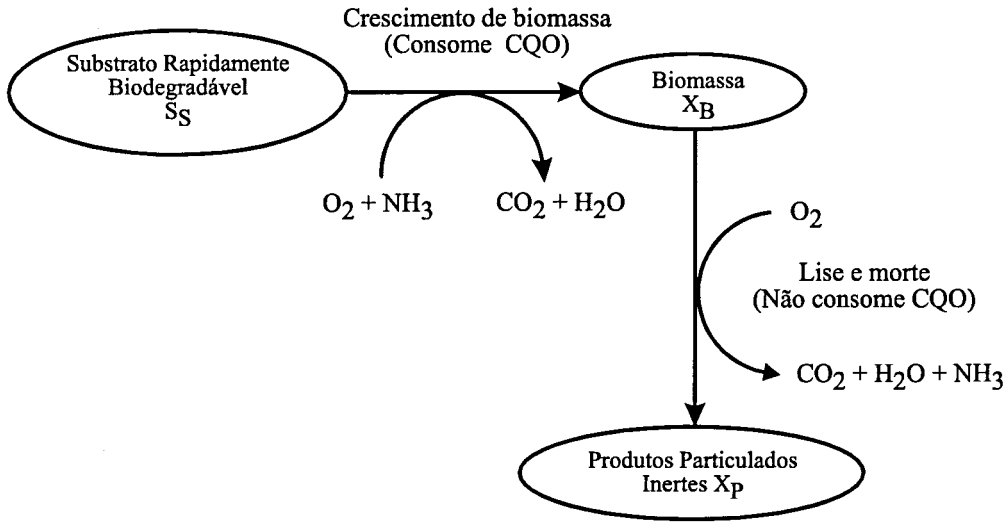


Figura 3–3 Modelo de decaimento tradicional em ambiente aeróbio.

Outro mecanismo importante no processo de decaimento consiste na libertação do azoto orgânico contido na biomassa sob a forma de amónia. Escrevendo a equação estequiométrica em termos de azoto obtém-se:

N da biomassa $\rightarrow$ *N-*NH_3 + *N dos produtos de decaimento*

O azoto contido na biomassa e nos produtos de decaimento pode considerar-se uma fracção fixa desses componentes. Assim, designando por i_{NXB} e i_{NXP} a massa de azoto por unidade de CQO da biomassa e a massa de azoto por unidade de CQO dos produtos de decaimento, a estequiometria do processo pode escrever-se:

i_{NXB} *CQO da biomassa* $\rightarrow$ *N-*NH_3 + i_{NXP} *CQO dos produtos de decaimento*

Dado que o decaimento de 1 gr de CQO da biomassa gera f_P gr de CQO de produtos de decaimento, a equação anterior permite concluir que o azoto amoniacal gerado no decaimento de 1 gr de CQO da biomassa será $i_{NXB} - f_P \cdot i_{NXP}$.

Os valores de i_{NXB} e i_{NXP} são intrínsecos da biomassa presente. Contudo, admitindo que a composição da biomassa pode ser caracterizada pela equação $C_5H_7O_2N$, o valor de i_{NXB} será 0.087 gr N/gr CQO da biomassa. Os produtos de decaimento não possuem um caracterização química tão detalhada. Sabe-se, no entanto, que alguns compostos azotados servem como reservas energéticas que são destruídas durante o processo de decaimento (Grady *et al.* 1999). Assim, o teor de azoto nos produtos de decaimento é normalmente inferior ao verificado para a biomassa activa adoptando-se regra geral um valor para i_{NXP} na ordem de 0.06 grN/gr CQO (Henze *et al.* 1987a).

À semelhança do observado para a taxa de crescimento da biomassa, a taxa de decaimento é uma função de 1ª ordem da concentração de biomassa:

$$\rho_{XB} = -bX_B \tag{3.22}$$

onde b é o coeficiente de decaimento ou de respiração endógena (T^{-1}).

O valor de b varia com o tipo de biomassa, com o tipo de receptor de electrões e com o tipo de substrato presente no reactor (Loosdrecht e Henze, 1999). Este último factor resulta provavelmente da natureza das reservas de energia sintetizadas durante a fase de crescimento (Grady *et al.* 1999). Para a água residual doméstica, a 20 °C, o valor típico do coeficiente de decaimento é da ordem de 0.2 d^{-1} para a biomassa heterotrófica e da ordem de 0.15 d^{-1} para a biomassa autotrófica (decaimento em meio aeróbio). Contudo, estes valores podem apresentar uma margem de variação significativa, havendo relatos de valores médios de b para a biomassa heterotrófica, da ordem de 0.05 d^{-1} e valores variando entre 0.005 e 0.17 d^{-1} para a biomassa autotrófica (Cobb e Murphy, 1995).

Com base nos conceitos de estequiometria e cinética apresentados anteriormente, as taxas de reacção dos restantes componentes envolvidos no processo de decaimento pode ser obtida a partir da taxa de crescimento da biomassa, ρ_{XB}, definindo-se assim a cinética global do processo:

Taxa de produção de produtos de decaimento:
$\rho_{XP} = f_P \cdot b \cdot X_B$

Cinética do consumo de oxigénio:
$\rho_{SO} = (1 - f_P) \cdot b \cdot X_B$ (3.23)

Cinética da libertação do azoto amoniacal no processo de decaimento:
$\rho_{SNH} = (i_{NXB} - f_P \cdot i_{NXP}) \cdot b \cdot X_B$

3.2.2.2 MODELO DE LISE/REGENERAÇÃO

Kountz e Forney (1959) sugeriram pela primeira vez que o processo de respiração endógena é originado pelo decaimento das células e subsequente consumo dos produtos resultantes do decaimento pela biomassa activa presente no sistema, dando origem a novas células (cripto crescimento). Basearam esta conclusão na observação da acumulação de substâncias orgânicas inertes nas lamas presentes no reactor biológico, provocada presumivelmente pelos produtos inertes ou dificilmente biodegradáveis resultantes do decaimento das células.

Dold *et al.* (1980) utilizaram este conceito como base para o desenvolvimento de um modelo de decaimento globalmente aplicável a sistemas em que a biomassa é recirculada através de ambientes aeróbios anóxicos e

anaeróbios, permitindo modelar convenientemente estes sistemas, eliminando a relativa complexidade de implementação do modelo tradicional nestes sistemas.

No modelo de lise/regeneração, a biomassa sofre um processo contínuo de morte e lisagem, libertando para o meio, substrato particulado e produtos inertes (ou degradáveis a uma taxa tão reduzida que podem considerar-se inertes para efeitos práticos). O substrato particulado é em seguida hidrolisado, produzindo substrato solúvel. Este substrato solúvel é finalmente utilizado pela biomassa activa para a produção de novas células.

Na Figura 3–4 representa-se um diagrama que ilustra o conceito de lise/regeneração.

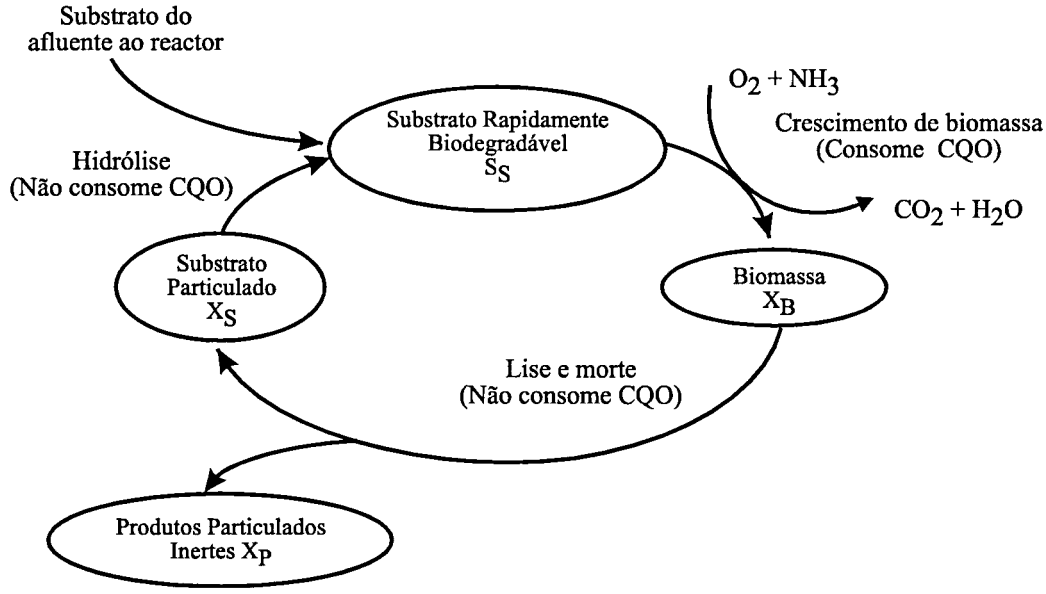


Figura 3–4 O processo de decaimento segundo o conceito lise/regeneração.

A estequiometria do processo, em termos de CQO será

$$CQO\ da\ Biomassa \rightarrow (1\text{-}f_{PL})\ CQO\ de\ substrato\ particulado + (f_{PL})CQO\ de\ produtos\ inertes$$

onde f_{PL} representa a fracção da biomassa activa transformada em produtos inertes no modelo lise/regeneração.

Neste processo a CQO da biomassa activa é integralmente transferida para o substrato particulado e para os produtos inertes resultantes do decaimento, pelo que não há utilização directa de um receptor de electrões. A utilização do receptor de electrões ocorre apenas na fase de crescimento de biomassa a partir do substrato solúvel gerado pela hidrólise dos produtos de decaimento.

A estequiometria dos compostos azotados no processo de decaimento tem a seguinte forma:

N da Biomassa $\rightarrow$ *N do substrato particulado + N dos produtos inertes*

Atendendo à definição de i_{NXB} e i_{NXP} a expressão anterior pode ser escrita em termos de CQO da biomassa e dos produtos inertes:

i_{NXB} *CQO da biomassa* $\rightarrow$ *N do substrato particulado +* i_{NXP} *CQO dos produtos inertes*

Assim, 1 gr de CQO de biomassa gera no processo de decaimento $(i_{NXB} - f_{PL} \cdot i_{NXP})$ gr de azoto particulado. Também neste aspecto o modelo difere do modelo tradicional que conduz directamente à produção de amónia.

Relativamente à cinética do processo considera-se que a taxa de decaimento é uma função de 1ª ordem da concentração de biomassa activa:

$$\rho_{XB} = -b_L \cdot X_B \tag{3.24}$$

Deste modo as taxas para os restantes componentes intervenientes no processo serão dadas por:

$$\begin{aligned} \rho_{XP} &= f_{PL} \cdot b_L \cdot X_B \\ \rho_{XS} &= (1 - f_{PL}) b_L \cdot X_B \\ \rho_{SNH} &= (i_{NXB} - f_{PL} \cdot i_{NXP}) b_L \cdot X_B \end{aligned} \tag{3.25}$$

Os parâmetros b e b_L bem como f_P e f_{PL} são numericamente distintos, dadas as diferenças conceptuais dos 2 modelos.

Na abordagem lise/regeneração, o decaimento de 1 unidade de biomassa não gera de imediato o consumo de $(1\text{-}f_{PL})$ unidades equivalentes de receptor de electrões. Antes, essa fracção de CQO é utilizada como substrato para a síntese de nova biomassa e desse processo resulta o consumo de uma fracção de receptor de electrões necessariamente inferior à fracção $(1\text{-}f_{PL})$ de CQO do substrato.

A nova biomassa entrará necessariamente em decaimento e o processo repete-se até finalmente se obter um consumo de receptor de electrões igual a $(1\text{-}f_{PL})$.

Consequentemente, para conduzir a um consumo de oxigénio idêntico ao fornecido pelo modelo tradicional, o valor de b_L terá de ser numericamente superior a b. Pelo mesmo motivo o valor de f_{PL} terá de ser numericamente inferior.

As relações entre os 2 conjuntos de parâmetros são (Dold *et al.* 1980):

$$f_{PL} \cdot b_L = f_P \cdot b$$

$$f_{PL} = f_P \left(\frac{1-Y}{1-Y \cdot f_P} \right) \tag{3.26}$$

$$b_L = \frac{b}{[1-Y(1-f_{PL})]}$$

Para os microrganismos autotróficos os valores dos parâmetros de decaimento são numericamente iguais nos 2 modelos. Isso resulta do facto de a reciclagem do substrato orgânico libertado no processo de decaimento ser efectuada apenas através dos microrganismos heterotróficos (os microrganismos autotróficos não utilizam substrato orgânico no processo de crescimento) e do crescimento de microrganismos autotróficos gerado a partir do azoto libertado no processo de decaimento ser insignificante.

3.2.3 HIDRÓLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA

Conforme referido no capítulo 2, o processo de hidrólise consiste na solubilização da matéria orgânica particulada através da actuação de enzimas extracelulares. O processo desenvolve-se fundamentalmente na parede exterior celular dos microrganismos onde as partículas coloidais são adsorvidas e actuadas por exoenzimas. Desse processo resulta a solubilização das partículas coloidais tornando possível o seu transporte através da parede celular e a sua assimilação pelos microrganismos.

Dado que os microrganismos só conseguem absorver compostos orgânicos solúveis, este processo é fundamental para a degradação da matéria orgânica particulada afluente ou gerada no próprio sistema através do processo de decaimento.

Estequiometricamente o processo de hidrólise consiste basicamente numa transformação de CQO sob a forma particulada em CQO solúvel. Admite-se que o processo não envolve consumo de energia não envolvendo portanto transferência de electrões do substrato para um receptor terminal.

Desse modo a estequiometria do processo em termos de CQO será:

CQO particulado → *CQO solúvel*

Para a cinética do processo de hidrólise foi inicialmente proposta uma taxa de reacção de 1ª ordem em relação à concentração de substrato particulado (Bryers,1985; Bryers e Mason,1987; Eastman e Ferguson, 1981; Gujer, 1980 e Mason *et al.* 1986):

$$\rho_{XS} = -k_h \cdot X_S \tag{3.27}$$

onde k_h é o *taxa específica máxima de hidrólise ou coeficiente de hidrólise* (T^{-1}) e X_S a concentração de substrato particulado.

Contudo a hidrólise é um processo superficial que se desenvolve na parede celular externa dos microrganismos pelo que a concentração de biomassa desempenha um papel importante. Baseado neste principio, Henze *et al.* (1987a) propõem um modelo onde se introduz um termo de Monod para a relação X_S/X_H que permite reflectir o carácter superficial do processo. Consideram igualmente que o processo é de 1ª ordem em relação à concentração da biomassa heterotrófica, resultando, assim, a seguinte expressão para a taxa de reacção do processo:

$$\rho_{XS} = -k_h \left[\frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \right] X_H \tag{3.28}$$

Nesta expressão K_X representa o *coeficiente de semi-saturação de hidrólise* (M de CQO particulado / M CQO da biomassa), definindo o valor da relação X_S/X_H para a qual a taxa de hidrólise será 50% do seu valor máximo.

Por outro lado verifica-se que a cinética do processo é afectada pelo tipo de receptor de electrões presente. Em ambiente aeróbio a taxa de hidrólise cresce com a concentração de oxigénio. Em ambiente anóxico verifica-se um comportamento idêntico relativamente à concentração de nitratos, funcionando a presença de oxigénio como inibidor do processo.

Por seu turno, a hidrólise em ambiente anóxico apresenta uma cinética mais lenta que em ambiente aeróbio.

A hidrólise em ambiente anaeróbio é um processo relativamente pouco estudado admitindo-se contudo que é bastante mais lenta que em ambiente aeróbio apresentando valores de k_h bastante inferiores. A presença de oxigénio ou nitrato funcionam neste caso como inibidores da hidrólise.

Atendendo a estes aspectos, Henze *et al.* (1987a, 1995) propõem generalizações do modelo anterior com a introdução de termos de inibição e coeficientes de redução da taxa específica máxima de hidrólise em função do tipo de ambiente existente no reactor biológico:

$$\rho_{XS} = -k_h \left[\frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \right] \left[\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right] X_H \qquad \text{ambiente aeróbio}$$

$$\rho_{XS} = -\eta_h k_h \left[\frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \right] \left[\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] X_H \qquad \text{ambiente anóxico} \qquad (3.29)$$

$$\rho_{XS} = -\eta_{fe} k_h \left[\frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \right] \left[\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] X_H \qquad \text{ambiente anaeróbio}$$

Nas expressões anteriores η_h e η_{fe} representam os *factores de redução* para a hidrólise em ambiente anóxico e anaeróbio respectivamente.

A hidrólise da matéria orgânica particulada produz igualmente azoto orgânico solúvel. Neste processo dá-se apenas uma alteração dos compostos azotados conservando-se a massa de azoto presente. A estequiometria do processo, em termos da concentração de azoto será:

N da matéria orgânica particulada $\rightarrow$ *N orgânico solúvel*

Dada a ligação íntima dos 2 processos, a taxa de produção de azoto orgânico solúvel (ρ_{SN}) será numericamente equivalente à taxa de hidrólise do azoto orgânico particulado (ρ_{XN}) e proporcional à taxa de hidrólise da matéria orgânica particulada (ρ_{XS}):

$$\rho_{SN} = -\rho_{XN} = -\frac{X_{ND}}{X_S} \rho_{XS} \qquad (3.30)$$

onde X_{ND} representa a concentração de azoto na matéria orgânica particulada.

3.2.4 AMONIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DOS AUTÓTROFOS

A amonificação é a designação dada ao processo de conversão do azoto orgânico solúvel em azoto amoniacal. Este processo é realizado pela biomassa heterotrófica e ocorre simultaneamente com a utilização de substrato orgânico solúvel contendo uma componente azotada.

Neste processo, a biomassa assimila uma parte do azoto presente nos compostos orgânicos degradados para a síntese de novo material celular, libertando para a solução o azoto em excesso às suas necessidades metabólicas, sob a forma de amónia. Se o azoto presente na matéria orgânica solúvel utilizada for insuficiente para satisfazer as necessidades metabólicas, não haverá libertação de amónia. Pelo contrário haverá uma assimilação do azoto amoniacal eventualmente existente em solução.

Apesar de ser esta a mecânica do processo, a prática corrente de modelação consiste em considerar que todo o azoto é libertado para a solução sob a forma de amónia. Só posteriormente se dá a assimilação da amónia em solução para satisfazer as necessidades metabólicas da biomassa, mas essas reacções são consideradas nos processos de crescimento da biomassa e não no processo de amonificação.

Esta abordagem permite simular adequadamente o processo tornando-o simultaneamente mais fácil de tratar em termos matemáticos.

A estequiometria do processo consiste apenas numa transferência de azoto sob a forma orgânica para azoto amoniacal:

$$N\ da\ matéria\ orgânica\ solúvel \rightarrow N\text{–}NH_4$$

Quanto à cinética do processo é actualmente aceite uma relação de 1ª ordem com respeito à concentração de biomassa heterotrófica e de azoto orgânico solúvel:

$$\begin{aligned} &\rho_{SN} = -k_a \cdot S_{ND} \cdot X_H \\ &e \\ &\rho_{SNH} = -\rho_{SN} = k_a \cdot S_{ND} \cdot X_H \end{aligned} \qquad (3.31)$$

onde k_a é a taxa de amonificação ($M^{-1}L^3T^{-1}$) e S_{ND} a concentração de azoto orgânico solúvel.

Conforme referido, uma parcela da amónia libertada para a solução é posteriormente utilizada pela biomassa para satisfazer os processos metabólicos de síntese. Essa utilização é efectuada através de 2 processos distintos:

- utilização como nutriente
- utilização como substrato

Na utilização do azoto amoniacal como nutriente éste é incorporado na biomassa numa fracção fixa da CQO da biomassa sintetizada: i_{NXB}. A cinética deste processo é idêntica à do crescimento da biomassa pelo que a taxa de utilização de amónia neste processo será dada por:

$$\rho_{SNH} = -i_{NXB} \cdot \rho_{XB} \qquad (3.32)$$

aplicando-se esta expressão tanto à biomassa heterotrófica como autotrófica.

A utilização do azoto amoniacal (S_{NH}) como substrato ocorre no crescimento dos microrganismos autotróficos. A estequiometria deste processo pode ser expressa de forma semelhante à definida para a biomassa heterotrófica, de acordo com a expressão genérica apresentada em 3.2.1 e que, com as necessárias adaptações (o substrato é constituído por amónia (S_{NH}) e a biomassa é autotrófica (X_A)), tem a seguinte forma:

$$\left(\frac{1}{Y_A}\right)S_{NH} - \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}\right)S_O + X_A = 0 \tag{3.33}$$

onde Y_A e X_A representam o coeficiente de crescimento e a concentração de biomassa autotrófica.

Na equação anterior, S_O e X_A são expressos em termos de CQO e S_{NH} em termos de concentração de azoto. A constante 4.57 no coeficiente estequiométrico associado ao consumo de oxigénio, resulta de o equivalente de CQO da oxidação de 1 unidade de massa de S_{NH} em NO_3 ser 4.57 gCQO/gN (ver Quadro 3-1).

A taxa de crescimento da biomassa autotrófica é dada pela expressão genérica (3.15). Atendendo a que os componentes limitantes no processo de crescimento são o azoto amoniacal e o oxigénio, a expressão pode ser escrita em função da taxa específica máxima de crescimento e da concentração desses componentes limitantes:

$$\rho_{XA} = \mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O}\right)X_A \tag{3.34}$$

Assim, atendendo à equação (3.9), a taxa de utilização de azoto amoniacal será dada por:

$$\rho_{SNH} = -\frac{1}{Y_A}\rho_{XA} = -\frac{1}{Y_A}\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O}\right)X_A \tag{3.35}$$

onde

μ_A – Taxa específica máxima de crescimento dos autótrofos

K_{NH} – Constante de semi-saturação para a utilização de amónia

K_{OA} – Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pela biomassa autotrófica

3.2.5 REMOÇÃO DO FÓSFORO

Os mecanismos de remoção biológica do fósforo continuam a ser objecto de intensa investigação. Conforme referido no Capítulo 2 existem actualmente 2 modelos conceptuais para a explicação desses mecanismos: o modelo de Comeau/Wentzel e o modelo de Mino *et al.* (Comeau *et al.* 1986; Wentzel *et al.* 1986; Arun *et al.* 1988, Mino *et al.* 1995). Contudo é prematuro procurar estabelecer em definitivo a estequiometria e a cinética dos diversos mecanismos envolvidos.

Num compromisso entre o rigor desejável e o possível face ao nível de conhecimentos existente, Henze et. al. (1995, 1999) desenvolveram um modelo matemático que possibilita uma adequada previsão do comportamento dos sistemas de remoção do fósforo. Dado que constitui actualmente a principal referência para o estudo dos sistemas de remoção biológica do fósforo, apresenta-se em seguida uma caracterização da estequiometria e cinética dos mecanismos propostos nesses modelos.

Armazenamento de PHA

Conforme referido no capítulo 2, os microrganismos acumuladores de fósforo (PAO's), em meio anaeróbio, utilizam produtos de fermentação (S_A) (fundamentalmente ácido acético) e armazenam-nos intracelularmente sob a forma de Poli-hidroxi-alcanoatos (PHA). A energia necessária a este processo é obtida por hidrólise de polifosfatos armazenados intracelularmente, com libertação de fosfatos para a solução. Este processo não envolve síntese de nova biomassa (crescimento dos PAO).

A expressão proposta para a taxa de utilização de S_A é:

$$\rho_{SA} = -q_{PHA}\left(\frac{S_A}{K_A + S_A}\right)\left(\frac{\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{PP} + \frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}\right)X_{PAO} \qquad (3.36)$$

onde:

q_{PHA} - Taxa máxima específica de acumulação de PHA (d^{-1})

S_A – Concentração de ácido acético (produtos de fermentação) (g CQO m^{-3})

K_A – Constante de semi-saturação para a utilização de S_A (g CQO m^{-3})

X_{pp} – Concentração de polifosfato na biomassa (g P m^{-3})

K_{PP} – Constante de semi-saturação para a hidrólise de polifosfatos (gP/g CQO)

X_{PAO} – Concentração de PAO's (g CQO m^{-3})

Apesar de o processo ocorrer fundamentalmente em meio anaeróbio também tem sido observado em meio aeróbio e anóxico pelo que não são incluídos termos de inibição para as concentrações de oxigénio e nitratos.

Em termos estequiométricos a massa de S_A utilizada é integralmente armazenada sob a forma de PHA pelo que a taxa de acumulação de PHA será

$$\rho_{XPHA} = -\rho_{SA} \tag{3.37}$$

Paralelamente, por cada unidade de massa de S_A utilizada são hidrolisados Y_{PO4} unidades de polifosfato intracelular, pelo que as taxas de remoção de X_{PP} e libertação de fosfatos (S_{PO4}) para a solução são dadas por:

$$\begin{aligned} \rho_{XPP} &= Y_{PO4} \cdot \rho_{SA} \\ \rho_{SPO4} &= -\rho_{XPP} = -Y_{PO4} \cdot \rho_{SA} \end{aligned} \tag{3.38}$$

Crescimento dos PAO e armazenamento de Polifosfatos

Em ambiente aeróbio os PAO's utilizam o PHA intracelular armazenado na fase anaeróbia como fonte de energia e carbono para os processos de crescimento e armazenamento intracelular de polifosfatos.

Neste modelo considera-se que o PHA constitui a única fonte de substrato utilizada pelos PAO. Esta é uma simplificação que normalmente não introduz um factor de erro significativo, face às baixas concentrações de substrato solúvel normalmente presentes na zona aeróbia dos sistemas de remoção de fósforo.

A expressão proposta para a taxa de crescimento dos PAO em ambiente aeróbio tem a seguinte forma:

$$\rho_{XPAO} = \mu_{PAO} \left[\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA} + \frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}} \right] \left(\frac{S_O}{K_O + S_O} \right) X_{PAO} \tag{3.39}$$

onde

μ_{PAO} – Taxa específica máxima de crescimento dos PAO (d^{-1})

X_{PHA} – Concentração de PHA na biomassa (g CQO m^{-3})

K_{PHA} – Constante de semi-saturação para o armazenamento de PHA (g CQO/gCQO)

K_O - Constante de semi-saturação para o oxigénio (gO_2m^{-3})

A estequiometria do crescimento dos PAO em termos de CQO, é idêntica à do crescimento da biomassa heterotrófica com a única diferença que o substrato é constituído por PHA. Desse modo é valida a relação já apresentada em 3.2.1 entre as taxas de reacção da biomassa, substrato e oxigénio:

$$\frac{\rho_{XPHA}}{-\left(\frac{1}{Y_{PAO}}\right)} = \frac{\rho_{SO}}{(-1)\left[-\left(\frac{1-Y_{PAO}}{Y_{PAO}}\right)\right]} = \frac{\rho_{XPAO}}{1} = \rho \tag{3.40}$$

onde Y_{PAO} é o coeficiente de crescimento para os PAO (gCQO/gCQO).

Deste modo, as taxas de utilização de PHA e oxigénio associadas ao processo de crescimento são:

$$\rho_{XPHA} = -\frac{1}{Y_{PAO}}\rho_{XPAO}$$
$$\rho_{SO} = \frac{1-Y_{PAO}}{Y_{PAO}}\rho_{XPAO} \tag{3.41}$$

Conforme referido anteriormente, o processo de armazenamento de polifosfatos utiliza igualmente as reservas de PHA como fonte de energia. Verifica-se que a capacidade dos microrganismos para armazenar polifosfatos se reduz à medida que cresce a massa de polifosfatos armazenada internamente. Esse efeito é modelado através da introdução de um termo de saturação, que anula o processo de armazenamento de polifosfatos quando se atinge um valor limite para a massa de polifosfatos armazenada por unidade de massa de microrganismos (PAO's). Esse limite é definido pelo parâmetro K_{MAX} e o termo de saturação apresenta a forma de um termo de Monod.

Atendendo a estes factores a expressão proposta para a taxa de armazenamento de polifosfatos é:

$$\rho_{XPP} = q_{PP}\left[\frac{\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}{K_{PHA}+\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}\right]\left(\frac{S_{PO4}}{K_{PS}+S_{PO4}}\right)\left(\frac{S_O}{K_O+S_O}\right)\left[\frac{K_{MAX}-\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}{K_{IPP}+K_{MAX}-\frac{X_{PP}}{X_{PAO}}}\right]X_{PAO} \tag{3.42}$$

onde

q_{PP} - Constante de armazenamento de polifosfatos (gP/gCQO)

S_{PO4} – Concentração de fosfatos solúveis (gP/m^3)

K_{PS} – Constante se semi-saturação para a utilização de S_{PO4} no armazenamento de X_{PP}

K_{IPP} – Coeficiente de inibição para o armazenamento de polifosfatos (gP/gCQO)

As taxas de reacção para os restantes componentes do processo de armazenamento de polifosfatos obtêm-se através das relações estequiométricas:

$$\frac{\rho_{XPHA}}{-Y_{PHA}} = \frac{\rho_{SO}}{(-1)(-Y_{PHA})} = \frac{\rho_{SPO4}}{-1} = \frac{\rho_{XPP}}{1} \tag{3.43}$$

onde Y_{PHA} representa a massa de PHA utilizada (em termos de CQO) por unidade de massa de polifosfatos armazenada.

A taxa global de utilização de PHA e consumo de oxigénio pelos PAO é dada pela soma das taxas observadas nos processos de crescimento da biomassa e armazenamento de polifosfatos.

Quanto à taxa de utilização de fosfatos solúveis, ρ_{SPO4}, para além da sua remoção através do processo de acumulação intracelular de polifosfatos, há ainda a incorporação, como nutriente, na síntese de nova biomassa (para as diversas espécies de microrganismos).

Designando por i_{PBM} a massa de fósforo incorporada por unidade de CQO de PAO's formada, a taxa global de remoção de fosfato de solução será:

$$\rho_{SPO4} = -i_{PBM} \cdot \rho_{XPAO} - \rho_{XPP} \tag{3.44}$$

O crescimento de biomassa heterotrófica ou autotrófica promoverá igualmente remoção de fosfatos por incorporação na nova biomassa produzida, com uma estequiometria e cinéticas semelhantes.

3.2.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura influencia a cinética e estequiometria dos processo biológicos através de 2 mecanismos situados ao nível do metabolismo microbiano:

- Actua na cinética das reacções catalisadas por enzimas
- Actua no processo de difusão de substrato para o interior das células

Ao nível físico, a temperatura influencia igualmente a concentração de oxigénio presente no meio de cultura, afectando desse modo a cinética dos processos biológicos desenvolvidos em ambiente aeróbio.

Relativamente aos valores de temperaturas ideais nos seus habitat, os microrganismos classificam-se em 3 grandes grupos: *Criofílicos, Mesofílicos e Termofílicos.*

Os microrganismos *Mesofílicos* são os de maior importância nos sistemas de tratamento de águas residuais dado desenvolverem-se numa gama ideal de temperaturas de 10 a 35°C, englobando os valores de temperatura normalmente encontrados nestes sistemas de tratamento.

As espécies *Criofílicas* e *Termofílicas* abrangem franjas de temperaturas respectivamente inferiores e superiores às dos microrganismos *Mesofílicos*, podendo, no entanto, desenvolver-se dentro da gama de temperaturas dos

microrganismos *Mesofílicos*. A sua presença é, no entanto, relativamente limitada nos sistemas de biomassa suspensa para a oxidação da matéria orgânica e inorgânica, pelo que a análise que se segue refere-se apenas ao grupo dos microrganismos *Mesofílicos*.

3.2.6.1 QUANTIFICAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA

Arrhenius, em 1889, apresentou pela primeira vez uma expressão para o cálculo dos efeitos da temperatura numa reacção enzimática da hidrólise do açúcar:

$$k = A \cdot e^{-u/RT} \tag{3.45}$$

onde k representa o parâmetro cujo valor é dependente da temperatura, A é uma constante, u é o coeficiente de temperatura, R a constante do gás perfeito e T a temperatura absoluta no meio.

Se o valor do parâmetro k for conhecido para um dado valor de temperatura, o seu valor para uma outra temperatura pode ser obtido através do rearranjo da equação de Arrhenius:

$$\ln(k_1/k_2) = \frac{u(T_1 - T_2)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \tag{3.46}$$

Como a margem de variação de temperatura na zona mesofílica é relativamente reduzida, o termo $R \cdot T_1 \cdot T_2$ não varia significativamente podendo considerar-se constante o que dá origem a uma 2ª expressão, mais utilizada na prática.

$$k_1 = k_2 \cdot e^{C(T_1 - T_2)} \tag{3.47}$$

onde C é o coeficiente de temperatura e T a temperatura no meio de cultura em °C.

Para a zona de temperaturas mesofílica, o coeficiente de temperatura da expressão anterior relaciona-se com o coeficiente de temperatura da expressão de Arrhenius através da relação:

$$C \approx 0.0015u \tag{3.48}$$

Outra expressão com uma utilização muito frequente no domínio da engenharia ambiental tem a seguinte forma (Phelps, 1944):

$$k_1 = k_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)} \tag{3.49}$$

onde θ representa o coeficiente de temperatura.

Na realidade esta expressão tem uma estrutura semelhante à anterior sendo equivalente se $C = \ln(\theta)$.

Do exposto anteriormente conclui-se que os valores obtidos pelas 3 expressões podem relacionar-se através da expressão que relaciona os respectivos coeficientes de temperatura:

$$\ln(\theta) = C \approx 0.0015u \tag{3.50}$$

3.2.6.2 EFEITOS DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Crescimento de biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio

A cinética do processo de crescimento e utilização de substrato é caracterizada por 2 parâmetros fundamentais:

- A taxa específica máxima de crescimento (μ_H)
- A constante de semi-saturação para a utilização de substrato (K_S)

A taxa específica máxima de crescimento apresenta valores crescentes com a temperatura, dentro da zona mesofílica.

Para o crescimento de microrganismos heterotróficos em meio aeróbio, 2 estudos (Characklis e Gujer 1979, Muck e Grady 1974) efectuaram uma revisão da literatura sobre os efeitos da temperatura no parâmetro μ_H, tendo encontrado valores de C e θ compreendidos entre 0.032 e 0.251 $°C^{-1}$ e 1.03 e 1.28 respectivamente. A média dos valores encontrados por Characklis e Gujer (1979), que constitui a base de informação mais volumosa foi de C = 0.09 $°C^{-1}$, o que corresponde a θ = 1.094.

Henze *et al.* (1996) sugerem um valor de C compreendido entre 0.06 e 0.1 $°C^{-1}$. Este valor é considerado igualmente aplicável ao coeficiente de decaimento (b_H) e à taxa máxima específica de hidrólise (k_h).

A aplicação da expressão (3.47) é válida na zona de temperaturas de 0-32 °C . Para temperaturas na zona 32-40 °C a cinética do crescimento da biomassa heterotrófica mantém-se constante, decaindo drasticamente para temperaturas superiores e anulando-se para temperaturas da ordem dos 45 °C (Henze *et al.* 1996).

Quanto aos efeitos da temperatura no parâmetro K_S, os estudos existentes são escassos e os seus resultados não são conclusivos, não sendo possível concluir se K_S aumenta ou diminui com a temperatura (Grady *et al.* 1999). Assim,

regra geral este parâmetro é considerado constante para a gama de temperaturas normalmente encontradas nos sistemas de tratamento de águas residuais domésticas (8 a 25 °C).

Crescimento de biomassa heterotrófica em ambiente anóxico

Poucos estudos têm sido realizados para avaliar a influência da temperatura no crescimento de microrganismos heterotróficos em meio anóxico. Contudo os valores encontrados são semelhantes aos verificados em ambiente aeróbio (Grady *et al.* 1999; Henze *et al.* 1996).

Para o coeficiente específico de crescimento, Henze *et al.* (1996) propõem valores do coeficiente de temperatura compreendidos entre $C = 0.06$ a 0.12, semelhantes aos verificados para o crescimento em ambiente aeróbio.
Assim, enquanto não forem realizados mais estudos que permitam definir critérios mais rigorosos, é prática corrente adoptar valores do coeficiente de temperatura em ambiente anóxico idênticos aos definidos para o crescimento em ambiente aeróbio.

Crescimento de biomassa autotrófica

Os efeitos da temperatura no processo de nitrificação são bastante importantes em virtude de os microrganismos autotróficos apresentarem baixas taxas de crescimento mesmo em condições ambientais ideais. Assim, as variações sazonais de temperatura das águas residuais têm impactos significativos nas taxas de nitrificação observadas, podendo inclusivamente determinar a necessidade de promover alterações no regime de exploração do sistema (e.g. alteração da idade das lamas).

A utilização da expressão (3.47) na determinação da influência da temperatura no processo de nitrificação é válida para temperaturas compreendidas entre 10 e 25 °C. Para temperaturas superiores, até 30-35 °C a cinética do processo de nitrificação mantém-se sensivelmente constante, declinando rapidamente até se anular na faixa de temperaturas de 35 a 40 °C (Henze *et al.* 1996).

Characklis e Gujer (1979) apresentam 4 valores distintos para a taxa específica máxima de crescimento dos microrganismos autotróficos (μ_A) com um valor médio de $C = 0.108$, $\theta = 1.114$. Henze *et al.* (1996) sugerem um valor de C compreendido entre 0.08 e 0.12 $°C^{-1}$.

Relativamente aos valores dos coeficientes de temperatura para os 2 principais géneros de microrganismos nitrificantes, Nitrosomonas e Nitrobacter, Characklis e Gujer (1979), apresentam valores de $C = 0.111$, $\theta = 1.118$ para a taxa específica máxima de crescimento dos Nitrosomonas e $C = 0.066$, $\theta = 1.068$ para a taxa específica máxima de crescimento dos Nitrobacter.

Henze *et al.* (1996) propõem valores para o coeficiente de temperatura relativo à taxa específica máxima de crescimento de autótrofos (μ_A) de $C = 0.08$ a 0.12 para os Nitrosomonas e $C = 0.07$ a 0.1 para os Nitrobacter.

O processo de nitrificação é normalmente controlado pelos Nitrosomonas em virtude de a taxa de crescimento (e utilização de substrato) destes microrganismos ser bastante inferior à dos Nitrobacter.

Por esse motivo, o coeficiente de temperatura global do processo de nitrificação é sensivelmente igual ao coeficiente de temperatura relativo ao grupo dos Nitrosomonas.

Contrariamente ao verificado para os microrganismos heterotróficos, a constante de semi-saturação para a utilização de substrato nos microrganismos autotróficos, K_{NH}, aumenta com a temperatura.

Knowles *et al.* (1965) apresentam valores do coeficiente de temperatura para K_{NH} de:
$C = 0.118$, $\theta = 1.185$ para os Nitrosomonas
$C = 0.146$, $\theta = 1.157$ para os Nitrobacter

Processo de fermentação
Os processos de fermentação são igualmente influenciados pelo valor da temperatura no meio de cultura.

Henze *et al.* (1995) apresentam um coeficiente de temperatura genérico para a cinética do processo de fermentação, no contexto dos sistemas de remoção biológica do fósforo, com um valor de $C = 0.07$ ou $\theta = 1.07$.

Characklis e Gujer (1979) propõem valores para o coeficiente de temperatura da constante de semi-saturação para a utilização de produtos fermentados em meio anaeróbio, K_A, de $C = -0.100\ °C^{-1}$ e $\theta = 0.819$, indicando que K_A diminui com o aumento da temperatura.

Crescimento de fosfótrofos
As referências à influência da temperatura na cinética dos microrganismos acumuladores de fósforo são bastante escassas.

Henze *et al.* (1995) indicam de forma genérica que os processos associados aos microrganismos acumuladores de fósforo apresentam uma dependência da temperatura relativamente reduzida, com um coeficiente de temperatura genérico de $C = 0.04$, $\theta = 1.04$.

Posteriormente, Henze *et al.*(1996) propõem valores ligeiramente inferiores para o coeficiente de temperatura dos parâmetros μ_{PAO} e q_{PHA} (taxa específica máxima de crescimento de microrganismos acumuladores de fósforo e constante de armazenamento de poli-hidroxi-alcanoatos) compreendidos entre $C = 0.01$ a 0.02 ou $\theta = 1.01$ a 1.02.

Decaimento da biomassa

Os processo de manutenção, metabolismo endógeno, decaimento, lise e morte, englobados sob a designação genérica de decaimento da biomassa, estão intimamente relacionados com o processo de crescimento verificando-se que a temperatura apresenta uma influência no coeficiente de decaimento, b, semelhante à verificada para o coeficiente de crescimento específico.

Muck e Grady (1974) apresentam coeficientes de temperatura para b_H da ordem de 1.1 vezes os valores de μ_H. Assim, atendendo aos valores de μ_H referidos anteriormente, o coeficiente de temperatura para o coeficiente de decaimento da biomassa heterotrófica será da ordem de $C = 0.120$, $\theta = 1.104$.

Henze *et al.* (1996) apresentam valores semelhantes, da ordem de $C = 0.06$ a 0.10 ou $\theta = 1.06$ a 1.105.

Os estudos existentes sobre a influência da temperatura no processo de decaimento da biomassa autotrófica são muito escassos.

Henze *et al.* (1996) propõem valores para o coeficiente de temperatura associado ao coeficiente de decaimento da biomassa autotrófica (b_A) idênticos aos definidos para μ_A i.e. $C = 0.08$ a 0.12, reforçando a correlação dos efeitos da temperatura nos processos de crescimento e decaimento.

Assim, enquanto estudos complementares não permitirem definir critérios mais rigorosos a prática corrente tem sido a de considerar um coeficiente de temperatura para o processo de decaimento igual ao adoptado para o processo de crescimento.

Hidrólise de substrato particulado

Sendo a hidrólise um processo enzimático, é de esperar que o coeficiente de hidrólise, k_h, cresça com a temperatura.

Um estudo realizado por van Haandel *et al.* (1981) propõe valores para o coeficiente de temperatura para k_h, em ambiente aeróbio ou anóxico de $C = 0.058$, $\theta = 1.060$.

Henze *et al.* (1995) classificam o processo de hidrólise como apresentando um grau de dependência reduzido à influência da temperatura, propondo um coeficiente de temperatura global de $C = 0.04$, $\theta = 1.040$.

Posteriormente Henze *et al.* (1996) propõem uma gama de valores para o coeficiente de temperatura da taxa específica máxima de hidrólise (k_h), em ambiente aeróbio, variando entre C = 0.06 a 0.1 ou θ = 1.060 a 1.10.

Quanto à influência da temperatura na constante de semi-saturação K_X, conhecem-se apenas os valores indicados por Henze *et al.* (1987a) que estabelece valores típicos do parâmetro para as temperaturas de 10 e 20 °C, de onde se pode obter uma valor aproximado de $C = 0.1$.

Assim, com base nas referências anteriores, pode estabelecer-se um quadro de valores médios, ou respectivas gamas de variação, para os diferentes parâmetros dos processos biológicos (Quadro 3-2).

PARÂMETRO	Coeficiente de temperatura C ($°C^{-1}$)	
μ_H	0.06 a 0.1	Henze *et al.* (1996)
	0.09	Characklis e Gujer (1979)
b_H	0.06 a 0.12	Henze *et al.* (1996)
	0.12	Muck e Grady (1974)
k_h	0.06 a 0.1	Henze *et al.* (1996)
	0.058	van Haandel *et al.* (1981)
μ_A	0.08 a 0.12	Henze *et al.* (1996)
b_A	0.08 a 0.12	Henze *et al.* (1996)
K_{NH}	0.118	Knowles *et al.* (1965)
Processos de fermentação	0.07	Henze *et al.* (1995)
Crescimento dos PAO's	0.05	Henze *et al.* (1995)
K_A	0.1	Characklis e Gujer (1979)
μ_{PAO}	0.01 a 0.02	Henze *et al.* (1996)
K_X	0.1	Henze *et al.* (1987a)

Quadro 3-2 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros dos processos biológicos.

Efeito da temperatura na transferência de oxigénio

A taxa de transferência de oxigénio dos sistemas de arejamento é afectada pelas variações de temperatura da água residual através de 2 mecanismos com efeitos contrários:

- alteração da solubilidade do oxigénio na água
- alteração do coeficiente de difusão do oxigénio entre as fases líquida e gasosa

A diminuição de temperatura aumenta a concentração de saturação do oxigénio na água residual (concentração de equilíbrio) pelo que favorece a transferência de oxigénio para a fase líquida.

Por outro lado, o mecanismo de difusão do oxigénio entre as fases gasosa e liquida é favorecido com o aumento de temperatura da água residual. O efeito da temperatura neste mecanismo pode ser tratado através de uma relação do tipo Arrhenius:

$$K_{La}(T) = K_{La}(20) \cdot \theta^{(T-20)} \tag{3.51}$$

onde $K_{La}(T)$ e $K_{La}(20)$ representam o coeficiente de transferência de oxigénio à temperatura T e à temperatura de 20 °C respectivamente (T^{-1}).

O coeficiente de temperatura θ apresenta uma gama de variação típica compreendida entre 1.015 e 1.04. Um valor típico de θ = 1.024 é normalmente utilizado tanto para sistemas de arejamento por difusores como por arejadores mecânicos.

4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA

4.1 MODELAÇÃO DE SISTEMAS. CONCEITOS BÁSICOS

4.1.1 CONCEITO DE SISTEMA

O conceito básico no domínio da modelação de sistemas é o próprio conceito de sistema. Em termos genéricos, um sistema pode definir-se como um conjunto de objectos ou entidades, cujo comportamento se pretende estudar. É pois um conceito bastante genérico, sendo aplicável aos mais variados domínios do conhecimento e aos mais diversos tipos de problemas.

A particularização do conceito na análise de um problema concreto exige a definição de 3 elementos caracterizadores fundamentais:

- A *fronteira do sistema* que permite definir se um objecto ou entidade pertence ao sistema ou ao meio exterior envolvente;
- A *interacção com o meio exterior* através da definição das entradas (*"input"*) e saídas (*"output"*) do sistema;
- As *relações funcionais* entre os elementos do sistema e o exterior i.e. as entradas e saídas do sistema.

Assim, excluindo a definição das fronteiras, um sistema é descrito em termos das suas variáveis e das relações funcionais entre elas.

Essas variáveis (*variáveis do sistema*) podem classificar-se em (Figura 4–1):

- *Variáveis de entrada,* que caracterizam as solicitações do meio envolvente sobre o sistema e constituem o conjunto das *solicitações externas*;

- *Variáveis de estado,* que constituem o grupo de variáveis que definem o estado do sistema em qualquer instante e ponto ou sector do sistema;

- *Variáveis de saída,* que constituem as variáveis que caracterizam a resposta do sistema.

As variáveis de entrada podem ainda ser classificadas em *variáveis controladas,* se for possível exercer algum tipo de controle sobre o seu valor e *perturbações,* caso os respectivos valores não sejam susceptíveis de controle. Nos sistemas de tratamento de efluentes, constituem exemplos de variáveis de entrada, o caudal de águas residuais e o

caudal de ar fornecido aos reactores aeróbios. A primeira constitui (normalmente) uma *perturbação* dado que o seu valor não é controlável, enquanto a segunda é uma *variável controlada.*

As variáveis de estado num reactor biológico são, e.g. as concentrações dos diferentes componentes: S_S, S_O, S_{NH}, etc. Conhecendo os valores destes componentes em cada instante e em cada ponto do sistema, o seu estado fica perfeitamente definido.

As variáveis de saída correspondem às observações efectuadas no sistema e a sua definição depende da forma como é monitorizada a resposta do sistema. Num reactor biológico podemos ter como variáveis de saída, a concentração de oxigénio ou de CQO no efluente final do sistema. No entanto, a observação destes componentes também pode ser efectuada no próprio reactor, sendo nesse caso essas variáveis simultaneamente de saída e de estado pelo que, a diferenciação entre variáveis de estado e de saída depende igualmente da definição das fronteiras do sistema.

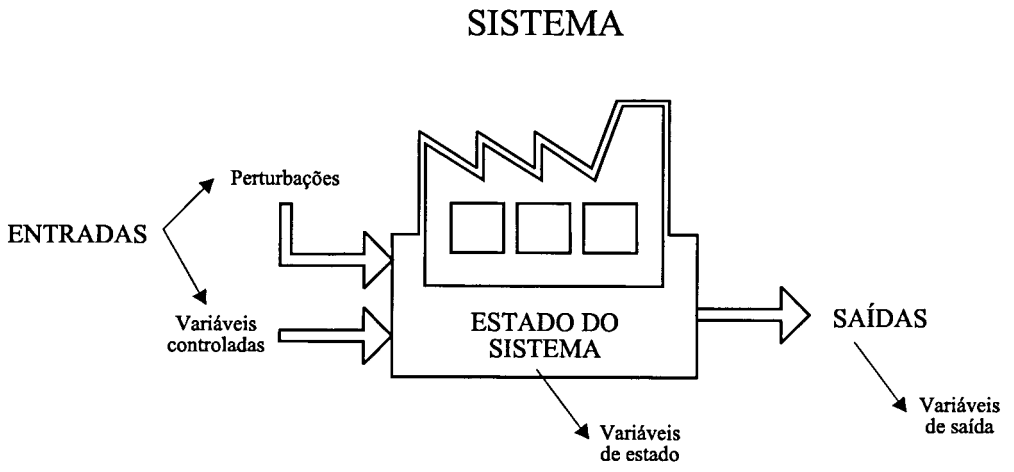


Figura 4–1 Conceito de sistema. Definição das variáveis do sistema.

No (Quadro 4-1) apresenta-se uma classificação típica das variáveis de um sistema de lamas activadas para a remoção da matéria orgânica carbonatada, constituído por um reactor de mistura completa e uma unidade de decantação secundária.

Para responder à pergunta básica de "como se comporta o sistema face a determinadas solicitações externas ?", podemos adoptar a abordagem experimental, concebendo e implementando experiências no sistema, que permitam responder às questões formuladas. Contudo, em diversas situações essa abordagem pode ser desadequada ou impossível de realizar, por ser muito dispendiosa, perigosa ou, muito simplesmente, porque o sistema ainda não existe.

CLASSE DE VARIÁVEL	REACTOR BIOLÓGICO	DECANTAÇÃO
Variáveis controladas	Caudal de ar	Caudal de recirculação de lamas
		Caudal de lamas em excesso
Perturbações	Caudal afluente	-
	CQO afluente	
Variáveis de estado	Concentração de S_S no reactor	SST das lamas recirculadas
	Concentração de S_{NO} no reactor	SST na zona de clarificação
	Concentração de O_2 no reactor	
Variáveis de saída	Concentração de O_2	Concentração de SST
	Concentração de S_S	Concentração de S_S

Quadro 4-1 Classificação das variáveis num sistema de tratamento biológico.

Esta última situação é aliás muito frequente, colocando-se sempre que se está na situação de dimensionamento de um novo sistema ou ampliação de um sistema existente. De igual modo, numa situação pós-construção ou pós-implementação, a análise de diferentes cenários de operação ou alteração dos objectivos para as saídas (eg. qualidade do efluente final numa ETAR), pode ser difícil de implementar com base em experiências realizadas directamente no sistema, dados os riscos de desestabilização do próprio sistema ou os custos que essas intervenções implicariam.

Nessas situações, a abordagem adequada, ou a única possível, consiste na utilização de um *modelo do sistema*, para realizar *simulações* do seu funcionamento e obter as respostas relativas ao seu comportamento. Na secção seguinte abordam-se os conceitos de *modelo* e *simulação*.

4.1.2 OS CONCEITOS DE MODELO E SIMULAÇÃO

No essencial um modelo constitui uma representação do sistema real, que permite responder às questões formuladas sobre o sistema, sem necessidade de o testar (Ljung e Glad 1994).

Uma simulação corresponde a uma utilização do modelo para simular o funcionamento do sistema real. A simulação constitui assim o equivalente numérico de uma experiência realizada no sistema real, permitindo obter de forma rápida, segura e económica, o comportamento do sistema face a determinado perfil de solicitações exteriores e/ou estado inicial do sistema.

O tipo de modelo ou representação do sistema pode assumir formas muito diversas podendo constituir um simples conjunto de conceitos, que nos indicam de forma qualitativa o seu comportamento, configurando um *modelo*

verbal do sistema (e.g. no sistema económico, um aumento das taxas de juro determina um aumento do desemprego).

Existe igualmente uma classe especial de modelos, desenvolvidos a partir da intuição e experiência, que registamos de forma involuntária no nosso subconsciente, recebendo por isso a designação de *modelos mentais*. É o tipo de modelo que utilizamos ao conduzir um veículo automóvel e que nos permite antecipar o comportamento do veículo.

Naturalmente, o modelo deverá ser uma representação com um nível de fidelidade e complexidade adequados ao nível de rigor pretendido para as respostas a obter.

Assim, os tipos de modelos utilizados normalmente nos domínios tecnológicos são os modelos *físicos* e *matemáticos*, que nos permitem quantificar o comportamento dos sistemas, de forma suficientemente rigorosa.

Os primeiros constituem uma representação física do sistema real (vulgarmente designado por protótipo), construída a uma escala adequada, onde é possível realizar um conjunto de experiências e medições que, por aplicação de relações apropriadas (Teoria da Semelhança), permitem caracterizar o comportamento do sistema real.

Esta constituiu a abordagem básica adoptada num passado relativamente recente, antes do "boom" verificado na capacidade de cálculo dos computadores. Continua, no entanto, a ser uma metodologia importante e aplicada em diversos domínios da engenharia civil, como as obras hidráulicas, as estruturas especiais, etc..

Contudo, o rápido desenvolvimento do sector da informática tem vindo a reforçar a importância dos modelos matemáticos. Nestes modelos o sistema real é representado por um modelo conceptual, traduzido num conjunto de relações matemáticas envolvendo as variáveis do sistema (Figura 4–2). Essas relações matemáticas permitem obter os valores das variáveis de estado e de saída a partir do valores das variáveis de entrada e/ou estado inicial do sistema i.e. a partir das solicitações externas do sistema e/ou a sua configuração inicial.

Os modelos matemáticos são actualmente aplicados nos mais variados domínios tecnológicos, existindo diferentes tipos e estruturas de modelos.

A sua classificação pode efectuar-se de diferentes formas. Uma das classificações comuns baseia-se na estrutura do modelo, podendo, desse ponto de vista, classificar-se os modelos em:

- *Mecanísticos* se os modelos são baseados na compreensão dos mecanismos dos processos a decorrer no sistema;
- *Empíricos* também designados por modelos "*black-box*" ou "*input-output*". Estes modelos resumem-se normalmente a relações matemáticas simples entre as entradas ("*input*") e saídas ("*output*) do sistema sem, no entanto, procurar explicar o funcionamento interno do sistema;

- *Híbridos* ou "*grey-box*", baseados na compreensão de alguns dos mecanismos internos do sistema mas adoptando relações empíricas para modelar os mecanismos mais complexos ou cuja compreensão não foi obtida.

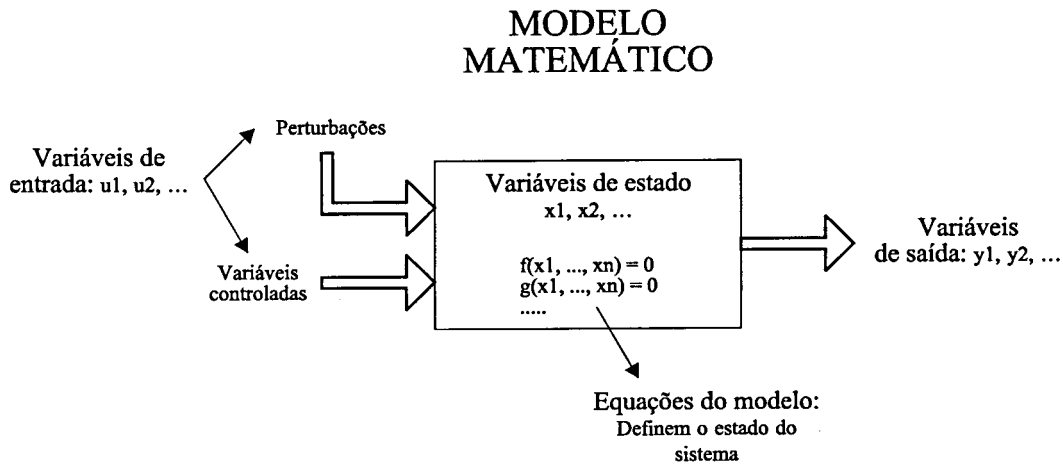


Figura 4–2 Conceito de modelo matemático. Definição das variáveis do modelo.

Outra classificação baseia-se na natureza das *entradas* e *saídas* do sistema, podendo, desse ponto de vista, classificar-se os modelos em:

- *Determinísticos* quando as entradas e saídas do sistema podem ser definidas de forma exacta, sem terem associado qualquer grau de incerteza ou aleatoriedade;
- *Estocásticos* quando alguma das variáveis de entrada ou saída do modelo constituem variáveis estocásticas, descritas em termos de determinada distribuição probabilística.

Outra classificação baseia-se na influência da componente temporal. Assim, podemos ter modelos:

- *Estáticos* se a resposta do modelo, em cada instante, depende apenas dos valores das entradas no sistema nesse mesmo instante, não dependendo do estado anterior do sistema;
- *Dinâmicos* se a resposta do modelo, em cada instante, depende dos valores actuais e anteriores das entradas e do estado do sistema. As alterações do estado do sistema podem resultar de alterações nas entradas ou simplesmente das variáveis de estado, mantendo-se constantes as solicitações exteriores ao sistema. (e.g. sucessivas fases de operação de um reactor batch). Os modelos dinâmicos podem ainda classificar-se em temporalmente *contínuos* e *discretos* consoante a variável tempo assuma valores contínuos ou discretos.

Os modelos podem ainda classificar-se relativamente à variação espacial das variáveis de estado em:

- Modelos de *parâmetros agregados* (*"Lumped model"*) quando o estado do sistema é invariante no espaço (ou considerado como tal) i.e. o valor das variáveis de estado é independente do ponto onde é feita a sua avaliação. É a situação verificada e.g. nos reactores de mistura completa onde se admite que a concentração dos componentes é idêntica em qualquer ponto do reactor;
- Modelo de *parâmetros distribuídos* (*"Distributed model"*) quando o estado do sistema varia no domínio espacial. É a situação verificada e.g. nos reactores tipo êmbolo onde a concentração dos componentes varia ao longo do reactor.

Os modelos apresentados nos capítulos 6 e 7 e adoptados na modelação e dimensionamento dos sistemas de biomassa suspensa, incluem-se no grupo dos modelos mecanísticos dinâmicos, dado serem baseados na compreensão dos processos biológicos a decorrer no sistema e o seu estado, em cada instante, depender do estado verificado em momentos anteriores.

Nesses sistemas, apesar de as variáveis de entrada (caudais e cargas orgânicas) serem efectivamente variáveis estocásticas, a abordagem de modelação adoptada, considera normalmente valores médios ou padrões bem definidos para as variações diurnas ou sazonais desses factores, pelo que os modelos utilizados são do tipo determinístico.

Nesta secção definiu-se um conjunto de termos e conceitos básicos da modelação de sistemas, que serão utilizados nos capítulos subsequentes.

Nas secções seguintes abordam-se aspectos fundamentais da modelação de sistemas de biomassa suspensa para o tratamento de efluentes, nomeadamente da modelação dos reactores biológicos e dos órgãos de decantação secundária.

4.2 MODELAÇÃO DE REACTORES DE BIOMASSA SUSPENSA

4.2.1 BALANÇOS MÁSSICOS

As alterações na composição e concentração dos diversos componentes presentes num reactor biológico resultam de dois processos fundamentais:

- O transporte de substâncias através do sistema, por mecanismos de advecção e/ou dispersão;
- O desenvolvimento de reacções bioquímicas no interior das fronteiras do sistema.

A modelação destes processos nos sistemas de biomassa suspensa baseia-se no princípio fundamental da conservação da massa. Em termos genéricos este princípio enuncia que, num dado volume finito, a diferença entre

a massa entrada e saída num dado intervalo de tempo, é igual à variação da massa no interior desse volume, no mesmo intervalo de tempo.

Este princípio envolve assim a definição de um volume que estabeleça as fronteiras de aplicação do balanço mássico, normalmente designado por *volume de controle.*

Em reactores onde a concentração dos diversos constituintes pode considerar-se homogénea (e.g. reactores de mistura completa), o volume de controle pode coincidir com o próprio reactor. Nas restantes situações, o volume de controle deve ser um elemento infinitesimal para o qual se possam admitir constantes as concentrações dos diferentes componentes, de modo a permitir o estabelecimento das correspondentes equações de balanço mássico.

Definido o volume de controle, as equações de balanço mássico são desenvolvidas para cada um dos componentes presentes no sistema (reagentes ou produtos de reacção). A sua forma geral, para um componente genérico *C*, é dada por:

$$\begin{pmatrix}\text{Taxa de variação}\\ \text{do componente } C\\ \text{no interior do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\text{Taxa de entrada}\\ \text{do componente } C\\ \text{na fronteira do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Taxa de saída}\\ \text{do componente } C\\ \text{na fronteira do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Taxa de reacção}\\ \text{do componente } C\\ \text{no interior do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix} \qquad (4\text{-}1)$$

tendo todos os termos da equação as unidades de massa/tempo.

Numa situação de regime permanente a variação da concentração dos componentes no tempo é nula pelo que a equação reduz-se a:

$$0=\begin{pmatrix}\text{Taxa de entrada}\\ \text{do componente } C\\ \text{na fronteira do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Taxa de saída}\\ \text{do componente } C\\ \text{na fronteira do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Taxa de reacção}\\ \text{do componente } C\\ \text{no interior do}\\ \text{sistema}\end{pmatrix} \qquad (4\text{-}2)$$

O termo relativo à taxa de variação do composto *C* no sistema é expresso em termos da derivada da massa do componente em ordem ao tempo: $d(VC)/dt$.

Os termos relativos à entrada e saída do componente através das fronteiras do sistema, são termos de transporte, resultantes dos fluxos mássicos do componente no afluente e efluente do volume de controle.

O termo de reacção representa a taxa de produção ou consumo do componente *C* no volume de controle e engloba todas as transformações bioquímicas em que o componente estiver envolvido. Uma taxa de reacção positiva

significa que o componente está a ser produzido. Inversamente, uma taxa negativa significa que o componente está a ser consumido.

Conforme indicado no Capítulo 3, regra geral a taxa de reacção de um dado componente é função das concentrações de diversos outros componentes. Assim, de um modo geral, a solução das equações de balanço mássico exige a integração de um sistema de equações diferenciais que, dado o estado inicial e os valores das variáveis de entrada (caudais e cargas orgânicas), permitem determinar a evolução do estado do sistema ao longo do tempo.

4.2.2 TIPOS DE REACTORES BIOLÓGICOS

A geometria e o grau de agitação verificados num reactor biológico influenciam de forma determinante o seu comportamento do ponto de vista hidráulico e biológico.

Nas estações de tratamento de águas residuais, dada a geometria regular dos reactores, o tipo de comportamento encontrado situa-se entre 2 limites teóricos ou ideais: O reactor ideal de *mistura completa* e o reactor ideal de *escoamento tipo êmbolo*.

Nas secções seguintes apresentam-se os fundamentos teóricos da modelação desses tipos de reactores ideais e faz-se uma análise do comportamento dos reactores designados por *não ideais*, mais frequentes na prática, que apresentam um comportamento intermédio entre estes 2 limites.

4.2.2.1 REACTORES IDEAIS

4.2.2.1.1 REACTORES IDEAIS DE MISTURA COMPLETA

Neste tipo de reactores a configuração dos tanques e as características do sistema de agitação garantem uma perfeita homogeneização do seu conteúdo (Figura 4–3).

Os fluxos afluentes ao reactor consideram-se instantaneamente dispersos no seu interior, garantindo uma perfeita homogeneização e uma concentração dos diferentes componentes invariante no espaço. Assim, as concentrações de um componente no reactor e no seu efluente são idênticas.

Atendendo a esta característica, o volume de controle a considerar nas equações de balanço mássico pode coincidir com o próprio reactor. Desse modo, a equação de balanço mássico para um componente genérico C, num reactor ideal de mistura completa, tem a seguinte forma:

$$\frac{d(VC)}{dt} = Q_0 C_0 - QC + r_C V \tag{4-3}$$

onde Q_0, C_0 e Q, C representam o caudal e concentração do componente C, respectivamente no afluente e efluente ao reactor, r_C a taxa de reacção (produção ou consumo) do componente C e V o volume do reactor.

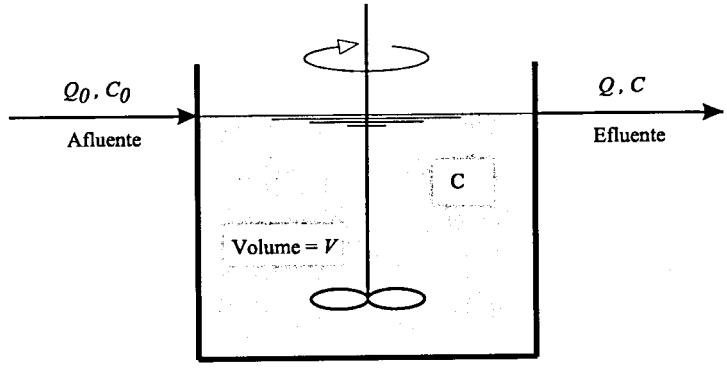


Figura 4–3 Reactor de mistura completa.

A equação (4-3) considera implicitamente que o volume do reactor não é constante ao longo do tempo. De facto, numa situação normal, o caudal afluente varia ao longo do dia provocando uma variação do caudal efluente (Q) que depende das características hidráulicas do reactor (geometria do reactor e do dispositivo de saída). De uma maneira geral, o reactor provoca um amortecimento das variações do caudal afluente, resultante do armazenamento no seu interior (Figura 4–4). Na hipótese de se poder admitir que o nível de liquido no reactor se mantém constante, então o efeito de amortecimento é nulo e as variações de caudal afluente são transmitidas instantaneamente ao efluente (Figura 4–4).

A necessidade de considerar a variação do volume do reactor depende do grau de detalhe que se pretende adoptar para o modelo bem como da importância dessa variação de volume quer em termos absolutos como, e principalmente, em termos do seu impacto nos processos que se pretendem modelar.

Regra geral, os tempos de retenção hidráulica, a área do reactor e as características dos dispositivos de descarga, conduzem a variações desprezáveis no volume do reactor quer em termos absolutos quer em termos do seu impacto nos processos biológicos a decorrer no sistema.

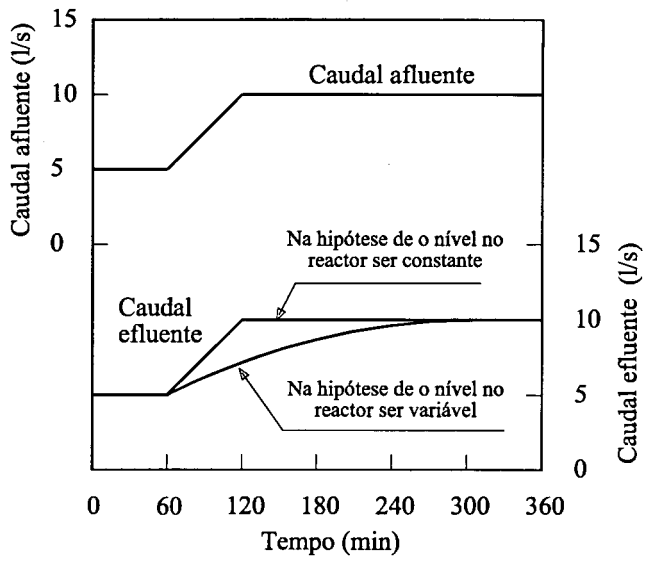


Figura 4–4 Resposta de um reactor de mistura completa às variações do caudal afluente.

Deste modo, é prática corrente considerar que o volume do reactor é constante, implicando, assim, a igualdade entre o caudal afluente e efluente ao sistema.

A equação (4-3) assume então a forma:

$$V\frac{dC}{dt}=Q_0(C_0-C)+r_C V \tag{4-4}$$

Se o caudal e a composição do afluente ao reactor apresentarem um padrão constante no tempo, o reactor evoluirá para uma situação de regime permanente onde a variação da concentração dos componentes se anula.

Nessa situação a equação de balanço terá a forma:

$$\frac{Q_0}{V}(C_0-C)+r_C=0$$
ou
$$\frac{(C_0-C)}{\theta}+r_C=0 \tag{4-5}$$

onde $\theta = V/Q_0$, representa o tempo de retenção hidráulico no reactor.

As equações anteriores aplicam-se a um componente genérico *C*, pelo que, de um modo geral, a modelação de um sistema de mistura completa, onde ocorrem simultaneamente diversos processos bioquímicos envolvendo *m* componentes, implica o estabelecimento de *m* equações de balanço mássico.

4.2.2.1.2 REACTORES IDEAIS TIPO ÊMBOLO

Num reactor ideal tipo êmbolo ou pistão, admite-se que a velocidade de escoamento e a concentração dos componentes é uniforme em qualquer secção transversal do reactor. Considera-se igualmente não existir qualquer dispersão ou mistura na direcção axial, sendo o escoamento perfeitamente rectilíneo ao longo de todo o comprimento do reactor.

A alimentação é feita na extremidade de montante ou distribuída em diversos pontos ao longo do reactor (alimentação escalonada) e o efluente final é extraído da extremidade de jusante.

Dadas as características do processo de transporte de massa, o desenvolvimento dos processos biológicos no interior do sistema estabelece naturalmente um gradiente de concentração dos diversos componentes ao longo do reactor.

Dado admitir-se a uniformidade da concentração dos diversos componentes na direcção radial, o volume de controlo a considerar nas equações de balanço mássico será um elemento infinitesimal de secção igual à do reactor e comprimento *dx*, ao longo do qual se pode admitir uma concentração constante dos diversos componentes (Figura 4–5).

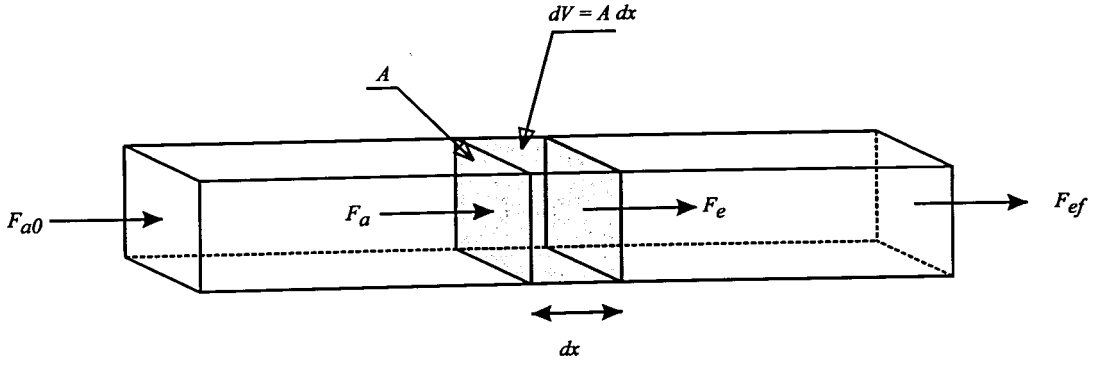


Figura 4–5 Volume de controlo num reactor tipo êmbolo.

Aplicando a equação geral de balanço mássico (equação (4-1)) ao componente genérico *C* obtém-se:

$$A\,dx\frac{\partial C}{\partial t} = F_a A - F_e A + A\,dx\,r_C \qquad (4\text{-}6)$$

onde

A- Secção transversal do reactor (L^2)

F_a, F_e- Fluxos mássicos afluente e efluente no elemento infinitesimal ($ML^{-2}T^{-1}$)

r_C – Taxa de reacção do componente C ($ML^{-3}T^{-1}$)

O fluxo afluente i.e. a massa do componente C entrada através das fronteiras do sistema na unidade de tempo, é dado por:

$$F_a = UC \tag{4-7}$$

sendo U e C a velocidade de escoamento e a concentração do componente C à entrada do elemento diferencial.

O fluxo efluente é dado por:

$$F_e = F_a + \frac{\partial F_a}{\partial x} dx = UC + \frac{\partial (UC)}{\partial x} dx \tag{4-8}$$

substituindo (4-7) e (4-8) em (4-6) obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial (UC)}{\partial x} + r_C \tag{4-9}$$

ou, se a velocidade de escoamento ao longo do reactor for constante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U\frac{\partial C}{\partial x} + r_C \tag{4-10}$$

A equação anterior é válida para situações em que não há alimentação ao longo do reactor. No entanto ela pode ser facilmente generalizada para admitir alimentações distribuídas. Na secção 4.2.2.2.2 é abordada essa situação.

4.2.2.2 REACTORES NÃO IDEAIS

Na generalidade das situações os reactores apresentam características de escoamento que não se ajustam perfeitamente aos modelos de reactores ideais apresentados na secção anterior.

O caso mais frequente é talvez o do reactor tipo êmbolo onde os sistemas de arejamento e/ou agitação, para manutenção da biomassa em suspensão, introduzem um nível de turbulência e dispersão que o afasta do comportamento do reactor ideal.

Mas também a geometria do reactor, em particular a sua relação comprimento/largura, imposta (e.g.) por condicionalismos de espaço, pode conferir características de escoamento intermédias entre os modelos ideais.

Apresentam-se em seguida as 2 principais abordagens para a modelação de reactores não ideais.

4.2.2.2.1 SISTEMA DE *N* REACTORES EM SÉRIE

A modelação de um reactor cujas características (geométricas, etc.) lhe conferem um padrão de escoamento intermédio entre a mistura completa e o escoamento tipo êmbolo pode ser facilmente efectuado através de um sistema de *N* reactores de mistura completa em série.

A justificação para a adopção desta metodologia pode entender-se analisando o comportamento desses sistemas.

Na Figura 4–6 representa-se um sistema de *N* reactores de mistura completa em série, com volumes $V_1 = V_2 = \ldots = V_N$, ao qual aflui um caudal Q.

No instante zero, no afluente ao 1° reactor passa a injectar-se uma quantidade constante de elemento traçador inerte, que conduz ao estabelecimento de uma concentração constante de traçador no afluente, C_{T0} (injecção do tipo "degrau" - ver secção 4.2.2.3.1).

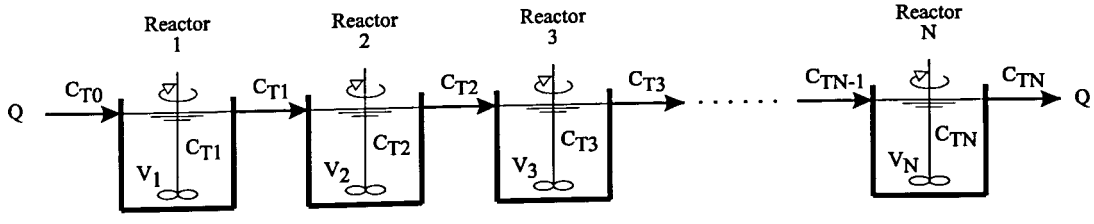


Figura 4–6 Sistema de *N* reactores de mistura completa em série.

A aplicação sucessiva das equações. de balanço mássico para os *N* reactores permite obter a seguinte relação entre as concentrações do elemento traçador no afluente e no enésimo reactor da cadeia $C_{TN}(t)$, em função do tempo:

$$\frac{C_{TN}(t)}{C_{T0}}=1-\left[1+\frac{t}{\theta_i}+\frac{\left(\frac{t}{\theta_i}\right)^2}{2!}+\mathrm{L}+\frac{\left(\frac{t}{\theta_i}\right)^{N-1}}{(N-1)!}\right]e^{-\frac{t}{\theta_i}} \tag{4-11}$$

onde θ_i representa o tempo de retenção hidráulica em cada um dos N reactores.

Nas condições enunciadas de alimentação do elemento traçador (concentração no afluente constante no tempo), a relação $C_{TN}(t)/C_{T0}$ coincide com a função cumulativa de distribuição de tempos de retenção hidráulica no reactor ($F(t)$):

$$F(t)=\frac{C_{TN}(t)}{C_{T0}}\ ;\ 0\le F(t)\le 1 \tag{4-12}$$

Para cada instante t, a função $F(t)$ dá a fracção de elementos do efluente que permaneceram no sistema por um período de tempo inferior a t, i.e. apresentaram tempos de residência no sistema inferiores a t.

Na Figura 4–7 representam-se os perfis da função $F(t)$ em função do número de reactores do sistema.

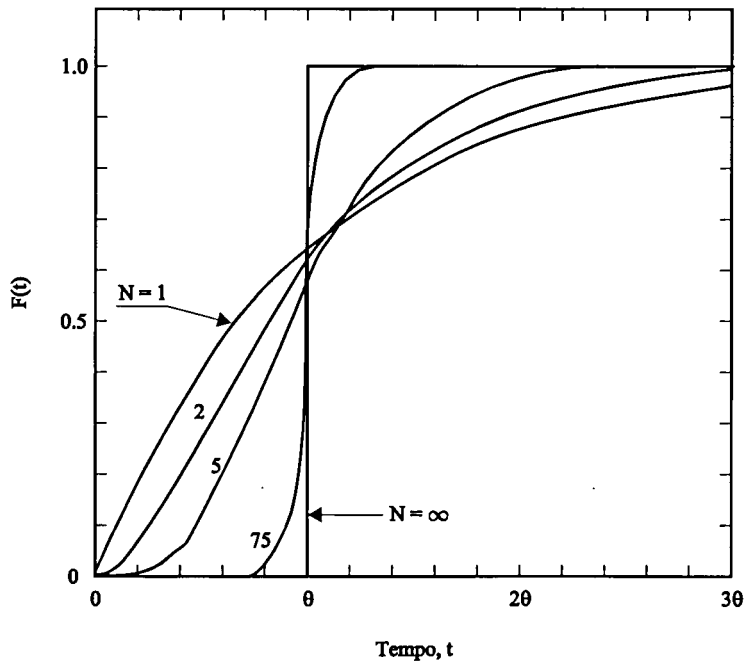


Figura 4–7 Resposta de um sistema de N reactores em série a uma injecção tipo degrau de um traçador. (θ no eixo das abcissas representa o tempo de retenção hidráulico total dos N reactores).

Para $N = 1$ tem-se a resposta típica de um reactor de mistura completa. Para $N = \infty$ tem-se a resposta típica de um reactor ideal tipo êmbolo i.e., a concentração do elemento traçador no efluente mantém-se nula até se atingir o instante igual ao tempo de retenção hidráulica do sistema: $t=\theta$. Nesse momento a concentração do elemento traçador no efluente passa a ser igual à concentração na alimentação ao sistema.

Conclui-se que, fazendo variar o número de reactores é possível modelar qualquer comportamento intermédio entre o reactor ideal de mistura completa e o reactor ideal tipo êmbolo.

A determinação do número de reactores a considerar para modelar uma situação concreta pode efectuar-se com base na experiência ou informação disponível relativa a situações semelhantes. Por exemplo, Murphy e Boyko (1970) concluem que a maioria dos reactores de lamas activadas tipo êmbolo podem considerar-se equivalentes a um conjunto de 3 a 5 reactores de mistura completa em série.

Para uma avaliação mais rigorosa do número de reactores a considerar, pode recorrer-se à realização de ensaios experimentais, onde se procede à injecção de elementos traçadores no afluente ao reactor. Na secção 4.2.2.3 apresentam-se as metodologias de caracterização do comportamento hidráulico dos reactores com base em ensaios com traçadores.

4.2.2.2.2 MODELO DE DISPERSÃO AXIAL

Nesta abordagem a modelação das condições de escoamento "não ideais" é efectuada através da adição de um termo de dispersão à equação de balanço mássico para um reactor em regime ideal tipo êmbolo. Este termo procura modelar os efeitos de agitação e mistura verificados num reactor real.

Nos reactores tipo êmbolo não ideal, o fluxo do componente genérico C, afluente ao volume de controlo ΔV (Figura 4–5) é dado por:

$$F_a = UC - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \tag{4-13}$$

onde D_L é o coeficiente de dispersão axial (L^2T^{-1}).

O fluxo efluente do volume de controlo é dado por:

$$F_e = F_a + \frac{\partial F_a}{\partial x} dx$$

ou (4-14)

$$F_e = \left[UC + \frac{\partial (UC)}{\partial x} dx \right] - D_L \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \right]$$

Substituindo (4-13) e (4-14) na equação de balanço mássico para o reactor êmbolo ideal (4-6) obtém-se a equação de balanço do modelo de dispersão axial para o reactor êmbolo não ideal:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial (UC)}{\partial x} + r_C \tag{4-15}$$

ou, para a situação de a velocidade de escoamento ser constante ao longo do reactor:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} + r_C \tag{4-16}$$

Esta expressão pode ser escrita em termos do comprimento adimensional $\frac{x}{L}$ e do tempo adimensional $\tau = \frac{t}{\theta}$, onde x e L representam a coordenada axial e o comprimento total do reactor, respectivamente, e θ o tempo de retenção hidráulico.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{D_L}{UL} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} + \theta r_C \tag{4-17}$$

O termo D_L/UL, designado por "número de dispersão", é uma medida do grau de dispersão no reactor. Por vezes é usado o termo inverso, UL/D_L, que recebe a designação de número de Peclet.

A evolução do comportamento hidráulico do reactor em função do número de dispersão, pode ser apreciada resolvendo a equação (4-16), para uma injecção, em degrau, de um elemento traçador inerte no afluente ao reactor. A solução expressa em termos da função cumulativa de distribuição dos tempos de retenção hidráulica, F(t), apresenta-se na Figura 4–8.

Para um número de dispersão nulo o reactor apresenta as características de escoamento tipo êmbolo ideal. Para um número de dispersão infinito, o reactor apresenta um comportamento do tipo mistura completa.

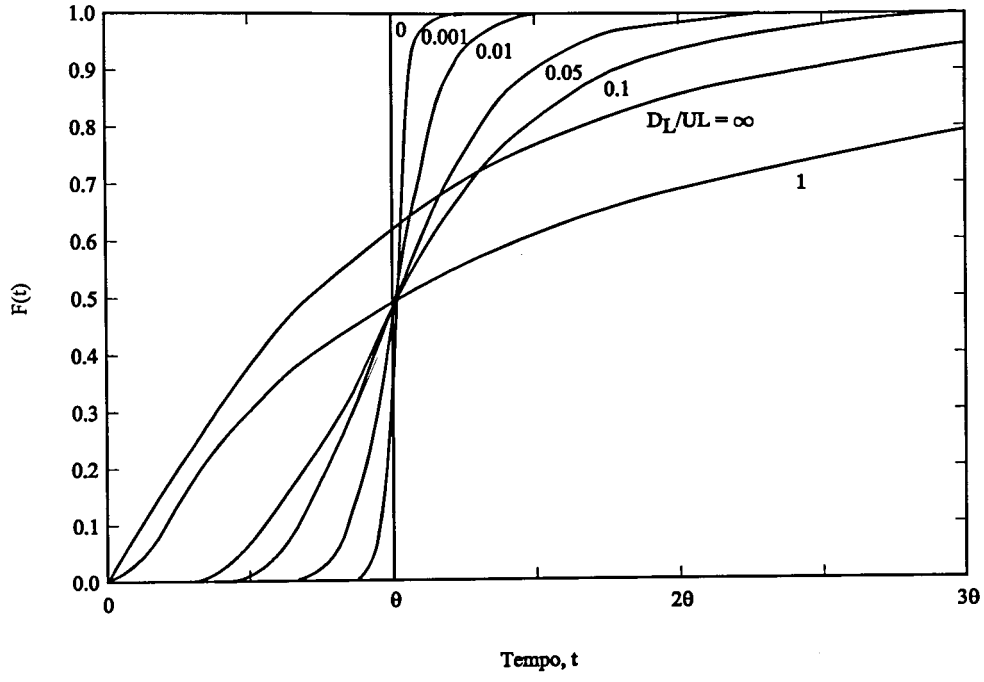


Figura 4–8 Função F(t) para diferentes valores do número de dispersão.

As equações anteriores são válidas para o caso de a alimentação se efectuar no início do reactor. Contudo, é frequente utilizar nos reactores tipo êmbolo uma alimentação do tipo escalonado.

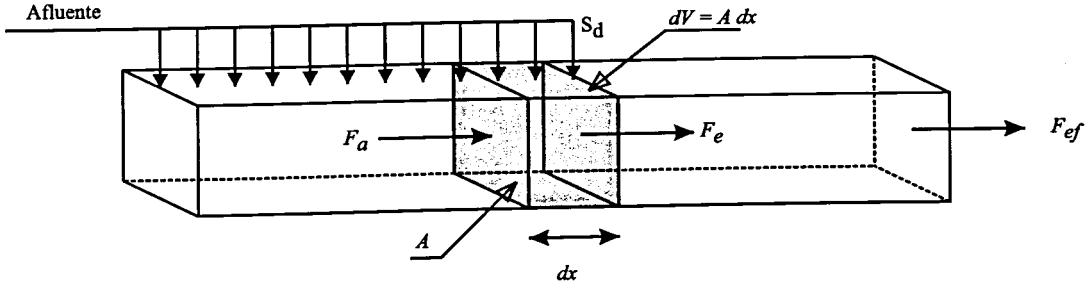


Figura 4–9 Volume de controlo para um reactor tipo êmbolo com alimentação escalonada.

Admitindo um padrão uniforme para a alimentação escalonada ao reactor (Figura 4–9), a equação de balanço mássico para o componente genérico C, aplicada ao volume de controle infinitesimal ΔV será:

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = F_a A + S_d dx - F_e A + \Delta V r_C \tag{4-18}$$

onde S_d representa a massa de componente C afluente ao reactor por unidade de tempo e de comprimento ($ML^{-1}T^{-1}$) sendo dada por:

$$S_d = q \cdot C_0 \tag{4-19}$$

onde q representa o caudal afluente por unidade de comprimento da zona de alimentação ao reactor.

Substituindo na expressão anterior F_a e F_e pelas expressões (4-13) e (4-14) obtém-se:

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = \left[UC - D_L \frac{\partial C}{\partial x}\right] A + S_d dx - \left\{\left[UC + \frac{\partial (UC)}{\partial x} dx\right] - D_L \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) dx\right]\right\} A + r_C \Delta V \tag{4-20}$$

e simplificando obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{S_d}{A} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial (UC)}{\partial x} + r_C \tag{4-21}$$

Apesar de a equação anterior ter sido obtida com base num padrão de alimentação uniforme, é fácil verificar que ela é mais genérica e aceita igualmente padrões de alimentação variáveis ao longo do reactor. Nessa hipótese apenas se altera a natureza do termo S_d, que deixa de ser um parâmetro e passa a ser uma variável, função da coordenada axial do reactor.

4.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DE REACTORES COM BASE EM ENSAIOS COM TRAÇADORES

4.2.2.3.1 TIPOS DE ENSAIOS

A forma mais simples de determinar o comportamento hidráulico de reactores consiste na adição de traçadores não reactivos (ou inertes) ao afluente e na observação do modo como o traçador é transportado através do efluente.

É possível realizar diversos tipos de ensaios, a que correspondem diferentes modalidades de injecção do elemento traçador. No entanto, os 2 métodos mais comuns consistem na injecção sob a forma de um impulso ou sob a forma de degrau (Figura 4–10).

Na injecção tipo impulso, uma massa M (kg) de elemento traçador é injectada instantaneamente no afluente ao reactor.

Na injecção tipo degrau, o reactor passa instantaneamente a receber no afluente uma concentração constante de elemento traçador e essa injecção é mantida até se atingir uma concentração estabilizada de traçador no efluente (regime permanente).

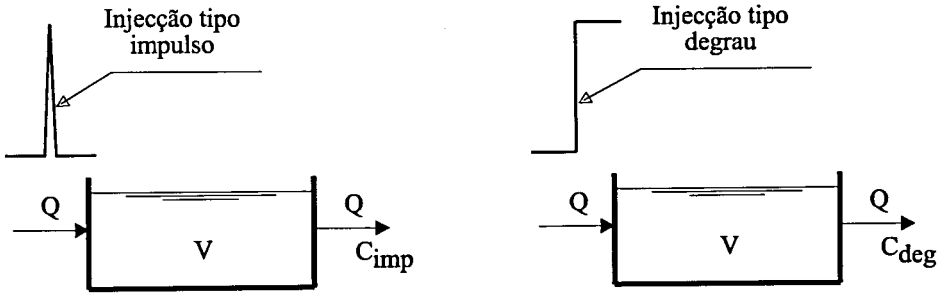


Figura 4–10 Tipos de ensaios com traçadores.

Qualquer destes métodos permite determinar a forma como se distribuem os tempos de residência dos elementos de fluido no interior do reactor. O ensaio do tipo impulso apresenta a vantagem de conduzir a um menor consumo do composto usado como traçador. Todavia apresenta o inconveniente de exigir uma maior frequência de amostragem, de modo a garantir a correcta caracterização das concentrações de traçador à saída do reactor.

As tintas fluorescentes, tais como a Rodamina, são o tipo de traçador com utilização mais frequente dado possuírem um conjunto de características favoráveis: não tóxico, não reactivo e detectável em concentrações muito reduzidas. Contudo, outros tipos de traçadores podem igualmente ser utilizados tais como o Lítio, os Fluoretos ou o Cloreto de Sódio.

4.2.2.3.2 DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RETENÇÃO HIDRÁULICA

Os elementos de fluido no interior de um reactor não-ideal percorrem caminhos diferenciados pelo que apresentam igualmente diferentes tempos de retenção ou residência no reactor.

A função E, designada por função de distribuição de tempos de residência (DTR), permite definir a forma como se distribuem esses tempos de residência no fluxo efluente do reactor. A função E dá, em cada instante t, a fracção de elementos de fluido que permanecem no reactor por um período de tempo igual a t e tem as dimensões T^{-1} (Figura 4–11).

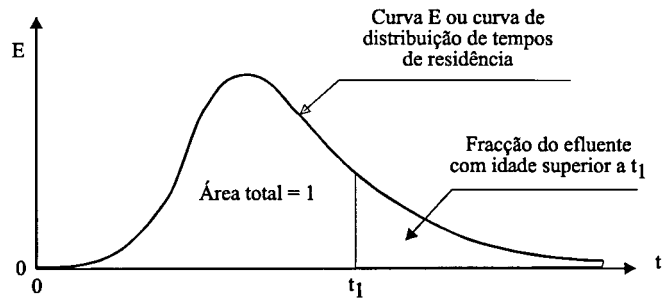


Figura 4–11 Curva de distribuição dos tempos de residência num reactor.

Normalmente, a curva *E* é apresentada de forma normalizada de modo a que a área total sob a curva seja unitária:

$$\int_0^\infty E dt = 1 \tag{4-22}$$

Este conceito de distribuição de tempo de residência exige no entanto que os elementos de fluido só entrem e saiam uma única vez através das fronteiras do reactor. Ou seja, admite-se a inexistência de difusão ou mecanismos de transporte nas fronteiras do reactor (e.g. vórtices), que permitam que um elemento de fluido entre ou saia do reactor mais que uma vez. Um reactor que cumpra estas condições designa-se por "fechado" (closed vessel). Os reactores onde esta condição não é observada recebem a designação de "abertos" (open vessel).

Assim, a curva *E* (Figura 4–11) permite definir a fracção de elementos, no fluxo efluente, com idades ou tempos de residência compreendidos entre *t* e *t*+*dt*:

$$E dt \tag{4-23}$$

A fracção de elementos com uma idade inferior a t_1 será:

$$\int_0^{t_1} E dt \tag{4-24}$$

A fracção de elementos com idade superior a t_1 será:

$$\int_{t_1}^\infty E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \tag{4-25}$$

A curva *E* pode ser obtida experimentalmente através da injecção de um traçador. Para um ensaio num reactor de volume V (m^3) atravessado por um caudal Q (m^3/s), onde se efectue uma injecção do tipo impulso de uma massa M

(kg) de traçador, a curva E obtém-se a partir da determinação da variação ao longo do tempo das concentrações de traçador no efluente do reactor, C_{imp} (Figura 4–12).

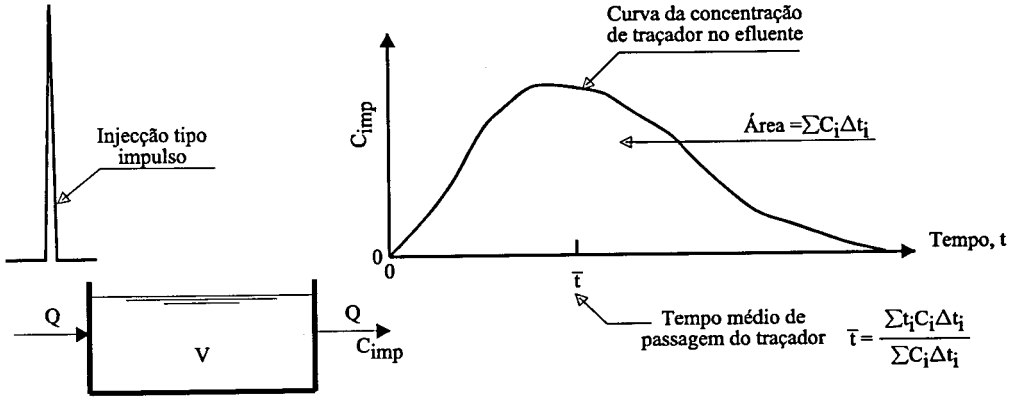


Figura 4–12 Variação no tempo das concentrações de traçador no efluente do reactor para um ensaio tipo impulso.

Para obter a curva E basta normalizar a curva C_{imp} de modo a que a área total sob a curva seja unitária.

Um balanço mássico aplicado ao volume total do reactor permite obter (atendendo a que o elemento traçador é não reactivo):

$$\text{Área sob a curva } C_{imp}: \quad A = \int Cdt \cong \sum C_i \Delta t_i = \frac{M}{Q} \tag{4-26}$$

$$\text{Média da curva } C_{imp}: \quad \bar{t} = \frac{\int_0^\infty tCdt}{\int_0^\infty Cdt} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{V}{Q} \tag{4-27}$$

A curva E é assim dada por:

$$E = \frac{C_{imp}}{A} = \frac{C_{imp}}{M/Q} \tag{4-28}$$

De modo a facilitar a interpretação dos resultados experimentais, por vezes é conveniente definir a curva E em função do parâmetro de tempo adimensional $\tau = t/\bar{t}$, onde $\bar{t}$ representa o tempo médio de residência. Assim:

$$E_\tau = \bar{t} \cdot E = \frac{V}{Q}\frac{C_{imp}Q}{M} = \frac{V}{M}C_{imp} \tag{4-29}$$

Conforme referido anteriormente, estas expressões para a definição da função E só são exactas para reactores "fechados". Contudo, essa é a situação normalmente encontrada nos ensaios com traçadores onde a injecção e a recolha do efluente são efectuadas em secções imediatamente a montante e a jusante do reactor em análise.

Para uma experiência onde se adopte uma injecção de traçador do tipo degrau, a curva das concentrações do elemento traçador no efluente do reactor tem a configuração indicada na Figura 4–13.

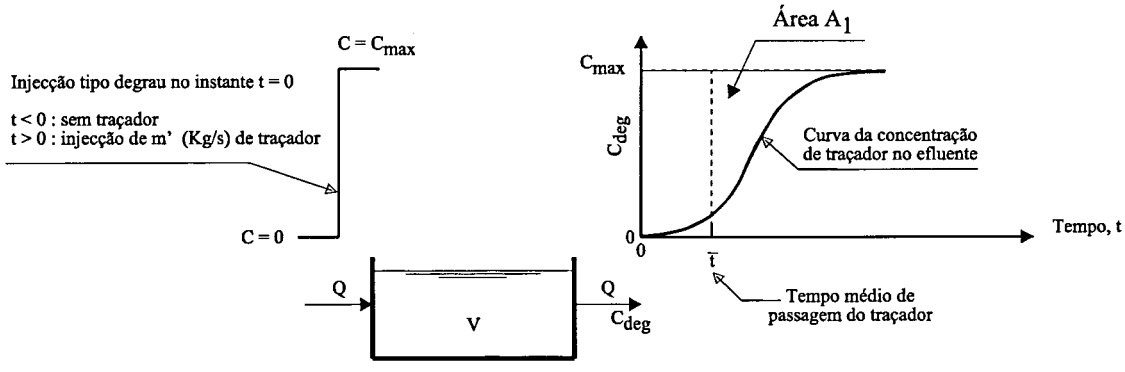


Figura 4–13 Variação no tempo das concentrações de traçador no efluente do reactor para um ensaio tipo degrau.

Um balanço mássico aplicado ao volume total do reactor permite obter:

$$C_{\max} = \frac{m'}{Q}$$

$$\text{Area } A_1 = C_{\max}\bar{t} = \frac{m'V}{Q^2} \qquad (4\text{-}30)$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_{\max}} t dC_{\deg}}{\int_0^{C_{\max}} dC_{\deg}} = \frac{1}{C_{\max}} \int_0^{C_{\max}} t dC_{\deg}$$

onde m' representa o caudal mássico de traçador injectado no afluente, $C_{\max}$ a sua concentração no afluente e $C_{\deg}$ a concentração de traçador no efluente do reactor.

Conforme referido em 4.2.2.2.1, dividindo a curva $C_{\deg}$ pela concentração de traçador no afluente ao reactor obtém-se a curva F da distribuição cumulativa dos tempos de residência (Figura 4–14).

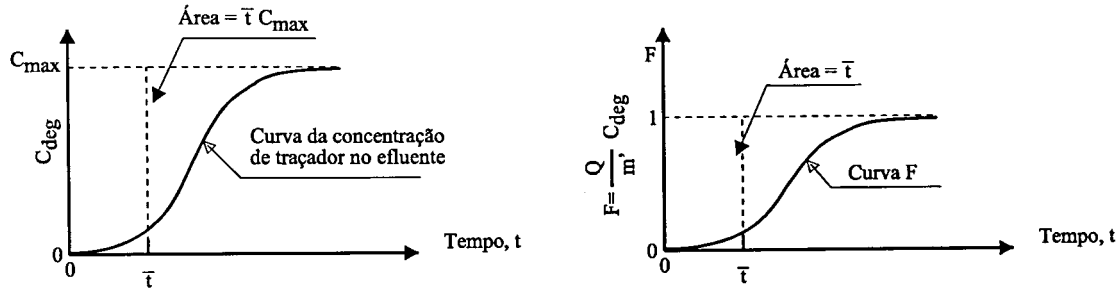


Figura 4–14 Obtenção experimental da curva F.

A curva F(t) dá, assim, a fracção de elementos de fluido no efluente, com um tempo de residência igual ou inferior a t. Essa fracção pode igualmente ser obtida pela expressão (4-24) pelo que as funções E e F relacionam-se através da relação:

$$F = \int_0^t E dt \qquad \text{ou} \qquad E = \frac{dF}{dt} \tag{4-31}$$

4.2.2.3.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL

O coeficiente de dispersão axial (D_L) utilizado no modelo de dispersão para os reactores não ideais pode ser obtido com base em testes com um elemento traçador.

Injecção tipo impulso

Para o caso de se efectuar uma injecção tipo impulso, o registo da curva C_{imp} das concentrações do traçador no efluente do reactor, permite avaliar 2 parâmetros fundamentais:

- $\bar{t}$ = média dos tempos de residência ou tempo médio de passagem da massa de traçador injectado;
- σ^2 = variância dos tempos de residência ou dispersão da curva E.

com:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tCdt}{\int_0^\infty Cdt} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$$

e (4-32)

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 Cdt}{\int_0^\infty Cdt} \cong \frac{\sum (t_i-\bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2$$

Os 2 parâmetros anteriores caracterizam a resposta observada no sistema à injecção do traçador. O coeficiente de dispersão do sistema será aquele que melhor explicar a resposta observada i.e. que garanta o melhor ajustamento entre a resposta do modelo de dispersão (equação (4-17)) e a resposta observada.

Ajustamento do modelo de dispersão para $D_L/UL < 0.01$

Para pequenos valores de dispersão, i.e. para $D_L/UL < 0.01$, a solução da equação (4-17) para a concentração de traçador no efluente é dada por:

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\pi (D_L/UL)}} \exp\left[-\frac{(1-\tau)^2}{4(D_L/UL)}\right] \tag{4-33}$$

Esta equação representa uma família de curvas Gaussianas (uma para cada valor do número de dispersão - D_L/UL) (Figura 4–15).

Dado que a equação (4-17) utiliza o tempo adimensional τ, a equação (4-33) representa igualmente a curva E_τ. Assim, as expressões da curva E e dos parâmetros de caracterização da curva E são:

$$\begin{aligned}
&E_\tau = \bar{t}E = \frac{1}{2\sqrt{\pi (D_L/UL)}} \exp\left[-\frac{(1-\tau)^2}{4(D_L/UL)}\right] \\
&E = \sqrt{\frac{U^3}{4\pi D_L L}} \exp\left[-\frac{(L-Ut)^2}{4D_L L/U}\right] \\
&\bar{t} = \frac{V}{Q} = \frac{L}{U} \quad \text{ou} \quad \bar{\tau} = 1 \\
&\sigma_\tau^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D_L}{UL}\right) \text{ ou } \sigma^2 = 2\left(\frac{D_L L}{U^3}\right)
\end{aligned} \tag{4-34}$$

As expressões anteriores estabelecem relações entre o número de dispersão, a curva E e os parâmetros de caracterização da curva E ($\bar{t}$ e σ^2). Assim, com base na curva E e/ou parâmetros $\bar{t}$ e σ^2 determinados

experimentalmente, é possível determinar o coeficiente de dispersão que melhor explique os resultados observados. A Figura 4–15 indica diversas maneiras de obter D_L/UL com base na curva E experimental (Levenspiel 1999): cálculo da variância (σ^2); cálculo da ordenada máxima ($E_{\tau max}$); cálculo da abcissa no ponto de inflexão ($0.61E_{\tau max}$); determinação do percentil que engloba 68% da área da curva E.

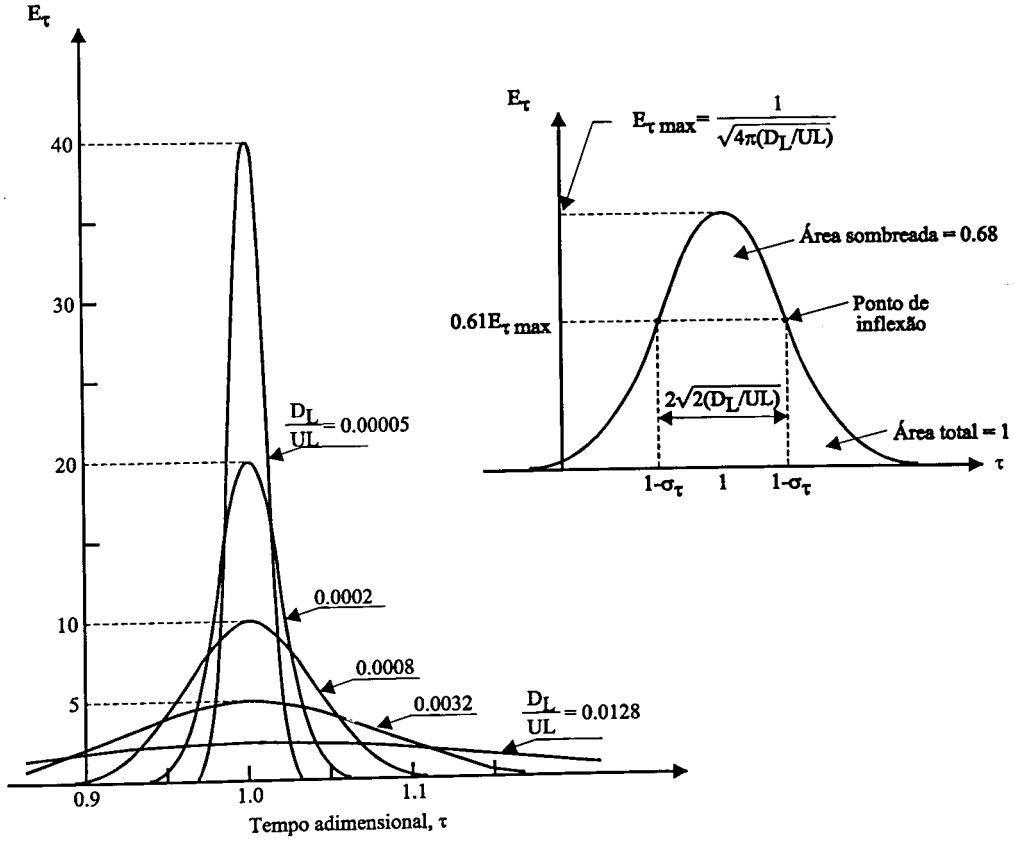


Figura 4–15 Relação entre E_t e D_L para pequenos valores do número de dispersão (adaptado de Levenspiel 1999).

Ajustamento do modelo de dispersão para $D_L/UL > 0.01$

Para valores de $D_L/UL > 0.01$, devido à maior dispersão verificada no escoamento, torna-se necessário equacionar 2 condições de fronteira distintas para o reactor (já referidas em 4.2.2.3.2): condições de fronteira do tipo reactor fechado e condições de fronteira do tipo reactor aberto (Figura 4–16).

O tipo de condições de fronteira existente afecta significativamente a forma da curva E e das relações entre os parâmetros $\bar{t}$, σ^2 e D_L/UL.

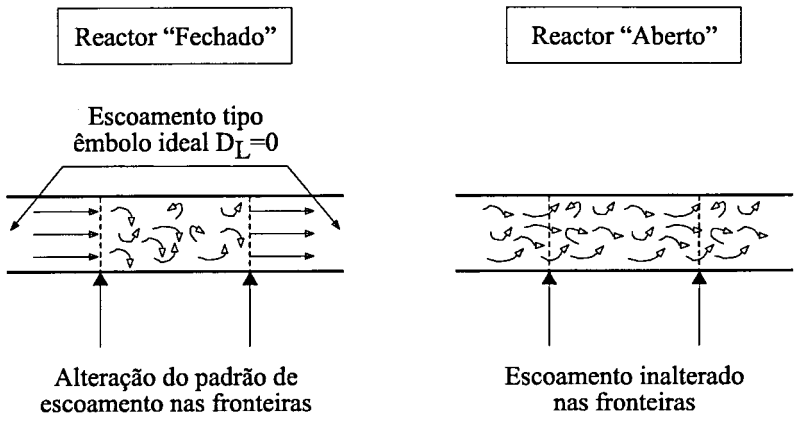


Figura 4–16 Condições de fronteira usadas no modelo de dispersão (adaptado de Levenspiel 1999).

Na situação de ocorrerem fronteiras do tipo fechado, não é possível obter uma solução analítica para a curva *E*. Contudo, Van der Laan (1958), obteve expressões para os parâmetros *tempo médio de residência* e *variância*, da curva *E*:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q}$$
$$\sigma_\tau^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D_L}{UL}\right) - 2\left(\frac{D_L}{UL}\right)^2\left[1 - e^{-\frac{UL}{D_L}}\right] \qquad (4\text{-}35)$$

Assim, com base nos valores dos parâmetros $\bar{t}$ e σ^2, retirados da curva experimental *E*, as equações anteriores permitem definir uma estimativa para o coeficiente de dispersão axial D_L.

Para situações em que as condições de fronteira são do tipo aberto, Levenspiel e Smith (1957), obtiveram soluções analíticas para a curva *E* e seus parâmetros:

$$E_\tau = \frac{1}{2\sqrt{\pi\,(D_L/UL)}}\exp\left[-\frac{(1-\tau)^2}{4\tau\,(D_L/UL)}\right] \quad ; E = \frac{U}{\sqrt{4\pi D_L t}}\exp\left[-\frac{(L-Ut)^2}{4D_L t}\right]$$
$$\bar{t} = \frac{V}{Q}\left[1+2\frac{D_L}{UL}\right] \text{ ou } \bar{\tau} = 1+2\left(\frac{D_L}{UL}\right) \qquad (4\text{-}36)$$
$$\sigma_\tau^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D_L}{UL}\right) + 8\left(\frac{D_L}{UL}\right)^2$$

De igual modo, as expressões anteriores permitem definir uma estimativa para o parâmetro D_L, a partir da curva E obtida experimentalmente.

As curvas para situações com fronteiras mistas aberta/fechada ou fechada/aberta podem ser encontradas em Levenspiel (1999).

Injecção tipo degrau

Para um ensaio em que se efectua uma injecção do tipo degrau, a curva normalizada de concentrações do elemento traçador no efluente constitui a função cumulativa de distribuição de tempos de residência do elemento traçador no reactor: curva F.

A forma da curva F depende do valor do número de dispersão e das condições de fronteira verificadas no reactor. No entanto, para este tipo de ensaio não é possível a obtenção de uma solução analítica para a função F.

Ajustamento do modelo de dispersão para $D_L/UL < 0.01$

Quando o número de dispersão apresenta valores reduzidos, i.e. $D_L/UL < 0.01$ a curva F pode ser obtida por integração numérica das equações (4-31) e (4-34). Na Figura 4–17 representa-se a família de curvas obtida.

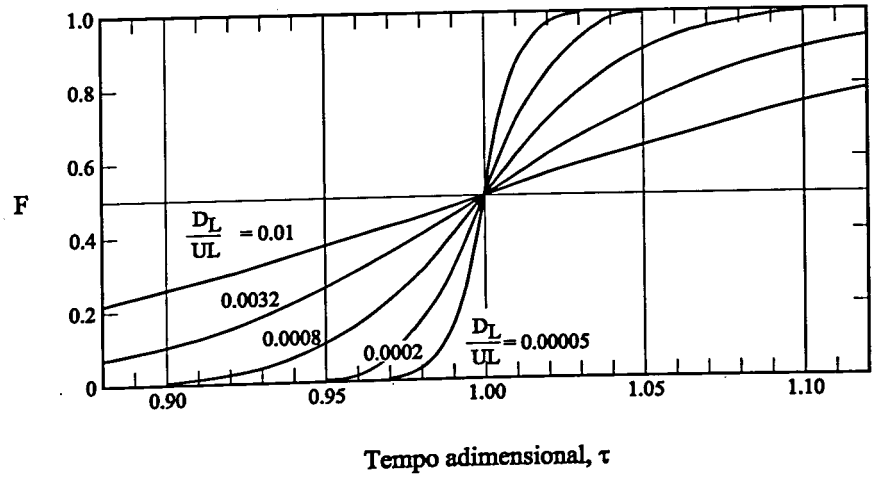


Figura 4–17 Curvas F para valores reduzidos do número de dispersão: $D_L/UL < 0.01$ (adaptado de Levenspiel 1999).

A obtenção de D_L/UL pode efectuar-se com base na informação contida num gráfico (em papel de probabilidade), da curva F obtida experimentalmente (Figura 4–18).

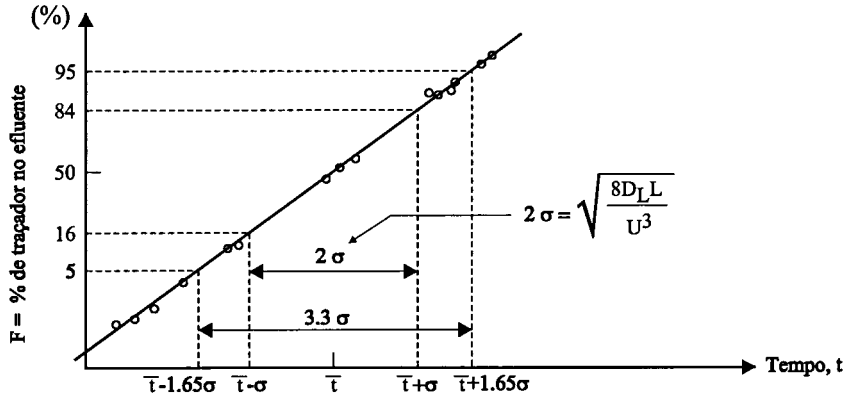


Figura 4–18 Gráfico em papel de probabilidade de um ensaio com injecção de traçador tipo degrau (adaptado de Levenspiel 1999).

Os instantes correspondentes aos percentis de 16% e 84% da concentração máxima de traçador no efluente permitem estimar o valor de σ , σ_τ^2 e D_L/UL (Figura 4–18).

Ajustamento do modelo de dispersão para $D_L/UL > 0.01$

Para desvios acentuados do regime de escoamento tipo êmbolo i.e. para valores de $D_L/UL > 0.01$, o problema das condições de fronteira tem de ser considerado. De igual modo, não é possível obter uma solução analítica para a curva F, podendo todavia obter-se uma solução numérica. Na Figura 4–8 representam-se as curvas F para reactores em que se verificam condições de fronteira do tipo fechado.

Neste caso, o valor do número de dispersão pode obter-se a partir do traçado da curva E com base nos gradientes observados para a função F(t) ao longo do tempo. A variância da curva E permite estimar o valor do número de dispersão (equações (4-35) e (4-36)).

Em reactores com condições de fronteira do tipo "aberto", pode em alternativa, calcular-se o gradiente da função F no instante correspondente ao tempo médio de residência $t = \bar{t}$ ou $\tau = 1$ (Grady *et al.* 1999). De acordo com as expressões (4-36), o valor do número de dispersão e do gradiente da função F relacionam-se através da expressão:

$$\frac{D_L}{UL} = \frac{1}{4\pi\tau^2 \left(\left. \frac{dF(t)}{dt} \right|_{t=\tau} \right)^2} \qquad (4\text{-}37)$$

Em situações onde não seja possível ou viável a realização destes testes (e.g. situação de dimensionamento quando o reactor ainda não existe) o valor de D_L pode obter-se com base em valores indicativos. O Quadro 4-2 apresenta esses valores (Levenspiel, 1972).

GRAU DE DISPERSÃO	D_L/UL	Pe
Nulo	0	∞
Reduzido	0.002	500
Intermédio	0.025	40
Elevado	0.2	5
Mistura Completa	∞	0

Quadro 4-2 Valores típicos dos números de dispersão e Peclet.

4.2.2.3.4 MODELO DE *N* REACTORES EM SÉRIE. SELECÇÃO DO NÚMERO DE REACTORES

A realização de testes com traçadores permite igualmente avaliar o número *N*, de reactores de mistura completa em série, que melhor simulam o comportamento hidráulico de um reactor não ideal.

Apresentam-se em seguida as metodologias a adoptar na situação de o traçador ser adicionado sob a forma de impulso ou sob a forma de degrau.

Injecção tipo impulso

Para o modelo de *N* reactores de mistura completa em série onde se efectua um ensaio com uma injecção de traçador do tipo impulso, definem-se 2 tipos de tempos de residência:

- $\bar{t}_i$ - o tempo médio de residência por reactor;
- $\bar{t}$ - o tempo médio de residência da totalidade dos *N* reactores com $\bar{t} = N\bar{t}_i$.

De igual modo definem-se os tempos de residência adimensionais:

- $\tau_i = \frac{t}{\bar{t}_i}$ o tempo adimensional baseado no tempo médio de residência por reactor;

- $\tau = \frac{t}{\bar{t}}$ o tempo adimensional baseado no tempo médio de residência da totalidade dos N reactores.

A curva E do sistema de N reactores em série obtém-se por aplicação sucessiva das equações de balanço mássico a cada um dos N reactores, sendo possível a obtenção de uma solução analítica. As expressões da curva E assim como as expressões para o cálculo da média e variância dos tempos de residência, foram obtidas pela primeira vez por MacMullin e Weber (1935) e indicam-se nas equações (4-38) e (4-39).

$$\begin{aligned}
\overline{t}E &= \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} e^{-tN/\bar{t}} \\
\overline{t}_i E &= \left(\frac{t}{\bar{t}_i}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} e^{-t/\bar{t}_i} \\
E_{\tau i} &= \overline{t}_i E = \frac{\tau_i^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\tau_i} \\
E_\tau &= (N\overline{t}_i) E = N \frac{(N\tau)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\tau}
\end{aligned} \tag{4-38}$$

$$\begin{aligned}
\overline{t} &= N\overline{t}_i \\
\sigma^2 &= \frac{\overline{t}^2}{N} = N\overline{t}_i^2 \\
\sigma_{\tau i}^2 &= N \\
\sigma_\tau^2 &= \frac{1}{N}
\end{aligned} \tag{4-39}$$

Na Figura 4–19 representa-se a curva E_τ. Assim, com base nas características da curva E obtida experimentalmente e nas equações (4-39) é possível definir o número N de reactores de mistura completa em série que melhor representam um dado reactor não ideal. A forma mais simples de o fazer consiste em determinar a variância da curva E experimental e resolver a expressão: $N = 1/\sigma_\tau^2$ (equações (4-39)). Em Levenspiel (1999) apresentam-se outras expressões para avaliação do valor de N baseadas nas propriedades da curva E.

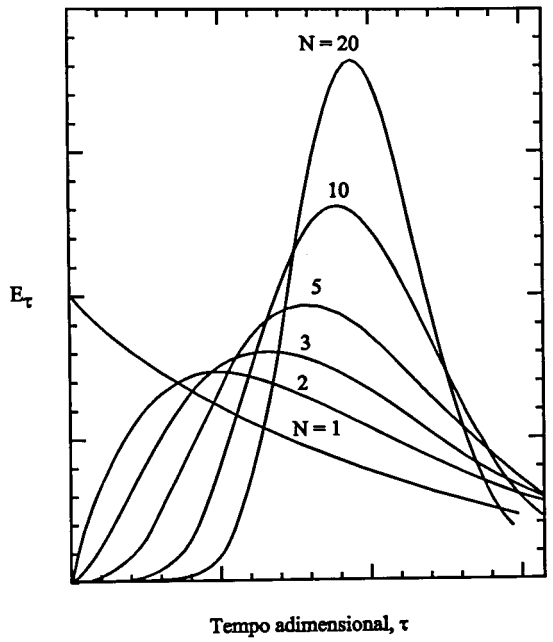


Figura 4–19 Curvas de distribuição de tempos de residência para o modelo de N reactores de mistura completa em série (adaptado de Levenspiel 1999).

Injecção tipo degrau

Para um teste com um traçador onde se efectue uma injecção do tipo "degrau", a aplicação sucessiva das equações de balanço mássico do traçador no sistema de N reactores em série permite obter a expressão da curva F, já apresentada em 4.2.2.2.1:

$$F = 1 - \left[1 + \tau_i + \frac{(\tau_i)^2}{2!} + \mathrm{L} + \frac{(\tau_i)^{N-1}}{(N-1)!}\right] e^{-\tau_i}$$
$$F = 1 - \left[1 + N\tau + \frac{(N\tau)^2}{2!} + \mathrm{L} + \frac{(N\tau)^{N-1}}{(N-1)!}\right] e^{-N\tau} \qquad (4\text{-}40)$$

Na Figura 4–7 representa-se a família de curvas F para diferentes valores de N.

A comparação da curva F obtida experimentalmente com a família de curvas F indicadas na Figura 4–7, permite determinar o número de reactores de mistura completa em série que melhor representa o comportamento hidráulico do reactor não ideal em causa.

4.3 MODELAÇÃO DA DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA

A decantação secundária constitui um elemento integrante dos sistemas de biomassa suspensa pelo que a definição de um modelo global destes sistemas inclui necessariamente a definição de um modelo dos órgãos de decantação secundária.

Assim, nesta secção será abordada a temática da modelação da decantação secundária, começando por definir um conjunto de conceitos fundamentais para a modelação e dimensionamento destes sistemas e concluindo com a discussão dos modelos hidrodinâmicos.

4.3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEDIMENTAÇÃO

Os processos de sedimentação verificados nos órgãos de decantação das estações de tratamento de águas residuais são condicionados por 2 parâmetros fundamentais:

- A concentração de partículas em suspensão;
- A capacidade das partículas para aderirem entre si, formando agregados de maiores dimensões, i.e. a capacidade das partículas para flocular.

Estas características determinam o padrão de sedimentação observado, podendo distinguir-se 4 tipos de sedimentação distintos:

- Sedimentação *Classe I* ou sedimentação *Discreta*;
- Sedimentação *Classe II* ou sedimentação *Flocosa* ou *floculenta*;
- Sedimentação *Classe III* ou sedimentação tipo *Zona;*
- Sedimentação *Classe IV* ou sedimentação de *Compressão.*

Na Figura 4–20 indicam-se os domínios de desenvolvimento destes tipos de sedimentação, em função da concentração das partículas e da sua tendência para flocular.

A sedimentação *classe I* ocorre para concentrações muito reduzidas de sólidos, que apresentem tendência reduzida ou nula para flocular, conduzindo a uma sedimentação individualizada das partículas. Esta forma de sedimentação observa-se normalmente nas partículas de origem mineral, cuja tendência para flocular é, em geral, reduzida.

Na sedimentação de partículas orgânicas, em suspensões de reduzida concentração, verifica-se normalmente uma sedimentação da *classe II*, resultante da maior tendência das partículas orgânicas para a formação de flocos.

As classes de sedimentação *I* e *II* constituem os mecanismos básicos desenvolvidos no processo de *clarificação* que ocorre nas camadas superiores dos órgãos de decantação. Uma característica fundamental destes 2 tipos de sedimentação é que as partículas ou agregados de maiores dimensões ou maior densidade, sedimentam mais

rapidamente que as partículas de menores dimensões ou menor densidade. Assim, no processo de clarificação, à medida que as partículas individuais sedimentam e contactam entre si, formando flocos, verifica-se uma intensificação do processo de clarificação.

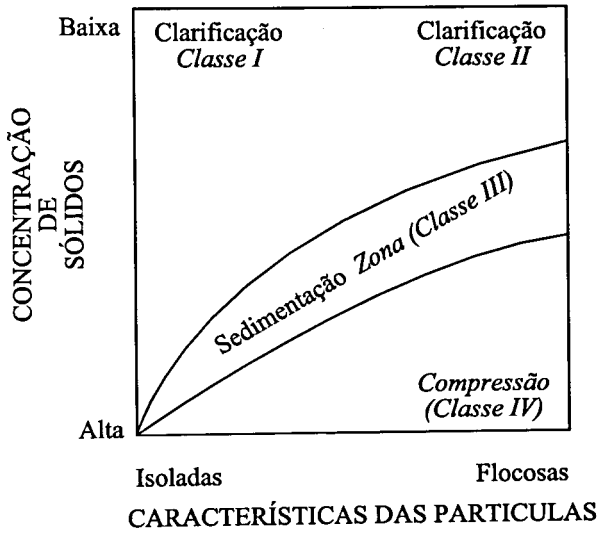


Figura 4–20 Classes de sedimentação em função da concentração de sólidos e características das partículas.

Com o aumento da concentração de partículas e caso estas apresentem tendência para flocular, o regime de sedimentação passa à *classe III* ou sedimentação tipo *zona*.

Neste regime as partículas formam uma matriz de flocos interligados entre si, que sedimenta a uma velocidade constante. A força de interligação entre as partículas, apesar de muito reduzida, é suficiente para as arrastar conjuntamente, independentemente das dimensões ou densidade das partículas individuais. Observa-se assim uma sedimentação em bloco, ou *zona,* sendo visível uma nítida separação entre a matriz de sólidos em sedimentação e o sobrenadante clarificado.

Com um aumento adicional da concentração de sólidos em suspensão passa-se ao regime de sedimentação por *compressão,* onde as partículas passam a transmitir esforços mecânicos entre si, deixando de ser suportadas exclusivamente por forças hidráulicas. Neste regime, as partículas situadas nas camadas superiores são parcialmente suportadas pelas camadas inferiores da matriz de sólidos em suspensão, o que origina a sua compressão e consequente expulsão da água intersticial. Assim, as camadas superiores vão progressivamente compactando e espessando as camadas inferiores, formando o mecanismo básico de concentração das lamas na base dos órgãos de decantação.

Estes diferentes regimes de sedimentação estabelecem-se a diferentes níveis dos órgãos de decantação secundária..

A clarificação ocorre nas faixas superiores sendo determinante na qualidade do efluente final, dado condicionar a respectiva concentração de sólidos suspensos totais.

A sedimentação tipo *zona* e *compactação* ocorrem, respectivamente, na zona intermédia e na base dos órgãos de decantação e determinam outros aspectos igualmente importantes nos sistemas de biomassa suspensa, como o nível do manto de lamas e a concentração das lamas recirculadas.

Assim, a modelação matemática dos órgãos de decantação secundária contempla necessariamente estes diferentes regimes de sedimentação de modo a constituir uma representação adequada do sistema a modelar.

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS

Para a caracterização da sedimentabilidade das lamas existem basicamente 2 tipos de testes:

- Testes que medem o volume de lamas sedimentadas ao fim de um determinado intervalo de tempo;
- Testes que medem a velocidade de sedimentação da interface entre as lamas e o sobrenadante clarificado, na fase de *sedimentação tipo zona.*

Os parâmetros de sedimentação obtidos através destes testes, constituem a base das metodologias de dimensionamento e da modelação hidrodinâmica dos decantadores secundários.

A caracterização dos diversos testes bem como as suas vantagens e limitações, apresentam-se nas secções seguintes.

4.3.2.1 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS

4.3.2.1.1 ÍNDICE DE VOLUME DE LAMAS

O índice de volume de lamas (*IVL*), ou índice de Mohlman é por definição o volume, em mililitros, ocupado por um grama de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos, num cilindro graduado, com uma capacidade de 1 litro:

$$IVL = \frac{VL_{30}}{X} \tag{4-41}$$

sendo X a concentração das lamas sedimentadas e VL_{30}, o volume de lamas sedimentadas.

Apesar de ser o teste com maior divulgação prática, apresenta um conjunto de deficiências que limitam a validade dos resultados fornecidos. De entre as diversas deficiências apontadas (Dick e Vesilind, 1969), destaca-se pela sua importância, o facto de o *IVL* ser dependente da concentração das lamas utilizadas no teste. Na Figura 4–21 apresentam-se os valores do *IVL* para 3 lamas distintas, em função da sua concentração.

Para uma dada lama o *IVL* mantém-se constante até uma determinada concentração. A partir desse valor o *IVL* cresce com a concentração de lamas até um determinado valor limite a partir do qual se inverte a relação, passando a diminuir com o aumento da concentração de lamas. Esta redução do valor do *IVL* não resulta de um aumento da sedimentabilidade das lamas mas sim do método de cálculo do *IVL*. De facto, para uma concentração de lamas de 8 g/l, mesmo que não ocorra qualquer sedimentação (i.e. $VL_{30} = 1000$ ml), o *IVL* apresenta um valor de 125 ml/g, o que corresponde a uma lama com razoáveis características de sedimentabilidade.

Por este motivo, a aplicação do *IVL* no dimensionamento e modelação hidrodinâmica dos decantadores secundários tende a ter uma aplicação limitada.

Contudo é um parâmetro útil para controlos de rotina da sedimentabilidade das lamas, dada a facilidade de execução do respectivo teste, sendo utilizado frequentemente com essa finalidade.

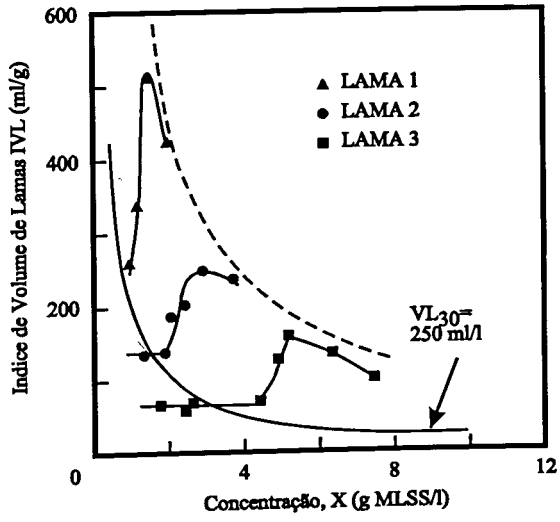


Figura 4–21 *IVL* em função da concentração de lamas para diferentes tipos de lamas (adaptado de Ekama *et al.* 1997).

BIBLIOTECA F.E. PORTO

4.3.2.1.2 ÍNDICE DE VOLUME DE LAMAS DILUÍDO

O índice de volume de lamas diluído (*IVLD*) define-se como o volume, em mililitros, ocupado por um grama de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos, num cilindro graduado com uma capacidade de 1 litro, com a condição de $150 \leq VLD_{30} \leq 250$ ml/l:

$$IVLD = \frac{VLD_{30}}{X_{dil}} \text{ (ml/g)} \tag{4-42}$$

onde VLD_{30} representa o volume de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos, após as diluições necessárias para garantir que $150 \leq VLD_{30} \leq 250$ ml/l e X_{dil} representa a concentração das lamas após as diluições efectuadas.

A razão para a adopção do limite superior de 250 ml/l para VLD_{30} pode ser entendido com base na Figura 4–21 onde se indica a curva correspondente ao valor $VL_{30} = 250$ ml/l. Observa-se que até esse volume de lamas sedimentadas, o *IVL* não depende da concentração de lamas, de onde se pode concluir que o *IVLD* será insensível à concentração inicial de lamas, resolvendo assim a principal deficiência apontada ao *IVL*.

4.3.2.1.3 ÍNDICE ESPECÍFICO DE VOLUME DE LAMAS COM AGITAÇÃO

O índice específico de volume de lamas com agitação ($IEVL_{3.5}$), define-se como o volume de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos, numa coluna de sedimentação dotada de um agitador lento (≈ 1 rpm), para uma concentração inicial das lamas a sedimentar igual a 3.5 g/l:

$$IEVL_{3.5} = \frac{VL_{30}}{3.5} \text{ (ml/g)} \tag{4-43}$$

O valor de 3.5 g/l para a concentração das lamas foi proposto por White (1975, 1976) com a finalidade de normalizar o teste. De um modo geral, o *IEVL* não é influenciado pela concentração inicial de lamas, excepto para lamas com fraca sedimentabilidade.

Verifica-se igualmente que os resultados do teste são pouco sensíveis às dimensões da coluna de sedimentação desde que se garanta uma relação profundidade:diâmetro entre 5:1 e 6:1 e um volume da coluna de sedimentação superior a 4 l (White 1976, Rachwal *et al.* 1982, Pitman 1984)

O *IEVL* apresenta como vantagens:

- Para a mesma lama ou lamas com características semelhantes, apresenta resultados consistentes para uma ampla gama de concentrações de lamas (até 10 g/l para lamas com boa sedimentabilidade e até 7 g/l para lamas com fraca sedimentabilidade);
- O VL_{30} pode atingir valores elevados (até 70 a 80 % do volume da coluna de sedimentação), sem que os resultados do teste sejam afectados.

O *IEVL* reúne assim boas características de consistência e fiabilidade, como parâmetro de caracterização da sedimentabilidade das lamas. Apresenta como desvantagem relativamente ao *IVLD* o facto de exigir a utilização de equipamento de ensaio mais sofisticado.

4.3.2.1.4 CONSTANTES DE CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DE SEDIMENTAÇÃO

Devido à sua tendência para flocular, mesmo para concentrações reduzidas (acima de aproximadamente 1g/l), as lamas biológicas apresentam o comportamento típico de sedimentação tipo *zona* ou sedimentação *suspensa*, caracterizado por apresentar uma velocidade de sedimentação homogénea para todas as partículas, independentemente das suas dimensões ou densidade. Essa velocidade de sedimentação é visível na interface de separação entre as lamas e o sobrenadante clarificado.

Este seria o padrão de sedimentação observado em toda a coluna de sedimentação se esta tivesse uma profundidade infinita ou se verificasse uma extracção de lamas na base da coluna igual ao fluxo de sedimentação observado e a concentração de lamas não atingisse valores excessivos, que conduzissem ao aparecimento do tipo de sedimentação por *compressão*, caracterizado em 4.3.1. A sedimentação tipo zona constitui, de um modo geral, a principal forma de sedimentação das lamas biológicas.

Caso a extracção de lamas da base da coluna de sedimentação seja efectuada a uma taxa inferior à do fluxo de sedimentação ou a concentração de lamas atinga valores muito elevados, forma-se uma "camada de compressão" onde se desenvolve a sedimentação tipo *compressão*. A acção de compressão provoca a expulsão da água intersticial contida nas lamas pelo que a sedimentação nesta zona é controlada por 3 parâmetros fundamentais: a pressão intersticial, a compressibilidade da lama e a permeabilidade da lama.

A caracterização da sedimentação tipo zona obtém-se através do estabelecimento de uma relação entre a velocidade de sedimentação (constante) da interface lamas/sobrenadante, designada por velocidade de sedimentação de zona (VSZ), em função da concentração das lamas. Essa relação obtém-se por determinação da evolução da interface lamas/sobrenadante em função do tempo, para diferentes concentrações de lamas (Figura 4–22).

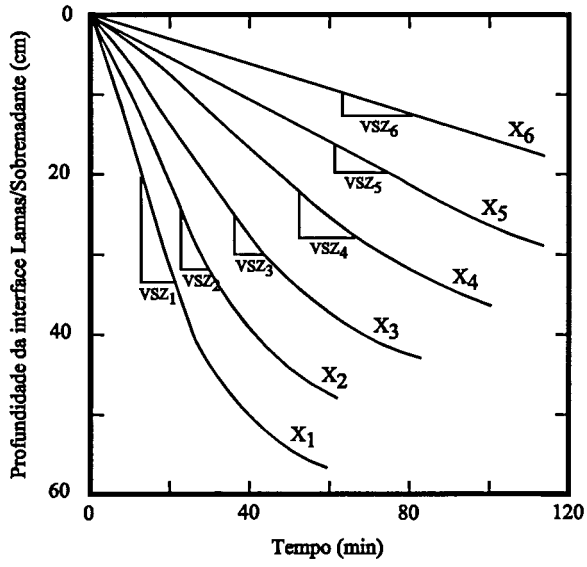


Figura 4–22 Posição da interface lamas/sobrenadante em função do tempo em testes de sedimentação com diferentes concentrações de lamas.

Na Figura 4–22, para cada concentração de lamas considerada, VSZ é dado pela parte linear da curva profundidade da interface versus tempo.

Das diversas expressões propostas para a avaliação da velocidade de sedimentação em função da concentração de lamas, a que tem reunido uma maior aceitação é a expressão exponencial (Vesilind 1968):

$$VSZ = V_0 \exp(-nX) \tag{4.44}$$

De um modo geral esta expressão tem permitido obter um melhor ajustamento aos resultados observados que as expressões do tipo logarítmico, hiperbólico ou quadrático, em numerosos testes efectuados (Rachwal *et al.* 1982, Smollen e Ekama 1984).

As constantes V_0 e n, com as dimensões m/h e l/g MLSS respectivamente, representam as características de sedimentabilidade da lama e podem ser obtidas por regressão linear da curva log(VSZ) versus X.

Contudo, existem 2 dificuldades associadas à avaliação das constantes V_0 e n (Ekama *et al.* 1997):

- é um teste laborioso dado exigir a execução de testes de avaliação da velocidade de sedimentação para uma ampla gama de concentrações de lamas (no mínimo até 12 g/l). Para concentrações de lamas superiores a 6 g/l, a velocidade de sedimentação é bastante reduzida, tornando o teste extremamente demorado;

- Nos testes mais demorados pode ocorrer a desnitrificação na coluna de sedimentação, afectando irremediavelmente os resultados do teste;
- A reprodutibilidade não é garantida verificando-se alguma variação nos valores de V_0 e n obtidos em testes sucessivos.

Por estas razões, a aplicação destes testes de determinação das constantes V_0 e n, tem uma aplicação prática muito reduzida. Regra geral, o valor de V_0 e n é obtido indirectamente através de relações entre estes parâmetros e os restantes parâmetros de sedimentabilidade: *IVL, IVLD, IEVL*$_{3,5}$. Na secção 4.3.3 apresentam-se as expressões mais utilizadas para relacionar estes parâmetros de sedimentabilidade das lamas.

4.3.2.1.5 EXTENSÃO DA TEORIA DO FLUXO A BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS

A velocidade de sedimentação dada pela expressão (4.44) aplica-se exclusivamente à sedimentação do tipo zona que se verifica para concentrações de lamas acima de ≈ 1 g/l. Em condições normais de operação, a concentração de sólidos suspensos nas camadas superiores dos decantadores secundários são bastante inferiores a esse valor, não ocorrendo portanto uma sedimentação do tipo zona.

Nessas regiões a sedimentação apresenta as características de sedimentação classe I e II, referidas em 4.3.1:

- a clarificação *classe I* ocorre nas camadas superiores da zona de clarificação, onde a concentração de partículas é tão reduzida que as partículas sedimentam de forma discreta;
- a clarificação *classe II* ocorre nas camadas inferiores da zona de clarificação, onde a concentração de partículas é mais elevada, conduzindo a contactos frequentes entre partículas que, dada a sua natureza floculenta, conduzem à sua agregação.

A velocidade de sedimentação destas partículas é bastante reduzida ou mesmo nula pelo que, na zona de clarificação, a expressão (4.44), desenvolvida para a sedimentação tipo zona e onde a velocidade de sedimentação diminui com a concentração de partículas, é claramente inaplicável.

A modelação da decantação secundária tem como elemento fundamental, a correcta avaliação dos fluxos de sólidos através da coluna de sedimentação, o que implica uma correcta avaliação da velocidade de sedimentação das partículas.

Assim, de modo a permitir a modelação dos órgãos de decantação secundária, não apenas na região correspondente à sedimentação por *zona* mas também na região de *clarificação*, é necessário adoptar metodologias que englobem os tipos de sedimentação verificados nessas 2 zonas. Só desse modo é possível modelar o comportamento dos decantadores nas camadas inferiores que determinam e.g. a posição do manto de lamas ou a concentração de lamas

recirculadas, bem como os fluxos de partículas nas camadas superiores que determinam a concentração de sólidos no efluente final do decantador secundário.

Existem basicamente 2 metodologias para englobar os tipos de sedimentação verificados nessas 2 regiões:

- Definir 2 grupos de partículas: um pequeno grupo de partículas de reduzidas dimensões (diâmetros 0,5-5μm) que apresentam uma velocidade de sedimentação muito reduzida ou mesmo nula e um grupo de partículas de maiores dimensões, que constitui a fracção principal da massa de lamas presente no decantador, que apresenta características de sedimentação do tipo zona sendo por isso aplicável a teoria do fluxo i.e. a equação (4.44), ou uma equação equivalente. Este tipo de abordagem é usado por Dupont e Henze (1992) e Otterpohl e Freund (1992), para avaliar a velocidade de sedimentação das partículas ao longo de toda a coluna de sedimentação;
- Manter o procedimento básico da teoria do fluxo i.e. estimar a velocidade de sedimentação com base na concentração de lamas, mas alterar a forma da expressão (4.44) de modo a englobar o tipo de sedimentação verificado na zona de clarificação. Esta abordagem é adoptada nos trabalhos realizados por Takács *et al.* (1991) e Dupont e Dahl (1995).

Grijspeerdt *el al.* (1995) fizeram uma avaliação dos modelos de Dupont e Henze (1992), Otterpohl e Freund (1992) e Takács *et al.* (1991), no controle on-line de sistemas de decantação secundária, tendo concluído que o modelo de Takács conduziu aos melhores resultados.

Takács *et al.* (1991) propõe uma expressão única para a velocidade de sedimentação das partículas, estendendo a teoria do fluxo de modo a abranger as regiões de clarificação. A expressão é constituída por uma dupla exponencial:

$$V_S = V_0 \exp\left[-n_4 \left(X - f_{ns} X\right)\right] - V_0 \exp\left[-n_2 \left(X - f_{ns} X\right)\right] \tag{4.45}$$

onde V_0 e X mantém o significado indicado anteriormente, f_{ns} representa a fracção de sólidos não sedimentáveis e n_2, n_4 são parâmetros.

Com base na equação anterior, o modelo de sedimentação compreende 4 zonas distintas (Figura 4–23):

- zona 1 onde a velocidade de sedimentação é nula. Nesta zona, a concentração de partículas é inferior à concentração de partículas não sedimentáveis, dada por $f_{ns} X$;

- zona 2 onde a concentração de partículas é suficiente para dar origem a uma sedimentação do tipo flocoso (Patry e Takács, 1992), verificando-se que à medida que a concentração de partículas aumenta, cresce igualmente o seu diâmetro médio e a sua velocidade de sedimentação. Dado que na equação (4.45) a constante n_2 é uma ordem de grandeza superior a n_4, V_S cresce com a concentração

de partículas;

- zona 3 que se desenvolve tipicamente entre as concentrações 200 a 2000 mg/l e onde as partículas atingem o seu diâmetro médio máximo pelo que a sedimentação se processa com uma velocidade sensivelmente constante independentemente da concentração local de partículas. Assim, nessa zona, o modelo considera uma velocidade de sedimentação constante (V_{Smax}). Para a sua avaliação, Takács *et al.* (1991) propõem a realização de um teste de sedimentação com uma lama diluída (1 a 2 g/l), sendo V_{Smax} estimado através da velocidade de sedimentação dos flocos de maiores dimensões;

- zona 4 onde a concentração de partículas é suficientemente elevada para garantir a sedimentação tipo zona. Na equação (4.45) o 1° termo é dominante pelo que a equação assume uma forma semelhante à da expressão (4.44), caracterizando adequadamente este tipo de sedimentação;

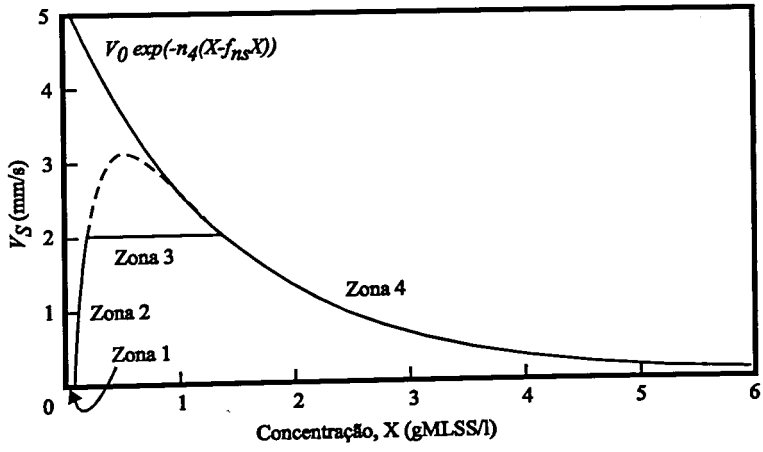


Figura 4–23 Função de sedimentação de Takács *et al.* (1991).

4.3.3 RELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS DE SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS

4.3.3.1 RELAÇÕES ENTRE V_0, n e *IVL, IVLD, IEVL*.

A determinação da relação entre estes parâmetros tem sido objecto de intensa investigação existindo um numeroso conjunto de equações propostas para esse efeito.

Dois dos trabalhos mais recentes e completos sobre o assunto foram desenvolvidos por Daigger (1995) e Ozinsky e Ekama (1995), utilizando uma vasta base de dados experimentais disponíveis. Em ambos os trabalhos foram

adoptadas relações do tipo exponencial entre V_0 e linear entre n e os restantes parâmetros de sedimentabilidade (PS), respectivamente:

$$\begin{aligned} V_0 &= \alpha \exp(-\beta \cdot PS) \\ n &= \gamma + \delta \cdot PS \end{aligned} \tag{4.46}$$

Foi igualmente adoptada a equação do tipo exponencial (4.44) para caracterizar a velocidade de sedimentação das lamas pelo que são válidas as relações:

$$\begin{aligned} VSZ &= \alpha \exp(-\beta \cdot PS - \gamma \cdot X - \delta \cdot PS \cdot X) \\ \ln VSZ &= \ln\alpha - \beta \cdot PS - \gamma \cdot X - \delta \cdot PS \cdot X \end{aligned} \tag{4.47}$$

onde α, β, γ, δ são parâmetros de regressão e PS um dos parâmetros de sedimentabilidade das lamas: *IVL, IVLD, IEVL.*

O ajustamento da equação (4.47) aos diversos conjuntos de dados experimentais disponíveis, conduziu aos resultados que se resumem no Quadro 4-3 (Daigger 1995) e Quadro 4-4 (Ozinsky e Ekama 1995), permitindo retirar as seguintes conclusões:

- as relações obtidas com base no $IEVL_{3.5}$ são mais rigorosas que as obtidas para os parâmetros *IVL* e *IVLD*. Isso resulta do facto de o parâmetro $IEVL_{3.5}$ ser bastante mais rigoroso na caracterização da sedimentabilidade das lamas que o *IVL* e de a base de dados disponível para o estabelecimento das relações baseadas no *IVLD* ser bastante mais reduzida que a utilizada para o parâmetro $IEVL_{3.5}$.
- a utilização das relações indicadas no Quadro 4-3 e Quadro 4-4 deve restringir-se a sistemas de lamas activadas com características semelhantes às verificadas nos sistemas onde foram obtidos. Isso resulta de se verificar alguma variabilidade nos valores dos parâmetros de regressão das expressões (4.47) em função do tipo de sistema de lamas activadas.

Parâmetro de regressão	$IEVL_{3.5}$	*IVLD*	*IVL*
$ln\alpha$	2.076	2.028	1.871
β	0	0	0
γ	0.0583	0.1030	0.1646
δ	0.00405	0.002555	0.001586
R^2(com β)	0.8950	0.8008	0.7563
R^2 (sem β)	0.8999	0.8012	0.7596

Quadro 4-3 Valores dos parâmetros de regressão das relações entre V_0, n e os parâmetros de sedimentabilidade (adaptado de Daigger 1995).

Parâmetro de regressão	$IEVL_{3.5}$ (base de dados nº1)	$IEVL_{3.5}$ (base de dados nº2)	$IVLD$ (base de dados nº3)	IVL (base de dados nº4)
$ln\alpha$	2.45095	2.70065	2.30854	2.1437
β	0.00636	0.00808	0.00297	0.00165
γ	0.16756	0.22632	0.29721	0.20036
δ	0.00218	0.00264	0.00095	0.00091
R^2	0.849	0.916	0.776	0.8418
Características das ETAR's	Idade de lamas elevada, com nitrificação e desnitrificação	Sistemas Bardenpho com 3/5 estágios para a remoção do N e P	15 ETAR's em Wester Cape (África do Sul), com idade de lamas elevada, nitrificação e desnitrificação	ETAR's diversas sem características comuns

Quadro 4-4 Valores dos parâmetros de regressão das relações entre V_0, n e os parâmetros de sedimentabilidade (adaptado de Ozinsky e Ekama, 1995).

4.3.3.2 RELAÇÕES ENTRE $IEVL_{3.5}$ E $IVLD$

Ekama e Marais (1986b) propõem a seguinte relação aproximada entre os parâmetros $IEVL_{3.5}$ e $IVLD$:

$$IEVL_{3.5} = 0.67 IVLD$$
$$\text{ou} \qquad (4.48)$$
$$IVLD = 1.5 IEVL_{3.5}$$

Posteriormente, com base em dados experimentais adicionais, a expressão anterior foi revista sendo proposta a relação:

$$IVLD = 10 + 1.3 IEVL_{3.5} \qquad (4.49)$$

No entanto verifica-se uma grande dispersão dos dados experimentais em torno das equações de regressão (4.48) e (4.49) pelo que a sua utilização deve ser feita com alguma reserva.

4.3.3.3 RELAÇÕES ENTRE *IVLD* E *IVL*

Merkel (1971), com base na avaliação do *IVLD, IVL* e VL_{30} para um número significativo de testes de sedimentação, estabeleceu a seguinte relação entre os parâmetros *IVLD* e *IVL*:

$$IVLD = IVL(300/VL_{30})^{0.6} \tag{4.50}$$

válida para $200-300 \leq VL_{30} \leq 700-800$ ml/l.

Testes posteriores permitiram confirmar a validade da expressão anterior, dentro dos limites de VL_{30} indicados.

4.4 MODELAÇÃO HIDRODINÂMICA DOS DECANTADORES SECUNDÁRIOS

4.4.1 TIPOS E CAMPOS DE APLICAÇÃO DOS MODELOS HIDRODINÂMICOS

A modelação das unidades de decantação secundária pode ser efectuada com base em modelos unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), permitindo a caracterização numa dada direcção, no plano ou no espaço, do padrão de sedimentação nos decantadores.

A opção pelo tipo de modelo a adoptar depende do género de questões que se pretende esclarecer através da utilização dos modelos. Essas questões podem agrupar-se do seguinte modo:

- Operação e controle;
- Dimensionamento;
- Resolução de problemas operativos.

Para a optimização da operação e controle dos sistemas de tratamento biológico é normalmente adequada a utilização de modelos 1D. O modelo 1D permite simular adequadamente a dinâmica do perfil de concentração de lamas no decantador secundário fornecendo informações fundamentais como a posição do manto de lamas ou a concentração de lamas recirculadas. Permite igualmente obter estimativas razoáveis da concentração de sólidos no efluente final (Ekama *et al.* 1997). Apresenta ainda a vantagem de ser calibrado com relativa facilidade, a partir de dados correntes de exploração. Os modelos 2D apresentam como principal vantagem relativamente aos modelos 1D, permitir uma melhor simulação da concentração de sólidos no efluente final. Assim, no âmbito da operação e controle dos sistemas de lamas activadas, a adopção de um modelo 1D da decantação secundária, acoplado a um modelo do reactor biológico, permite responder à generalidade das questões suscitadas. A utilização de um modelo 2D da decantação secundária pode justificar-se quando se verificar inadequada a precisão dos resultados fornecidos pelo modelo 1D relativamente à qualidade do efluente final.

No domínio do dimensionamento, os modelos 1D permitem estabelecer uma caracterização adequada do comportamento dinâmico do decantador ou do conjunto reactor biológico/decantador secundário.

A utilização de um modelo 1D da decantação secundária, associado a um modelo do reactor biológico permite modelar correctamente o funcionamento dos 2 órgãos, nomeadamente os fenómenos de transferência de biomassa para a decantação secundária durante a afluência de picos de caudal ao sistema. No âmbito do dimensionamento destes órgãos, a utilização de modelos 2D ou 3D só se justifica na optimização da configuração dos dispositivos de entrada e saída destas unidades.

No domínio da resolução de problemas operativos, os modelos 1D permitem, de um modo geral, indicar a natureza dos problemas e/ou, identificar a necessidade de adoptar modelos mais detalhados, 2D ou 3D.

Pode pois concluir-se que os modelos 1D, permitem responder a uma grande parte das questões relacionadas com estes sistemas, apresentando igualmente a importante vantagem de serem relativamente simples de calibrar.

Por esse motivo, a abordagem adoptada para a modelação do sistema de decantação secundária é baseada nos modelos 1D, cuja estrutura se apresenta na secção seguinte.

4.4.2 MODELOS HIDRODINÂMICOS UNIDIMENSIONAIS

4.4.2.1 O MODELO CONCEPTUAL

Nos modelos 1D assume-se que o gradiente de concentrações na horizontal é nulo i.e. a concentração de lamas numa dada camada horizontal do decantador, é constante. Na Figura 4–24 representam-se esquematicamente as condições de escoamento consideradas no modelo unidimensional.

Os processos de sedimentação desenvolvem-se ao longo da coluna vertical que passa a representar conceptualmente a unidade de decantação. O fluxo de lamas afluente ao decantador considera-se uniformemente distribuído na camada ou faixa onde se efectua a alimentação.

O fluxo afluente é então dividido num fluxo vertical descendente, dirigido para a base do decantador, onde se processa a extracção de lamas, e um fluxo vertical ascendente, dirigido para o topo do decantador, onde é extraído no efluente final.

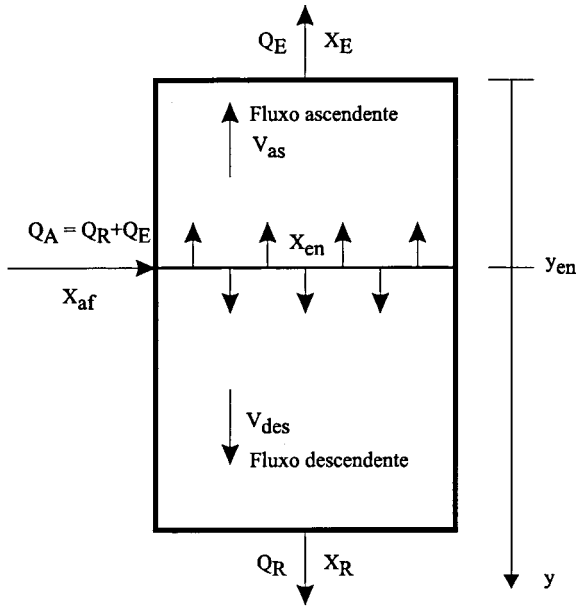


Figura 4–24 Esquema das condições de escoamento consideradas no modelo 1D da decantação secundária.

A característica geométrica relevante para a implementação do modelo 1D resume-se à área de decantação (A_{dec}). Outros aspectos geométricos como a configuração da entrada e saída do decantador, não são considerados no modelo 1D.

A velocidade de sedimentação das partículas é determinada com base na teoria do fluxo, sendo obtida pela expressão (4.45), aplicável para qualquer concentração de lamas.

4.4.2.2 AS EQUAÇÕES DO MODELO

O modelo unidimensional estabelece que o transporte de sólidos no decantador se deve a 2 processos complementares:

- A sedimentação das partículas sob a acção da gravidade, dando origem a um fluxo de sedimentação gravítico;
- O transporte das partículas sob a acção do escoamento, dando origem a um fluxo de sedimentação hidráulico.

O fluxo total através de qualquer secção do decantador é dado pela soma do fluxo gravítico j_S e do fluxo hidráulico j_H, sendo dado por:

$$j_T = j_S + j_H = V_S X + VX \tag{4.51}$$

onde V representa a velocidade de escoamento vertical, V_S a velocidade de sedimentação das partículas e X a concentração local das lamas.

A equação da conservação da massa aplicada a um volume infinitesimal de área A_{dec} e altura dy tem a forma:

$$-\frac{\partial X}{\partial t} = V\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial (V_S X)}{\partial y} \tag{4.52}$$

onde t representa o tempo e y a coordenada vertical com origem na superfície livre do decantador.

A velocidade de escoamento V, para uma área de decantação constante, depende apenas da coordenada y. Para valores de y superiores à ordenada onde se efectua a entrada no decantador, y_{en}, V é negativa e igual ao quociente entre o caudal efluente e a área de decantação. Para valores de y inferiores a Y_{en}, V é dada pelo quociente entre o caudal recirculado e a área de decantação:

$$V = \begin{cases} V_{as} = -\dfrac{Q_E}{A_{dec}} & \text{se } y \geq y_{en} \\ V_{des} = \dfrac{Q_R}{A_{dec}} & \text{se } y < y_{en} \end{cases} \tag{4.53}$$

A velocidade de sedimentação é dada pela expressão (4.45), correspondente ao modelo de Takács, ou outro dos modelos mencionados em 4.3.2

Condições de fronteira

Nas secções de entrada do afluente no decantador, de saída do efluente tratado e de extracção de lamas, na base do decantador, verificam-se condições particulares que não estão explicitamente consideradas na equação (4.52). Estas condições constituem o conjunto de condições de fronteira a considerar no modelo 1D da decantação secundária.

Adoptando uma discretização espacial para o decantador formada por um conjunto de N faixas horizontais, a aplicação das equações de balanço mássico à faixa de entrada no decantador permite obter, para a situação de regime permanente (Figura 4–25):

$$\frac{(Q_R + Q_E) X_{af}}{A} - V_{as} X_{en} - V_{des} X_{en} - V_{S,en} X_{en} + V_{S,en-1} X_{en-1} = 0 \tag{4.54}$$

com:

- X_{af} - concentração de lamas no afluente à decantação;
- $X_{en}, V_{S,en}, X_{en-1}, V_{S,en-1}$ - concentração de lamas e velocidade de sedimentação na faixa de entrada no decantador e na faixa imediatamente acima.

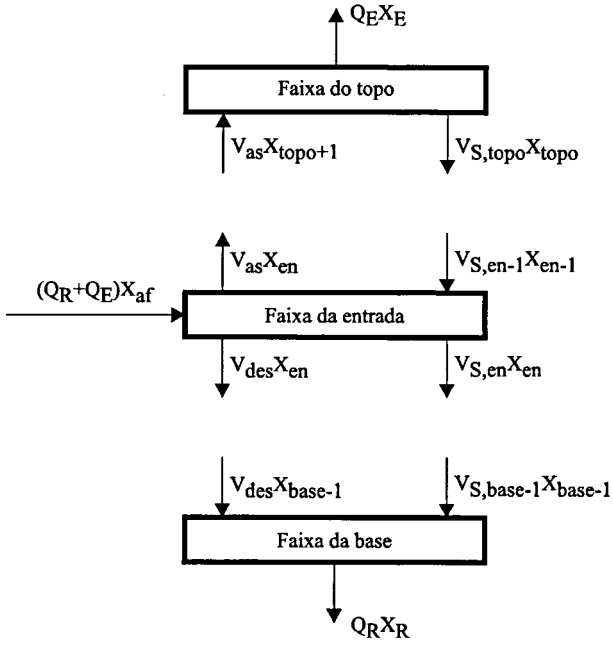


Figura 4–25 Discretização do decantador para aplicação das equações de balanço mássico no modelo 1D.

Atendendo às relações entre o caudal afluente e a velocidades ascendente ($V_{as} = Q_E / A_{dec}$) e descendente ($V_{des} = Q_R / A_{dec}$), a equação anterior permite estabelecer o valor da concentração de lamas na camada de entrada no decantador:

$$X_{en} = \frac{(V_{as} + V_{des}) X_{af} + V_{S,en-1} X_{en-1}}{V_{as} + V_{des} + V_{S,en}} \tag{4.55}$$

Nas camadas do topo e da base do decantador, as condições de fronteira estabelecem que o fluxo de sedimentação gravítico afluente à faixa do topo e efluente da faixa da base, são nulos (Figura 4–25), i.e. existe apenas o fluxo de sedimentação hidráulico nas 2 secções de saída do decantador.

As concentrações de sólidos no efluente final e na recirculação de lamas são consideradas iguais às concentrações verificadas no topo e na base do decantador, respectivamente (Takács *et al.* 1991, Dupont e Dahl 1995).

Contudo, Jeppsson e Diehl (1996) consideram incorrecta a adopção de uma concentração de sólidos no efluente final igual à verificada na camada de topo do decantador. De facto, nessa faixa é possível ter uma concentração de sólidos elevada, de tal modo que determine um fluxo de sedimentação gravítico igual ao fluxo hidráulico ascendente, conduzindo a um fluxo total efluente nulo. Nessa situação, apesar de existir uma concentração elevada de sólidos na faixa do topo, a concentração de sólidos no efluente final seria (teoricamente) nula.

Assim, Jeppsson e Diehl (1996) preconizam que a avaliação de sólidos no efluente final seja efectuada com base na lei da conservação da massa i.e., estabelecendo que o fluxo total de sólidos no efluente final é igual ao fluxo de sólidos afluente à faixa do topo do decantador.

Também a concentração de lamas recirculadas pode apresentar valores que se afastam da concentração observada na faixa da base do decantador. Isso deve-se fundamentalmente a fenómenos de curto circuito que conduzem lamas menos concentradas, da zona de entrada directamente para o fosso de extracção de lamas. Este aspecto é contemplado e.g. nas normas Alemãs (ATV 1991) para o dimensionamento de decantadores secundários, onde a concentração de lamas recirculadas é fixada aproximadamente em 70% da concentração das lamas na base do decantador.

Uma metodologia de incorporação do fenómeno de curto-circuito nos modelos hidrodinâmicos 1D, foi proposta por Dupont e Dahl (1995).

Basicamente, admite-se que uma fracção Ω do caudal recirculado, contendo uma concentração de sólidos igual a X_{af}, é directamente "desviada" para a linha de extracção de lamas. A restante fracção (1-Ω) participa no processo normal de sedimentação (Figura 4–26). A concentração de lamas na linha de recirculação é então avaliada por:

$$Q_R X_R = \Omega Q_R X_{af} + (1-\Omega) Q_R X_{base} \tag{4.56}$$

onde X_{base} representa a concentração de lamas na base do decantador.

O parâmetro Ω pode ser calibrado com base em medições das concentrações de lamas na linha de recirculação e na base do decantador.

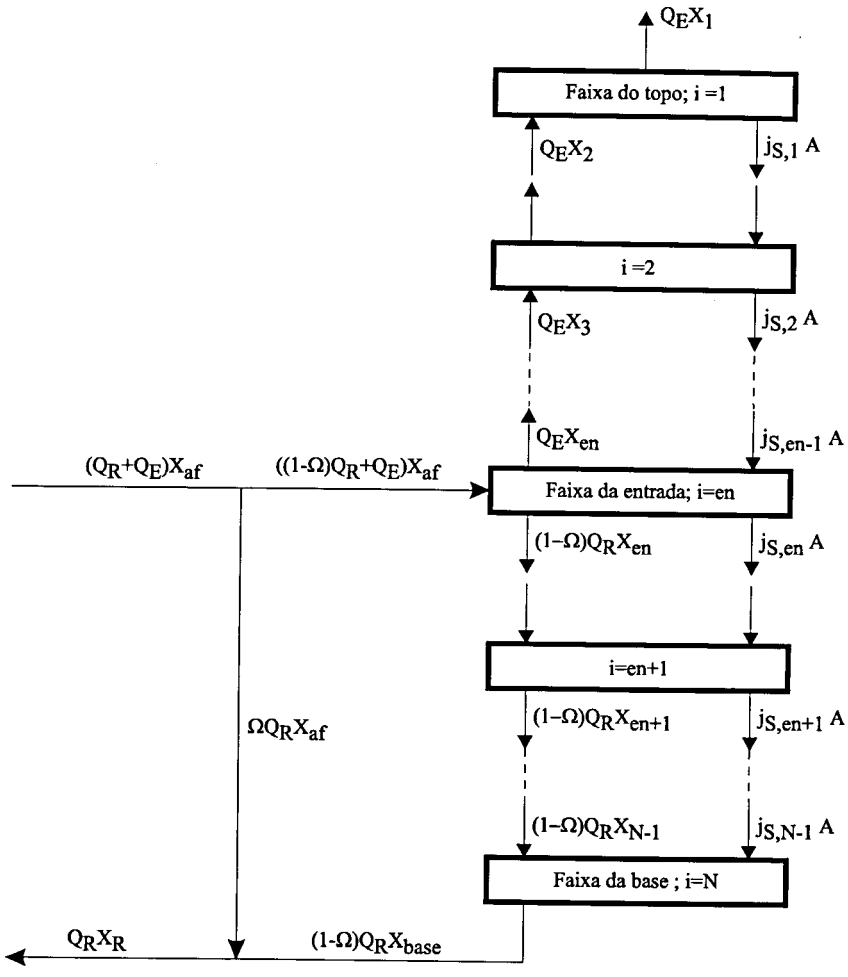


Figura 4–26 Esquema de incorporação do fenómeno de curto-circuito nos modelos 1D (Dupont e Dahl 1995).

Restrições do fluxo de sedimentação

A simulação de um aumento da carga de sólidos afluente ao decantador através da equação (4.52), dá como solução uma "onda-de-choque" que se propaga no sentido descendente e, em certos casos, outra "onda-de-choque" que se propaga no sentido ascendente. A natureza da equação (4.52) é tal que essas ondas se mantêm bem marcadas e matematicamente descontinuas, não sendo amortecidas no tempo. Ao atingirem a base ou o topo do decantador, as ondas são reflectidas, criando um padrão complexo de ondas, que conduz normalmente a instabilidades numéricas.

Por esse motivo, os modelos 1D apresentam um critério de restrição do fluxo de sedimentação, que evita a propagação das referidas ondas de choque ao longo do decantador.

Vitasovic (1989) propõe que o fluxo numa dada camada seja condicionado pelo fluxo na camada imediatamente inferior, de acordo com a seguinte expressão:

$$j_{S,i} = \min\left(V_{S,i}X_i, V_{S,i+1}X_{i+1}\right) \tag{4.57}$$

Deste modo, a propagação de uma onda de choque no sentido descendente fica eliminada e assegura-se igualmente que o perfil de concentrações no decantador é sempre crescente no sentido descendente (Figura 4–27).

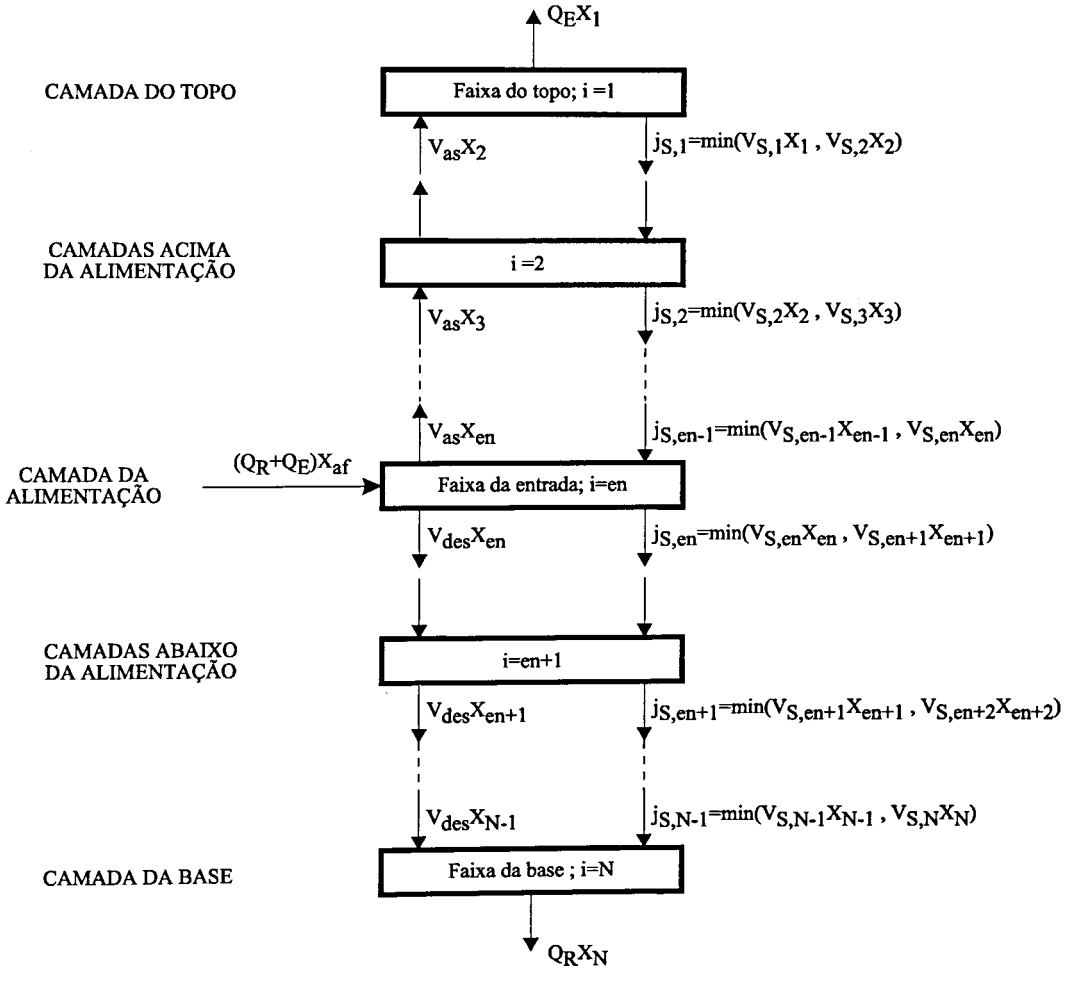


Figura 4–27 Restrições ao fluxo de sedimentação no modelo 1D da decantação secundária.

A única excepção a esta condição reside na faixa de entrada no decantador, onde pode ocorrer um rápido aumento da concentração de sólidos, provocado por um aumento da carga de sólidos afluente ao decantador. Nessa situação, a concentração de sólidos na faixa de entrada será superior à verificada na faixa imediatamente inferior. No entanto, essa "onda" mantém-se localizada na faixa de entrada, não se propagando no sentido descendente.

Takács *et al.* (1991) apresenta uma metodologia de restrição do fluxo semelhante à de Vitasovic (1989).

Por seu turno, Hartel e Popel (1992) e Otterpohl e Freund (1992), para além da condição de restrição de fluxo definida por Vitasovic, propõem a utilização de um factor de correcção, Φ, para o fluxo de sedimentação gravítico. O factor Φ é função de *IVL*, da coordenada vertical *y*, da posição da faixa de entrada no decantador, da concentração de sólidos na alimentação X_{af} e decresce desde um valor máximo situado na faixa de entrada, até se anular, na base do decantador (Figura 4–28). A introdução do factor Φ destina-se fundamentalmente a tornar extensível a teoria do fluxo à zona de compressão.

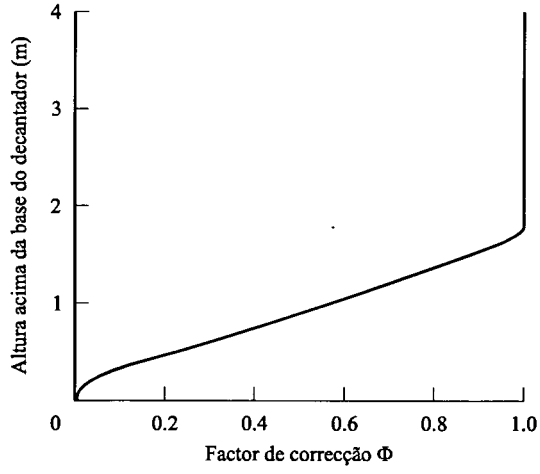


Figura 4–28 Factor de correcção Φ (adaptado de Hartel e Popel, 1992).

Assim, o fluxo de sedimentação gravítico na faixa genérica *i*, é dado por:

$$j_{S,i} = \Phi \min\left(V_{S,i}X_i, V_{S,i+1}X_{i+1}\right) \tag{4.58}$$

Anderson (1981), Hamilton *et al.* (1992) e Ozinsky *et al.* (1994) adoptaram uma abordagem baseada em conceitos da hidrodinâmica, para solucionar o problema da propagação das ondas de choque.

Propõem uma modificação da equação da conservação da massa, de modo a incorporar um termo de difusão:

$$-\frac{\partial X}{\partial t} = V\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial (V_S X)}{\partial y} - D_{df}\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \tag{4.59}$$

onde D_{df} representa o coeficiente de pseudo-difusividade.

A introdução do termo de difusão permite que o gradiente da frente da onda de choque se vá atenuando à medida que a onda se propaga, tornando estável a resolução numérica da equação (4.59).

Nos modelos 1D, o coeficiente D_{df} não representa as condições reais de difusão observadas no decantador. De facto este parâmetro condensa um conjunto de factores que influenciam o perfil de lamas no decantador, mas que não podem ser considerados explicitamente num modelo 1D (e.g. difusividade turbulenta, dispersão, erros introduzidos pelo método de integração numérica, etc.). Por esse motivo, o parâmetro D_{df} recebe a designação de coeficiente de pseudo-difusividade.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA

5.1 SISTEMAS DE LAMAS ACTIVADAS

Recebem esta designação genérica os sistemas de biomassa suspensa concebidos para a remoção da matéria orgânica carbonatada (predominantemente solúvel) em ambiente aeróbio. Estes sistemas podem ainda garantir um elevado grau de nitrificação e remoção de matéria orgânica particulada, desde que dimensionados e/ou operados com essa finalidade.

De um modo geral os sistemas de lamas activadas integram 2 órgãos fundamentais (Figura 5-1):

- o reactor biológico ou tanque de arejamento onde é mantida, em suspensão e ambiente aeróbio a biomassa activa responsável pela degradação da matéria orgânica;
- a unidade de decantação onde é realizada a separação da biomassa do efluente final tratado.

O reactor biológico é dotado de um sistema de arejamento que garante o fornecimento do oxigénio necessário aos processos biológicos.

Para garantir o nível de tratamento pretendido, este sistema exige a manutenção de uma determinada concentração de biomassa no tanque de arejamento. Este objectivo é materializado através da unidade de decantação e da recirculação de lamas sedimentadas para o reactor biológico.

A unidade de decantação tem assim 2 objectivos fundamentais: a clarificação do efluente impedindo o arrastamento de sólidos suspensos no efluente final e a sedimentação e concentração da biomassa com vista à sua recondução ao reactor biológico.

De modo a evitar a acumulação de biomassa no sistema e manter a concentração desejada, é necessário proceder à extracção da biomassa em excesso, vulgarmente designada por lama em excesso a qual será posteriormente submetida a tratamento adequado.

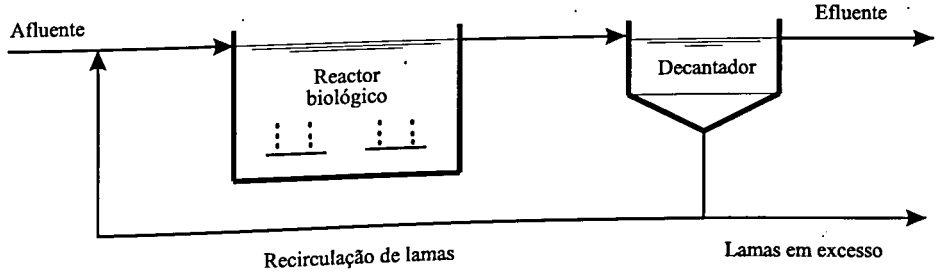


Figura 5-1 Configuração genérica de um sistema de lamas activadas.

Certas soluções, apresentam uma única unidade que reúne as duas funções de depuração e separação da biomassa, eliminando a necessidade da unidade de decantação e da recirculação de lamas (Figura 5-2). Nestes sistemas, a alimentação ao reactor é feita de forma descontínua permitindo a existência de fases de operação distintas, sendo uma de depuração e outra de decantação.

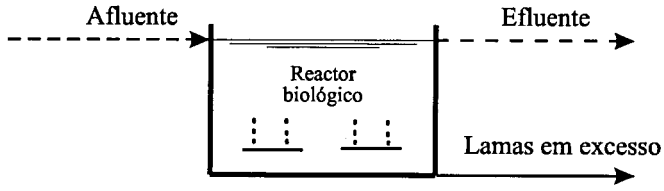


Figura 5-2 Configuração genérica de um sistema de lamas activadas descontínuo.

Apresenta-se em seguida uma caracterização das principais modalidades de sistemas de lamas activadas.

5.1.1 SISTEMA CONVENCIONAL

Esta configuração foi utilizada nos primeiros sistemas de funcionamento contínuo sendo caracterizada por possuir reactores longos e estreitos, apresentando características de escoamento do tipo êmbolo não ideal (devido à dispersão e turbulência provocados pelo sistema de arejamento). A alimentação e a recirculação de lamas são ambas efectuadas à entrada do reactor (Figura 5-3).

O sistema de arejamento é normalmente por insuflação de ar e apresenta uma capacidade de arejamento uniforme ao longo de todo o tanque de arejamento.

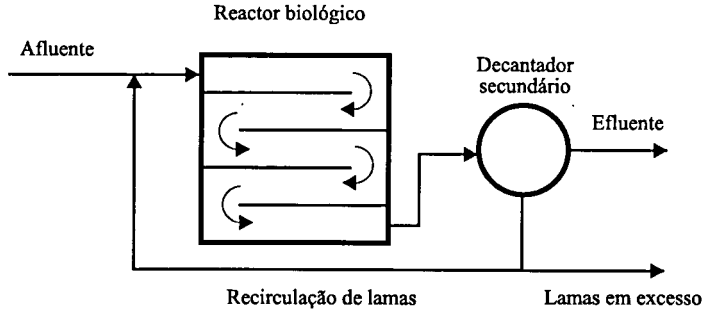


Figura 5-3 Sistema de lamas activadas Convencional.

O comportamento tipo êmbolo conduz à ocorrência de elevados gradientes de substrato ao longo do tanque de arejamento pelo que o fornecimento uniforme de oxigénio ao longo do reactor conduz, com frequência, à ocorrência de baixos teores de oxigénio na região de montante (Figura 5-4).

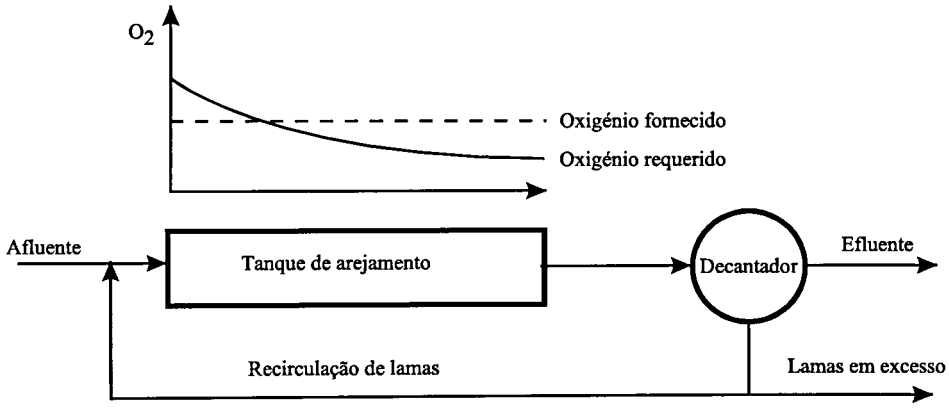


Figura 5-4 Variação da concentração de oxigénio ao longo do reactor de um sistema de lamas activadas convencional.

Os gradientes de biomassa no reactor são reduzidos verificando-se uma concentração praticamente uniforme ao longo de todo o tanque. Isso deve-se ao facto de o tempo de retenção da biomassa ou idade das lamas (IL) ser bastante superior ao tempo de retenção hidráulico (TRH).

Este sistema apresenta valores típicos de tempo de retenção hidráulica e idade de lamas da ordem de 4 a 8 horas e 4 a 15 dias respectivamente.

5.1.2 SISTEMA DE AREJAMENTO ESCALONADO

Este processo é uma variante do sistema de lamas activadas convencional. O sistema de arejamento permite efectuar um fornecimento escalonado de oxigénio ao longo do reactor sendo máximo à entrada e diminuindo progressivamente para jusante. Deste modo procura-se optimizar o fornecimento de oxigénio ao longo do reactor adaptando-o melhor às necessidades do processo (Figura 5-5).

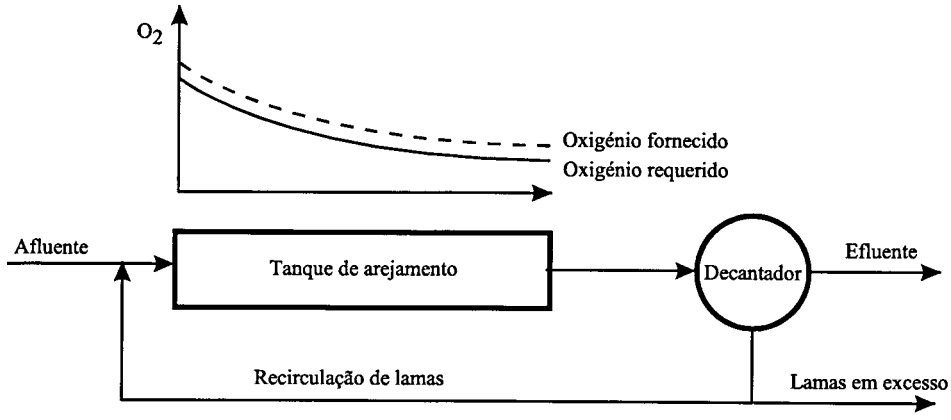


Figura 5-5 Sistema de Arejamento Escalonado.

5.1.3 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO ESCALONADA

Esta é outra variante do sistema de lamas activadas convencional. A diferença reside no método de alimentação, que passa a ser efectuada de forma escalonada ao longo do reactor (Figura 5-6).

Deste modo consegue-se uma melhor distribuição de substrato ao longo do reactor e uma maior uniformidade nos consumos de oxigénio resolvendo o problema do desfasamento entre as necessidades e as disponibilidades verificado no sistema convencional.

Além deste aspecto, este processo conduz ao estabelecimento de gradientes de biomassa no reactor, tanto mais acentuados quanto maior a idade de lamas. Isso deve-se ao facto de a recirculação de lamas ser conduzida à cabeça do reactor e essa zona receber apenas uma parte do efluente. Desse modo a diluição das lamas recirculadas é menor que no sistema convencional, conduzindo ao estabelecimento do referido gradiente.

Contudo a biomassa total neste sistema é sensivelmente idêntica à de um sistema convencional de iguais características. Desse modo, a concentração da biomassa à saída do reactor apresenta concentrações inferiores às verificadas para o sistema convencional. Esta característica pode ser aproveitada para diminuir a carga sobre o decantador secundário em estações em que este órgão se encontra nos limites da sua capacidade.

Este sistema apresenta valores típicos de tempo de retenção hidráulica e idade de lamas da ordem de 3 a 5 horas e 4 a 15 dias respectivamente.

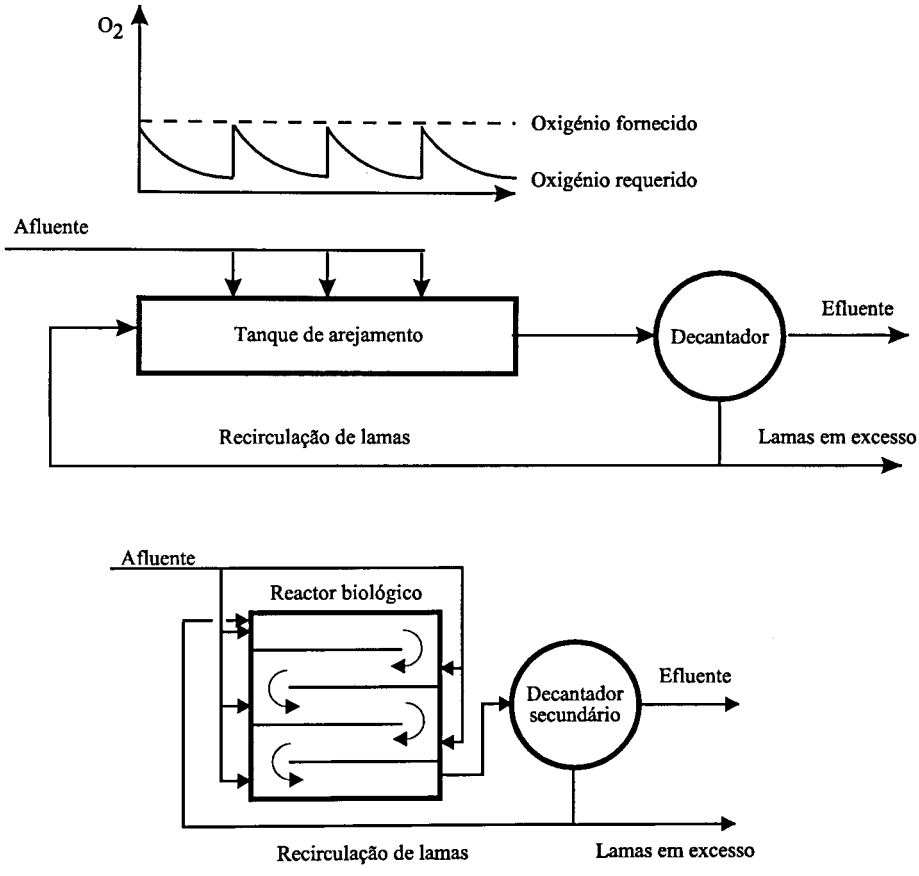


Figura 5-6 Sistema de Alimentação Escalonada.

5.1.4 SISTEMA DE CONTACTO-ESTABILIZAÇÃO

Neste esquema, o reactor biológico é dividido em 2 zonas: a zona de contacto e a zona de estabilização (Figura 5-7).

A água residual afluente ao sistema é introduzida no reactor de contacto (arejado) onde se promove o seu contacto com a biomassa por um período de tempo suficiente para efectuar a assimilação da matéria orgânica presente na água residual.

Após a fase de contacto, o licor misto é submetido a uma fase de decantação e as lamas sedimentadas são enviadas para o reactor de estabilização onde permanecem o tempo suficiente para se efectuar a estabilização da matéria orgânica assimilada na fase de contacto. O reactor de estabilização é igualmente aeróbio.

Este processo apresenta a vantagem de conseguir manter uma concentração de microorganismos mais elevada que os restantes sistemas de lamas activadas para idênticas condições de operação (IL, etc.), o que permite reduzir o volume do reactor para um mesmo grau de tratamento.

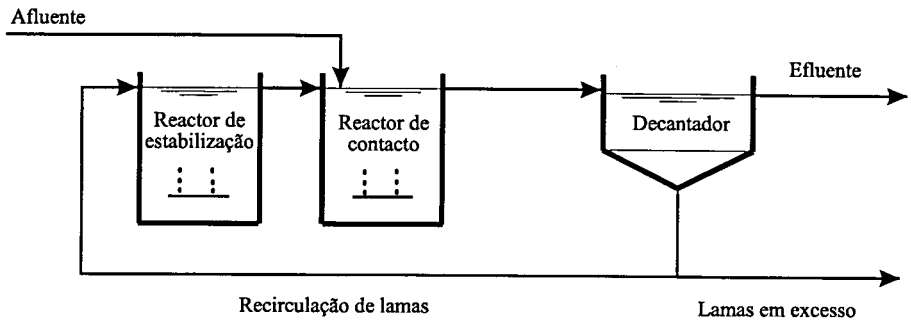


Figura 5-7 Sistema de Contacto-Estabilização.

De facto, pelas razões expostas no item anterior, a concentração de biomassa no reactor de estabilização é bastante elevada (igual à concentração de lamas recirculadas) o que permite reduzir o volume desse reactor. Assim, este sistema pode ser utilizado igualmente na recuperação de estações onde o reactor biológico tenha atingido o seu limite de capacidade.

Os valores típicos do tempo de retenção hidráulico são 0.5h a 2h no tanque de contacto e 4 a 6h no tanque de estabilização (neste caso o tempo de retenção hidráulico é baseado no caudal de recirculação de lamas). As idades das lamas são semelhantes às adoptadas no sistema convencional.

5.1.5 SISTEMA DE MISTURA COMPLETA

Os sistemas de mistura completa foram desenvolvidos no final dos anos 50 com a finalidade de resolver dificuldades verificadas nos sistemas convencionais, em particular no tratamento de efluentes industriais com elevadas cargas orgânicas contendo compostos orgânicos inibidores dos processos biológicos (Garrett e Sawyer 1952, McKinney *et al.* 1958).

Neste sistema o conteúdo do reactor encontra-se perfeitamente homogeneizado sendo a concentração de qualquer componente igual em todos os pontos.

A água residual afluente é imediatamente diluída na massa contida no reactor, minimizando deste modo o impacto de eventuais sobrecargas orgânicas e/ou de substâncias inibidoras presentes no afluente.

A concentração de substrato a manter no reactor é sempre bastante reduzida dado ser idêntica à concentração que se pretende para o efluente final do sistema. Estes baixos níveis de substrato apresentam o inconveniente de favorecer o

desenvolvimento de microorganismos filamentosos que, nessas condições, apresentam uma cinética de crescimento que pode ultrapassar a das comunidades de microrganismos formadores de flocos. A proliferação de microrganismos filamentosos pode assim tornar-se um problema operativo importante neste tipo de sistemas.

Na Figura 5-8 representam-se 2 arranjos comuns para os sistemas de mistura completa

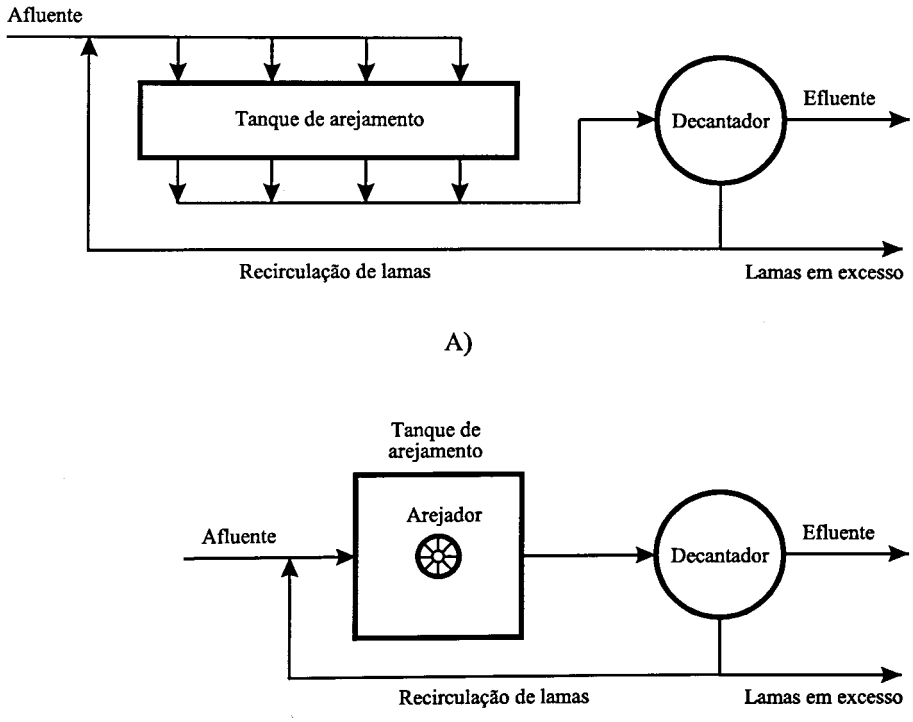


Figura 5-8 Sistema de Mistura Completa.

O primeiro (Figura 5-8 A), tipicamente utilizado nos sistemas de arejamento por insuflação, tem uma alimentação distribuída ao longo de um dos lados do reactor e a recolha de licor misto no lado oposto.

O segundo (Figura 5-8 B), tipicamente usado em sistemas com arejadores mecânicos, tem reactores normalmente rectangulares com relações C/L inferiores a 3:1 (ou reactores circulares). A alimentação pode ser pontual, não afectando as características de mistura completa do reactor.

Reactores com relações C/L superiores a 3:1 apresentam comportamento hidráulico misto podendo ser tratados como um conjunto de *N* reactores de mistura completa em série.

Estes sistemas apresentam valores típicos de tempos de retenção hidráulica e idade de lamas compreendidos entre 3 a 5 horas e 4 a 15 dias respectivamente.

5.1.6 SISTEMA DE AREJAMENTO PROLONGADO

Estes sistemas são caracterizados por operarem com idades de lamas bastante elevadas o que conduz à presença de grandes concentrações de biomassa e baixos níveis de substrato no reactor. A biomassa é assim mantida num estado de respiração endógena ou auto-oxidação, o que confere a estes sistemas a característica de as lamas em excesso se encontrarem parcialmente estabilizadas.

As idades de lamas típicas são da ordem de 20 a 30 dias, o que implica a utilização de tempos de retenção hidráulica elevados, da ordem das 24h, de modo a manter concentrações de biomassa não muito elevadas, compatíveis com as capacidades de separação e concentração de biomassa dos órgãos de decantação.

Devido à estabilização parcial da biomassa verificada nestes sistemas, os consumos de oxigénio são superiores aos verificados nos restantes sistemas de lamas activadas.

A necessidade de usar reactores e decantadores secundários de maiores dimensões[1] é relativamente compensada pela eliminação da decantação primária e pela simplificação dos processos de tratamento das lamas, tornando os custos de investimento normalmente inferiores aos dos restantes sistemas de lamas activadas. Contudo os custos de exploração nestes sistemas são, regra geral, bastante superiores aos dos sistemas convencionais, tornando-os pouco atractivos para aplicação em aglomerados de maiores dimensões.

Este processo apresenta a vantagem de ser bastante estável, capaz de suportar oscilações acentuadas de cargas orgânicas e/ou caudais bem como de substâncias tóxicas e de apresentar uma exploração simples. São estas características que justificam frequentemente a sua utilização em sistemas de pequena dimensão, onde as disponibilidades de controle do sistema são menores e onde o diferencial de custos relativamente às outras alternativas, é reduzido.

A configuração destes sistemas é semelhante à dos sistemas de mistura completa.

[1] (devido à utilização de *IL* elevados, as lamas têm normalmente piores características de sedimentação)

5.1.7 REACTOR SEQUENCIAL DESCONTÍNUO (Sequencing Batch Reactor - SBR)

Os primeiros sistemas de lamas activadas apresentavam um esquema de funcionamento tipo sequencial. O reactor tinha uma primeira fase de enchimento à qual se seguia uma fase de reacção onde era efectuada a remoção da matéria orgânica e finalmente o efluente depurado era descarregado no meio receptor.

Posteriormente o sistema caiu em esquecimento e só no princípio dos anos 60, a EPA reavaliou este princípio para desenvolver o sistema designado por SBR (Sequencing Batch Reactor).

Neste processo, a alimentação ao reactor é descontínua e o seu funcionamento segue uma determinada sequência de operações, em função dos objectivos de tratamento pretendidos: remoção da CQO e SST ou remoção da CQO, SST e nutrientes.

Para a remoção da matéria orgânica carbonatada o funcionamento de reactor segue o seguinte ciclo de operações (Figura 5-9):

1. *Enchimento*: Fase de alimentação do reactor. Esta operação pode ser arejada ou não;
2. *Reacção*: O reactor é arejado de modo a desenvolver os processos de oxidação da matéria orgânica;
3. *Decantação*: Fase de separação da biomassa do efluente tratado. O reactor funciona como decantador;
4. *Descarga*: Fase de descarga do efluente tratado;
5. *Espera*: Esta fase ocorre apenas nos sistemas com múltiplos reactores e decorre até à conclusão da fase de enchimento de reactor contíguo. Normalmente a extracção de lamas em excesso é efectuada nesta fase. Contudo, dependendo do modo de operação a extracção de lamas também pode ser realizada nas fase 2 ou 3.

Esta sequência é repetida ciclicamente.

Estes reactores funcionam na configuração de mistura completa e exigem normalmente a instalação de vários reactores em paralelo de modo a adaptar-se às variações de caudal afluente.

O sistema possui como vantagens mais significativas apresentar baixos custos de investimento e exploração e ser bastante flexível, adaptando-se facilmente a diferentes condições de operação e objectivos de tratamento.

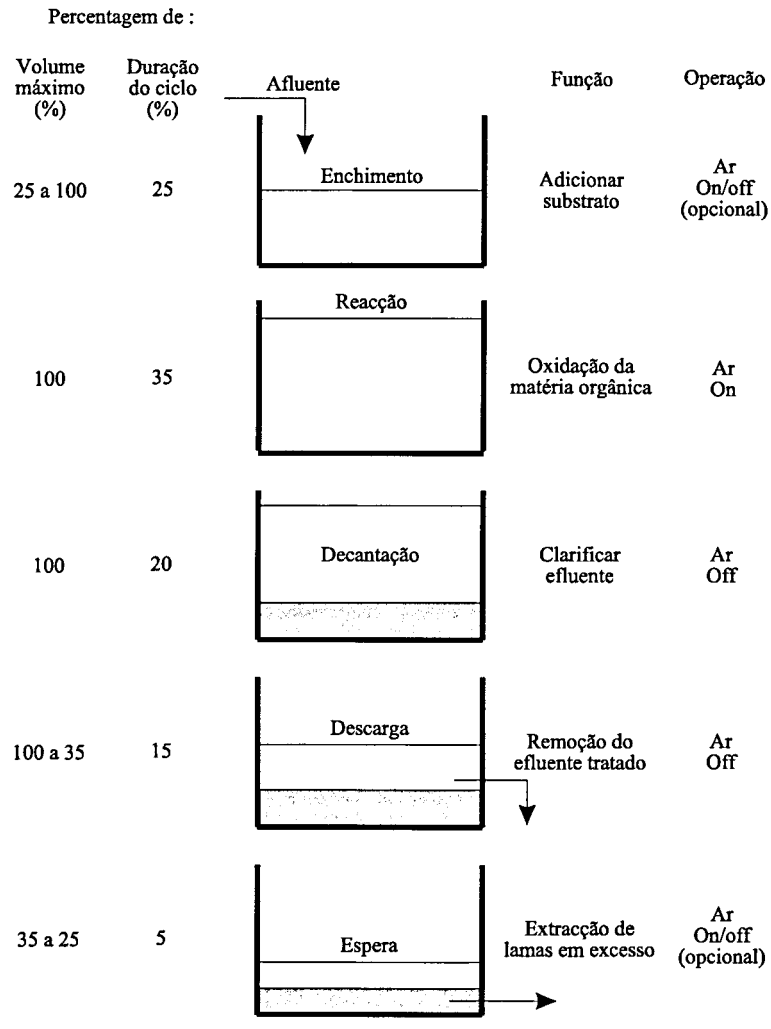


Figura 5-9 Reactor Sequencial Descontínuo.

5.1.8 SISTEMA DE OXIGÉNIO PURO

A característica básica deste sistema reside na materialização do arejamento da biomassa através da adição do oxigénio puro.

Estes sistemas são constituídos por um reactor biológico fechado e compartimentado, sendo a água residual, a recirculação de lamas e o oxigénio, adicionados à 1ª célula do reactor (Figura 5-10).

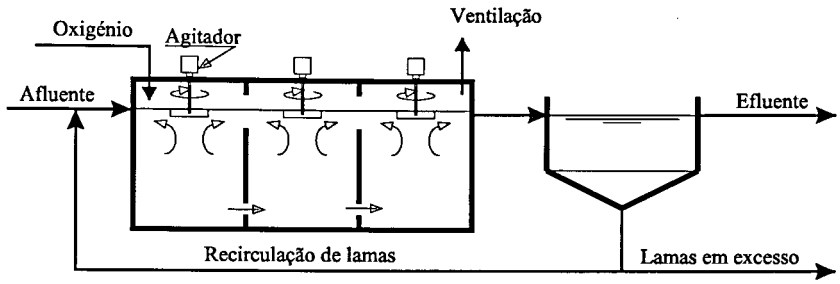


Figura 5-10 Sistema de Oxigénio Puro.

Dada a elevada pressão parcial de oxigénio no reactor, é possível atingir elevadas concentrações de oxigénio dissolvido (normalmente da ordem de 4 a 10 mg/l). A compartimentação do reactor estabelece um gradiente de concentração de O_2 que se adapta ao gradiente das necessidades de O_2 nas várias células. Tipicamente a utilização de O_2 cifra-se em mais de 90%.

No último compartimento é efectuada a extracção do O_2 não utilizado bem como do CO_2 produzido no processo biológico de degradação da matéria orgânica (a acumulação de dióxido de carbono no sistema conduz à diminuição do pH, com a consequente afectação dos processos biológicos).

A possibilidade de atingir elevadas concentrações de O_2 dissolvido permite a manutenção de elevadas concentrações de biomassa no reactor (no tratamento de efluentes industriais o MLSS pode atingir os 10000 mg/l). Isso permite a utilização de TRH reduzidos, da ordem de 1 a 3h pelo que estes sistemas são mais utilizados no tratamento de águas residuais com elevadas cargas orgânicas ou em situações em que o espaço disponível seja reduzido.

5.1.9 VALA DE OXIDAÇÃO

O desenvolvimento deste processo deve-se ao engenheiro Holandês Pasveer, que nos finais dos anos 50 procurou desenvolver um sistema de baixo custo e necessidades mínimas de operação, adaptado a pequenas comunidades.

A vala de oxidação é essencialmente um reactor em canal que funciona em circuito fechado. O arejamento é assegurado por arejadores mecânicos que garantem simultaneamente a manutenção da biomassa em suspensão.

A alimentação do reactor é feita imediatamente a montante do sistema de arejamento e a saída do efluente tratado localiza-se na extremidade do circuito, a montante da alimentação (Figura 5-11).

Este sistema opera tipicamente no modo de arejamento prolongado, com idades das lamas da ordem de 20 a 30 dias e TRH da ordem das 24 horas. Por esse motivo, é igualmente utilizado para a remoção biológica do azoto.

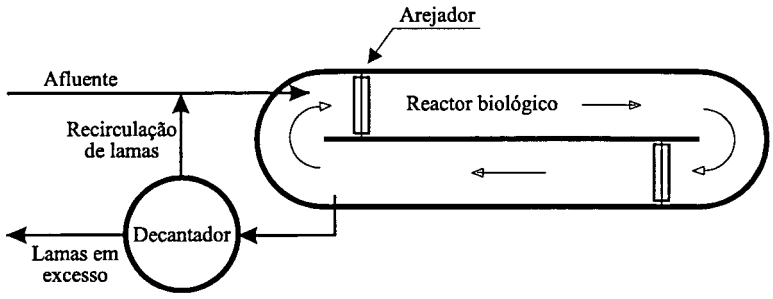


Figura 5-11 Vala de Oxidação.

A configuração inicial destes reactores conduzia à utilização de áreas consideráveis quando estava em causa o tratamento de efluentes de aglomerados de maiores dimensões.

Com vista a resolver esta dificuldade foram desenvolvidos sistemas com dispositivos de arejamento mais eficientes e reactores de maior profundidade e com configurações em planta que maximizam o percurso do escoamento por unidade de área do reactor. Os sistemas Orbal e Carroussel reúnem essas características e indicam-se na Figura 5-12 e Figura 5-13.

O sistema Orbal é constituído por um conjunto de canais concêntricos podendo a alimentação ser efectuada ao anel mais interior ou ao anel mais exterior. O efluente passa sucessivamente para os restantes anéis. Qualquer destes sistemas pode ser facilmente adaptado para a remoção do azoto por nitrificação/ desnitrificação.

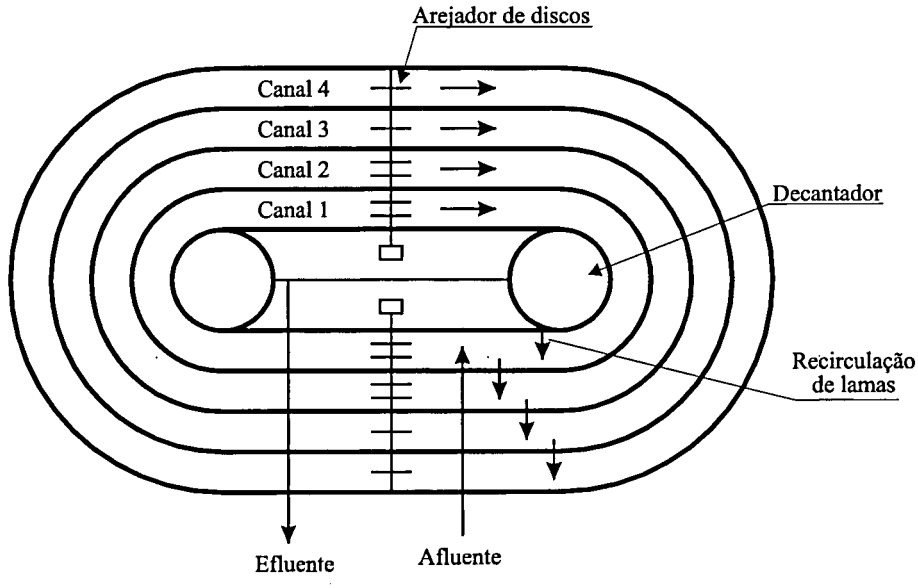


Figura 5-12 Sistema Orbal.

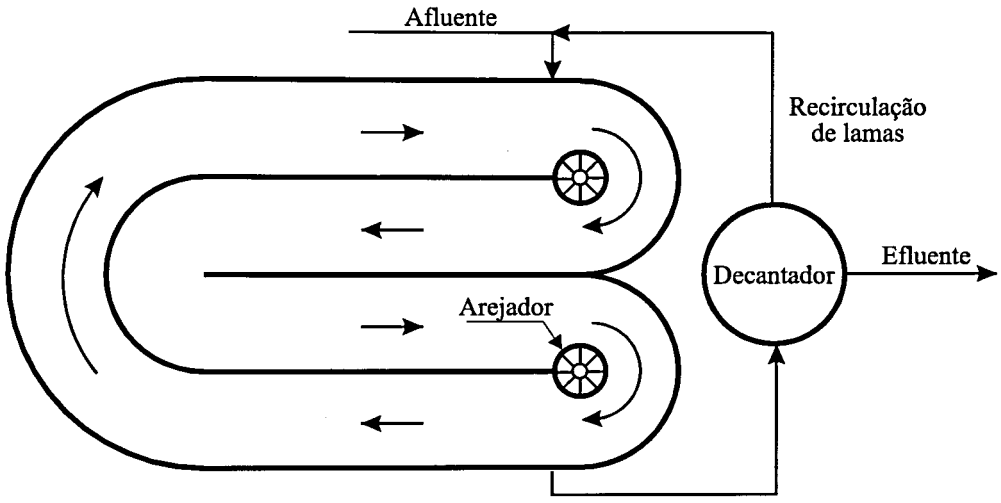


Figura 5-13 Sistema Carroussel.

5.1.10 SELECTORES

Os selectores são pequenos reactores biológicos onde se proporcionam condições ambientais que favorecem o crescimento das comunidades de microrganismos formadores de flocos, em detrimento das espécies filamentosas.

O objectivo dos selectores é assim o de controlar o crescimento excessivo de microrganismos filamentosos nos sistemas de lamas activadas, reduzindo os problemas operativos que lhe estão associados: baixa sedimentabilidade das lamas e ascensão de lamas à superfície nos decantadores secundários com a consequente perda de sólidos no efluente final; baixa concentração de sólidos na recirculação de lamas e nas lamas em excesso.

Os selectores usam 2 tipos de mecanismos para efectuarem a selecção microbiana: cinéticos e metabólicos (Jenkins *et al.* 1993, Wanner 1994).

Na selecção cinética são proporcionadas elevadas cargas orgânicas à entrada do selector. Dado que a concentração de substrato solúvel no reactor é relativamente reduzida, a biomassa ao ser recirculada no sistema fica exposta a gradientes acentuados de substrato solúvel. Isso irá favorecer o desenvolvimento de biomassa com a capacidade de acumular rapidamente substrato solúvel, que será posteriormente utilizado no reactor biológico.

Esta acumulação de substrato é a base do "efeito de selector" (Jenkins *et al.* 1993) dado que a maioria dos microrganismos filamentosos apresentam uma capacidade de acumulação inferior à das comunidades de

microrganismos formadores de flocos. Esta desvantagem competitiva conduz à redução ou eliminação dos microrganismos filamentosos no sistema.

A selecção metabólica é obtida através do controle do receptor terminal de electrões presente no selector. A maioria dos organismos filamentosos são aeróbios pelo que o estabelecimento de selectores anóxicos ou anaeróbios permite minimizar o crescimento de microrganismos filamentosos. Os selectores aeróbios usam apenas a selecção cinética.

O mecanismo de selecção metabólica baseia-se na incapacidade ou maior dificuldade de os microrganismos filamentosos desenvolverem os seus processos metabólicos em ambientes anóxicos ou anaeróbios, favorecendo-se assim o crescimento das comunidades de microrganismos formadores de flocos.

Os selectores constituem normalmente uma pequena fracção do volume do reactor biológico, podendo formar uma estrutura independente ou ficar englobados no próprio reactor.

De modo a estabelecer um gradiente acentuado de substrato, são normalmente compartimentados possuindo um mínimo de 3 compartimentos (Figura 5-14).

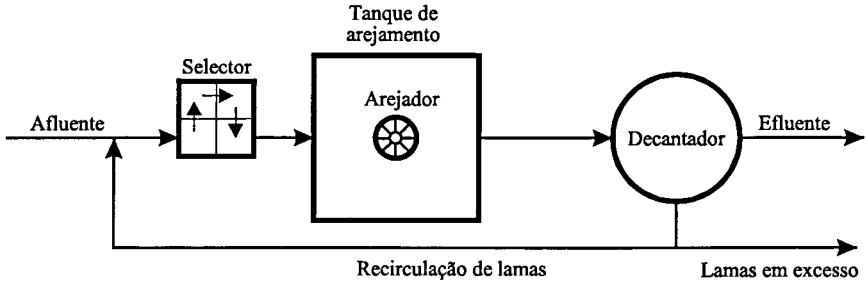


Figura 5-14 Sistema de lamas activadas com selector.

5.2 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO

Presentemente existe uma gama variada de sistemas disponíveis para a remoção dos compostos azotados, havendo uma nítida preferência pelos processos biológicos em detrimento dos processos físico-químicos. De entre a vasta lista de sistemas biológicos existentes abordam-se nesta secção os sistemas de biomassa suspensa.

Independentemente da configuração adoptada pelos diferentes sistemas, todos eles apresentam como característica comum possuírem zonas anóxicas e aeróbias[2]. Nas zonas aeróbias dá-se a oxidação da matéria orgânica carbonatada

[2] Nos sistemas de funcionamento sequencial descontínuo são estabelecidas fases de operação anóxica e aeróbia.

e a nitrificação dos compostos azotados afluentes ao sistema. Nas zonas anóxicas, para além da oxidação da matéria orgânica carbonatada, dá-se fundamentalmente a desnitrificação do efluente.

Um dos parâmetros fundamentais no controlo do processo de nitrificação é a idade das lamas. Dado que a nitrificação é realizada pela biomassa autotrófica e esta apresenta um coeficiente de crescimento reduzido e uma cinética de crescimento bastante lenta, estes sistemas devem operar com idades de lamas elevadas, de modo a garantir o estabelecimento da biomassa autotrófica no sistema.

Na zona anóxica, os 2 parâmetros fundamentais que controlam a cinética do processo de desnitrificação são as concentrações de substrato facilmente biodegradável e de nitratos.

Assim, os sistemas de remoção biológica do azoto, possuem mecanismos de fornecimento de nitratos e substrato facilmente biodegradável à(s) zona(s) anóxica(s). O fornecimento dos nitratos é garantido por linhas de recirculação a partir da zona aeróbia, onde estes são produzidos por oxidação do azoto amoniacal afluente ou gerado no sistema. O substrato facilmente biodegradável é fornecido pela água residual afluente ao sistema, por uma fonte externa (e.g. metanol) ou através da auto-oxidação da biomassa (respiração endógena).

Apresenta-se em seguida uma caracterização destes sistemas.

5.2.1 SISTEMA WUHRMANN

A Figura 5-15 representa esquematicamente o sistema Wuhrmann. A nitrificação dos compostos azotados é realizada no reactor aeróbio juntamente com a oxidação da matéria orgânica carbonatada. A água residual nitrificada é de seguida conduzida ao reactor anóxico onde a biomassa heterotrófica facultativa irá oxidar a matéria orgânica remanescente e utilizar os nitratos como receptor terminal de electrões, libertando neste processo o azoto molecular livre para a atmosfera.

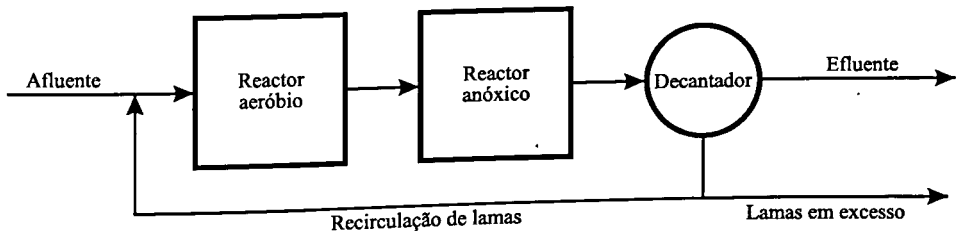


Figura 5-15 Sistema Wuhrmann.

A fonte de energia no reactor anóxico resulta da oxidação da matéria orgânica não oxidada no 1° reactor ou da respiração endógena da própria biomassa. Se a remoção da matéria orgânica no primeiro reactor for significativa, haverá carência de substrato no reactor anóxico pelo que a biomassa terá de recorrer fundamentalmente à auto-oxidação do seu próprio material celular. Nestas condições a eficiência do sistema é reduzida.

Por este motivo o processo Wuhrmann não tem aplicação prática sendo referido em virtude de ter sido o 1° sistema proposto para a remoção do azoto.

Para contornar esta insuficiência têm sido propostas variantes ao processo Wuhrmann que, no essencial, preconizam um reforço do substrato afluente ao reactor anóxico.

Uma das hipótese consiste em efectuar um by-pass de parte da água residual afluente ao reactor aeróbio directamente para o reactor anóxico.

Outra possibilidade consiste na adição de uma fonte externa de substrato ao reactor anóxico e.g. metanol.

5.2.2 SISTEMA DE LUDZACK-ETTINGER MODIFICADO

Apresentado pela primeira vez em 1962 (Ludzack e Ettinger 1962) o sistema Ludzack-Ettinger (Figura 5-16) apresenta uma estrutura semelhante ao processo Wuhrmann mas com os reactores dispostos numa sequência inversa.

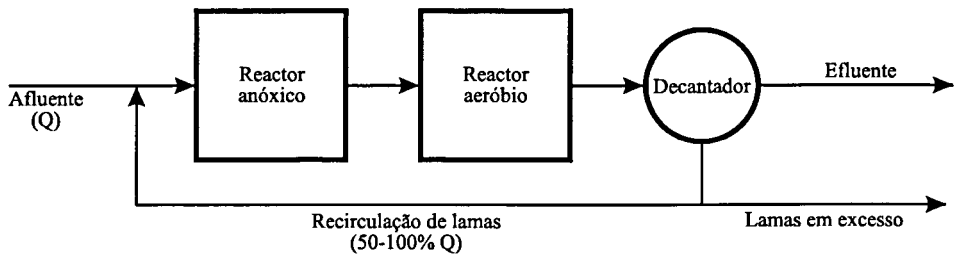


Figura 5-16 Sistema Ludzack-Ettinger.

Deste modo garante-se o fornecimento de substrato abundante ao processo de desnitrificação possibilitando o seu desenvolvimento a uma taxa máxima. Contudo, dado que os nitratos são formados a jusante, no reactor aeróbio, torna-se necessário recircular a água residual nitrificada ao reactor anóxico. Para garantir uma eficiência global razoável, este sistema exige uma elevada taxa de recirculação de nitratos.

As taxas de recirculação de lamas normalmente utilizadas (50% a 100% do caudal afluente), não garantem o fornecimento de nitratos suficientes ao reactor anóxico para assegurar concentrações reduzidas de azoto no efluente final.

Por esse motivo, Barnard (1973) apresentou uma modificação ao sistema de Ludzack-Ettinger que consiste na adição de uma linha de recirculação interna de modo a recircular os nitratos formados no reactor aeróbio para o reactor anóxico. Este sistema recebeu a designação de Ludzack-Ettinger Modificado (Figura 5-17).

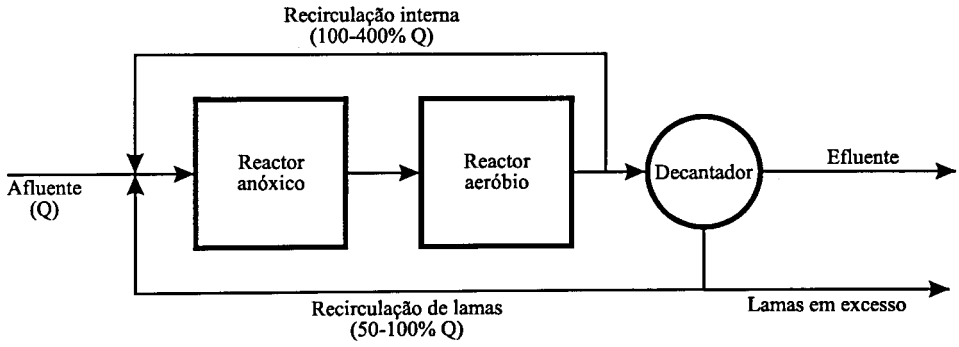


Figura 5-17 Sistema de Ludzack-Ettinger Modificado.

Deste modo é possível regular a taxa de nitratos recirculados para desnitrificação, regulando assim a taxa global de remoção de azoto.

A taxa de recirculação interna varia normalmente entre 100% e 400% raramente se justificando economicamente a utilização de taxas superiores.

Este processo permite obter uma excelente nitrificação e um elevado grau de desnitrificação, podendo alcançar taxas de remoção da ordem de 80% do azoto total de Kjeldahl (TKN) oxidado no reactor aeróbio.

A colocação do reactor anóxico a montante tem como vantagens adicionais a recuperação de alguma alcalinidade consumida na fase de nitrificação e reduzir o consumo global de oxigénio no sistema.

5.2.3 SISTEMA BARDENPHO

Este processo proposto por Barnard (1975), é caracterizado por possuir 2 reactores anóxicos e 2 reactores aeróbios dispostos alternadamente conforme indicado na (Figura 5-18).

O sistema dispõe de uma recirculação interna do 1° reactor aeróbio para o 1° reactor anóxico, com o objectivo de recircular os nitratos à zona anóxica, onde serão reduzidos a azoto molecular através do processo de desnitrificação.

O 2° reactor anóxico tem por objectivo desnitrificar parte dos nitratos não eliminados no estágio de montante. Nesse reactor a fonte de substrato provém fundamentalmente da auto-oxidação da biomassa dado que a concentração de substrato solúvel facilmente biodegradável é bastante reduzida. Desse modo a taxa de desnitrificação nesse reactor é normalmente baixa, dando origem a volumes de reactor por unidade de nitratos removidos bastante superiores aos verificados no 1° reactor anóxico.

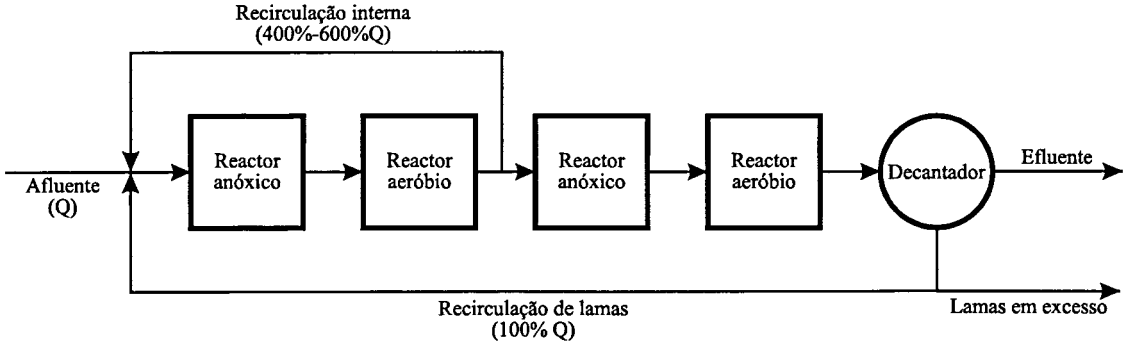


Figura 5-18 Sistema Bardenpho.

O 2° reactor aeróbio tem apenas por finalidade facilitar a libertação do azoto molecular para a atmosfera e rearejar a biomassa antes da unidade de decantação. Desse modo minimizam-se os riscos de arrastamento de sólidos no efluente final por flutuação causada pelo azoto molecular aderente aos flocos biológicos ou por desnitrificação no decantador secundário.

Este sistema permite obter taxas de remoção de azoto bastante elevadas atingindo, para as taxas normais de recirculação interna (400% a 600%) e de lamas (100%), valores entre 80 e 100% do TKN oxidado no reactor aeróbio (EPA 1993).

5.2.4 SISTEMA SBR

A tecnologia SBR para a remoção biológica do azoto (Figura 5-19) apresenta uma configuração idêntica à utilizada para a remoção da matéria orgânica carbonatada. A diferença reside no modo de operação do reactor que, neste caso, apresenta uma maior duração para a fase de reacção e uma sequência adequada de períodos aeróbios e anóxicos nas fases de enchimento e reacção.

Para obter a remoção do azoto, a fase de enchimento é subdividida em enchimento estático, enchimento com agitação e enchimento arejado e a fase de reacção é subdividida num período aeróbio e noutro anóxico.

Neste modo de operação, a remoção da matéria orgânica carbonatada e a nitrificação ocorrem nos períodos de enchimento arejado e reacção aeróbia. A desnitrificação acorre nos períodos de enchimento e reacção anóxicos.

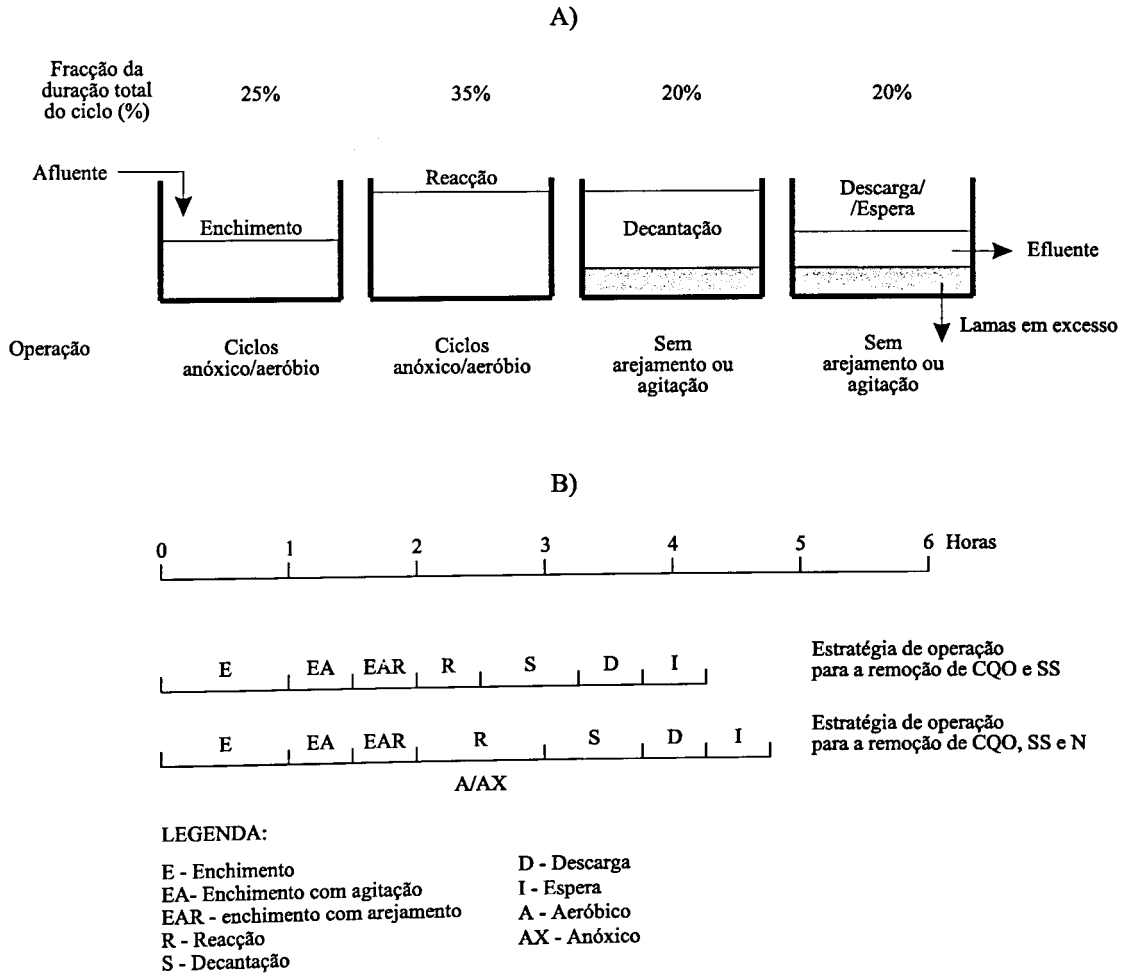


Figura 5-19 Sistema SBR para a remoção da matéria carbonatada e azoto. A) esquema de operação. B) Estratégias de operação (Arora *et al.* 1985) (adaptado de EPA 1993).

Para melhorar a eficiência do sistema, poderá adicionar-se uma fonte externa de carbono (e.g. metanol) na fase de desnitrificação.

Na Figura 5-19 apresenta-se esquematicamente uma sequência de operação usada para a remoção da matéria orgânica carbonatada e azoto.

5.2.5 VALA DE OXIDAÇÃO

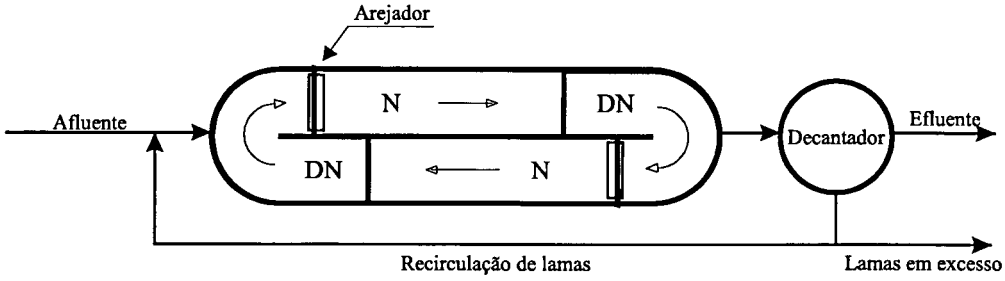
A aplicação da vala de oxidação na remoção biológica do azoto é conceptualmente simples de realizar.

O processo de nitrificação é efectuado nas zonas a jusante dos dispositivos de arejamento onde o teor de oxigénio é suficiente para satisfazer as necessidades de oxidação da matéria orgânica e da nitrificação.

Dado que o fornecimento de oxigénio é pontual, o teor de O_2 decresce para jusante, à medida que a biomassa desenvolve a sua actividade metabólica. Desse modo, nas zonas suficientemente afastadas dos arejadores desenvolvem-se zonas anóxicas que se estendem até ao dispositivo de arejamento seguinte (Figura 5-20).

A localização e extensão das zonas aeróbias e anóxicas varia naturalmente em função das cargas orgânicas e caudais afluentes ao reactor. Este processo exige assim uma monitorização adequada do teor de O_2 ao longo do reactor de modo a permitir ajustar o sistema de arejamento e manter uma distribuição optimizada das zonas aeróbias e anóxicas.

A alimentação do reactor é efectuada no inicio de uma zona anóxica de modo a garantir o fornecimento abundante de substrato facilmente biodegradável e maximizar a taxa de desnitrificação.



N - Nitrificação
DN -Desnitrificação

Figura 5-20 Sistema de vala de oxidação para a remoção do azoto.

O processo Sim_pre, desenvolvido pela Envirex é uma variante do sistema da vala de oxidação para a remoção biológica do azoto. A Figura 5-21 representa esquematicamente este sistema.

O efluente bruto ou primário é introduzido no anel exterior que opera predominantemente em condições anóxicas e passa sucessivamente para o 2º e 3º anéis, onde os teores de oxigénio permitem o desenvolvimento da nitrificação.

Uma recirculação interna de licor misto, do anel interior para o anel exterior, permite efectuar uma desnitrificação dos nitratos produzidos nos 2 anéis interiores. Deste modo o sistema atinge eficiências de remoção de azoto superiores à Vala de Oxidação convencional.

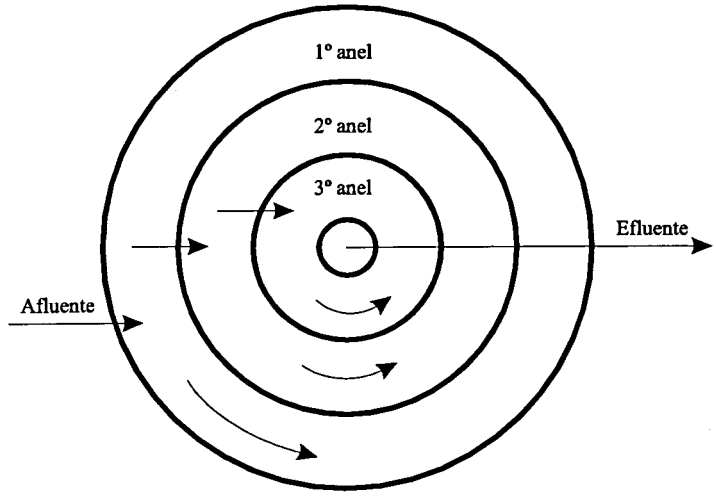


Figura 5-21 Sistema Sim-pre para a remoção do azoto.

5.2.6 VALA DE ISOLAMENTO FASEADO

Este processo, desenvolvido pela Kruger em conjugação com a universidade da Dinamarca, apresenta características semelhantes ao SBR, estabelecendo sequencialmente períodos aeróbios e anóxicos.

O processo BioDenitro é uma versão patenteada destinada à remoção biológica do azoto. O sistema, apresentado na Figura 5-22, designado por BioDenitro tipo DE é composto por 2 valas de oxidação que funcionam alternadamente em condições aeróbias e anóxicas.

A alimentação é alternada de modo a proporcionar o substrato necessário às diversas fases de operação.

As fases principais do processo são as fases A e C onde decorre em simultâneo a desnitrificação no reactor que recebe o afluente e a oxidação da matéria orgânica e nitrificação no outro reactor. As fases B e D são fases intermédias apenas para nitrificação.

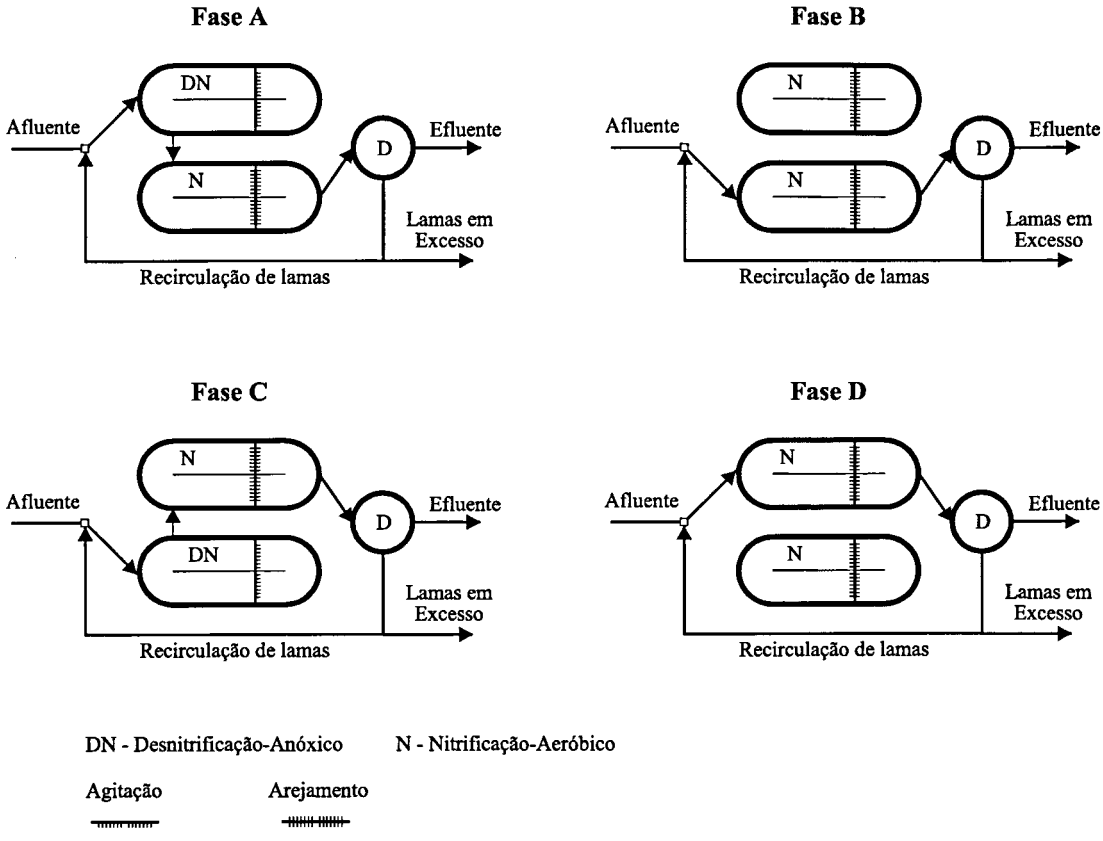


Figura 5-22 Sistema BioDenitro tipo DE.

A outra variante do processo BioDenitro, a tipo T, é constituída por 3 reactores e desenvolve-se em 6 fases (Figura 5-23).

O 1° e 3° reactores proporcionam fundamentalmente as funções de desnitrificação e decantação. O reactor intermédio é sempre arejado e proporciona a nitrificação do efluente e a sua distribuição pelos outros reactores.

Este sistema dispensa assim a decantação secundária e a recirculação de lamas. O sistema funciona basicamente como um reactor sequencial descontínuo com características particulares.

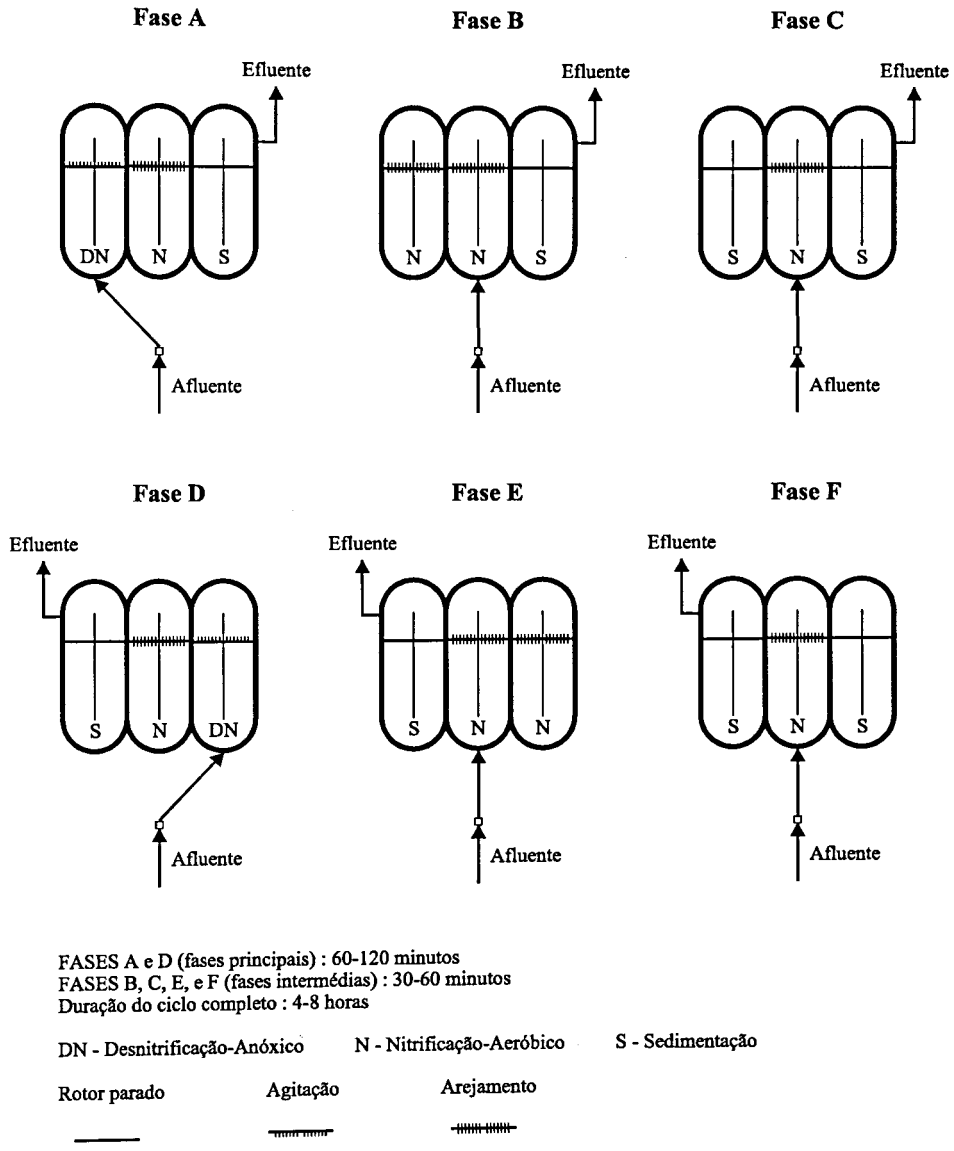


Figura 5-23 Sistema BioDenitro tipo T.

5.2.7 SISTEMAS DE 2 LAMAS

Este sistema caracteriza-se por possuir 2 estágios separados: um para a oxidação da matéria orgânica e a nitrificação e outro para a desnitrificação (Figura 5-24). Criam-se assim 2 ambientes distintos que conduzem ao estabelecimento de ecossistemas e biomassas diferenciadas, resultando daí a designação de 2 lamas.

A sua utilização era muito frequente na década de 70, nos EUA, quando se tornou necessário fazer a conversão de estações que efectuavam a remoção da matéria orgânica carbonatada para passarem a efectuar igualmente a remoção do azoto.

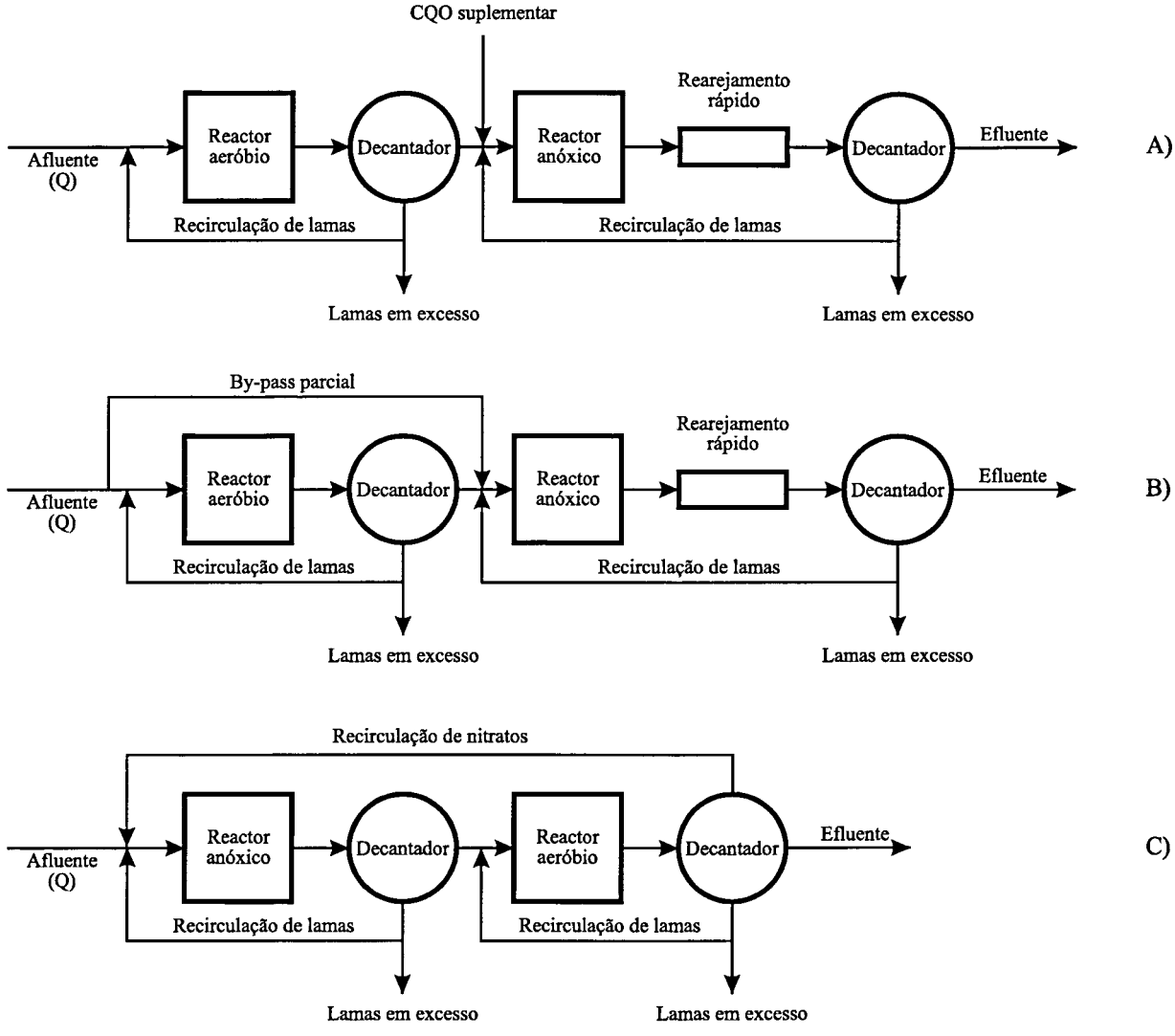


Figura 5-24 Diferentes configurações de sistemas de 2 lamas.

Dado que o substrato facilmente biodegradável fica praticamente esgotado no 1° estágio, torna-se necessário adicionar uma fonte externa de substrato ao reactor anóxico. Essa fonte pode ser constituída por água residual ou um outro composto orgânico facilmente biodegradável: metanol, acetato, etanol, etc.. Regra geral o composto mais usado é o metanol que apresenta como vantagens um custo reduzido, uma baixa produção de lamas e estar isento de N e P.

A utilização de água residual tem vantagens económicas mas apresenta o inconveniente de adicionar N (e P) ao sistema podendo dificultar a manutenção de baixos teores de N (e P) no efluente final.

Estes sistemas devem ser dotados de um pequeno reactor ou zona arejada a seguir ao reactor anóxico para facilitar a remoção do azoto molecular produzido na fase anóxica, que se encontra por vezes aderente aos bioflocos. Esta zona permite ainda a oxidação de resíduos de matéria orgânica não utilizada pela biomassa desnitrificante garantindo assim um teor mínimo de CQO no efluente final.

Estes sistemas podem apresentar 3 configurações distintas que se apresentam na Figura 5-24.

A configuração mais corrente é a indicada em A). Nela a fonte de substrato na zona anóxica é constituída por metanol ou outro composto orgânico.

Na configuração da alínea B) a fonte de substrato no reactor anóxico é constituída pela água residual afluente ao sistema.

A configuração da alínea C) apresenta uma disposição diferente dos reactores surgindo o reactor anóxico a montante de modo a ser directamente alimentado com a água residual afluente. Os nitratos produzidos no reactor aeróbio são recirculados para o reactor anóxico através de uma linha de recirculação interna. Este sistema assemelha-se assim ao sistema MLE.

Os sistema de 2 lamas oferecem como vantagem um melhor controlo e possibilidade de optimização dos processos de nitrificação e desnitrificação dado que ocorrem em estágios separados. Contudo têm vindo a ser substituídos pelos sistemas de 1 lama, por conduzirem a custos de investimento e exploração superiores.

5.2.8 SISTEMAS DE 3 LAMAS

Neste sistema são completamente separados os processos de oxidação da matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação (Figura 5-25). A linha de tratamento é assim constituída por 3 estágios distintos com decantação e recirculação de lamas separadas. Atendendo à localização do reactor anóxico, este sistema exige a adição de uma fonte externa de substrato a esse reactor.

Este processo proposto por Barth (1968) apresenta como principal vantagem proporcionar um melhor controlo e uma optimização separada de cada processo. Contudo os custos de investimento e exploração que lhe estão associados limitaram a sua utilização (Sedlak 1991).

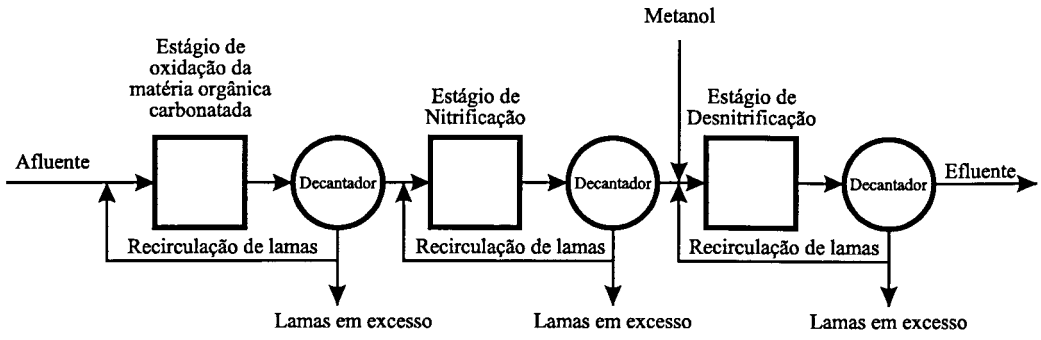


Figura 5-25 Sistema de 3 lamas.

5.3 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO FÓSFORO

No essencial os sistemas de remoção biológica do fósforo baseiam-se na exposição da biomassa a ciclos alternados de condições ambientais aeróbias e anaeróbias, de modo a garantir as condições favoráveis ao desenvolvimento dos microorganismos acumuladores de fósforo (PAO's).

Contrariamente ao verificado para o azoto ou o carbono, o processo de remoção biológica dos compostos contendo fósforo, não conduz à produção de um composto gasoso susceptível de ser libertado para a atmosfera. Desse modo, todo o fósforo afluente ao sistema só poderá sair através do efluente final ou incorporado nas lamas em excesso, quer se trate das lamas biológicas (biomassa) ou de lamas químicas (resultantes do processo de precipitação química).

Nas secções seguintes apresenta-se uma caracterização dos 3 processos principais para a remoção biológica do fósforo: A/O, PhoStrip e SBR.

5.3.1 SISTEMA A/O

O sistema A/O cujo acrónimo significa anaeróbio/óxico, foi concebido para a remoção da matéria orgânica carbonatada e do fósforo e é constituído basicamente por uma zona anaeróbia e outra aeróbia através das quais se recircula a biomassa presente no sistema (Figura 5-26).

A água residual bruta ou efluente primário é introduzida num 1° reactor anaeróbio que recebe igualmente a recirculação de lamas do decantador secundário.

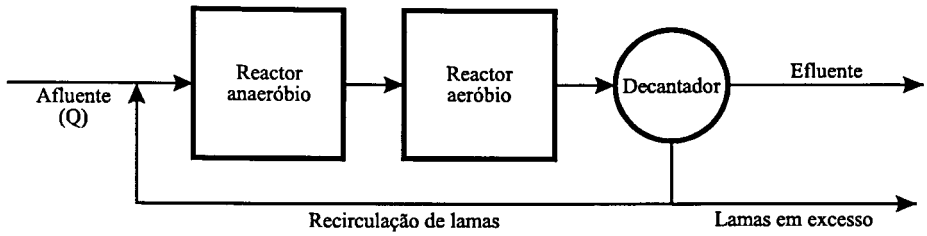


Figura 5-26 Sistema A/O.

A exposição alternada da biomassa a condições anaeróbias e aeróbias favorece o desenvolvimento da biomassa fosfotrófica, com a capacidade de acumular fósforo intracelularmente, sob a forma de polifosfatos.

Desse modo interessa maximizar a produção de biomassa. Assim, estes sistemas operam geralmente com idades de lamas reduzidas da ordem de 3 a 5 dias, com uma idade de lamas anaeróbia da ordem de 25 a 30% do valor global.

A idade de lamas reduzida possui igualmente a vantagem de reduzir a possibilidade de ocorrer nitrificação no reactor aeróbio, minimizando os efeitos negativos de uma introdução de nitratos no reactor anaeróbio através da recirculação de lamas.

Contudo, dependendo da estratégia de exploração e objectivos de tratamento, o sistema pode ser adaptado para promover igualmente a nitrificação do efluente, reduzindo todavia a sua eficiência relativamente à remoção do fósforo.

5.3.2 SISTEMA PHOSTRIP

O sistema PhoStrip (Levin *et al.* 1972, 1975) conjuga os processos biológicos com a precipitação química para promover a remoção do fósforo contido na água residual.

Neste sistema uma parcela do caudal de recirculação de lamas (tipicamente 30 a 40% do caudal de recirculação de lamas), ricas em fósforo, é desviada para um reactor anaeróbio ("phosphorus stripper") onde a biomassa acumuladora de fósforo irá libertar fosfatos para a solução. Este reactor recebe ainda um caudal de elutriação de modo a favorecer o arrastamento do fósforo solubilizado através do sobrenadante desta unidade. O sobrenadante, rico em fósforo, é em seguida submetido a um processo de precipitação química num reactor/decantador de precipitação. A biomassa no reactor anaeróbio, livre de fósforo, é recirculada para o reactor aeróbio onde irá desenvolver o processo de acumulação intracelular do fósforo contido na água residual afluente ao sistema (Figura 5-27).

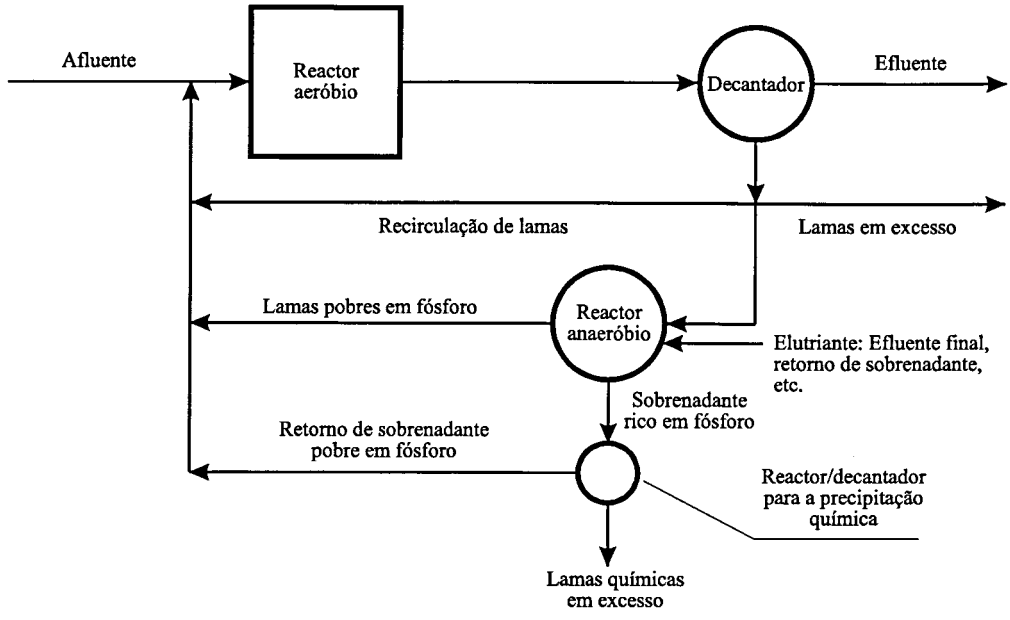


Figura 5-27 Sistema PHOSTRIP.

O substrato afluente ao reactor anaeróbio através da recirculação de lamas é fundamentalmente particulado sendo por isso necessária a sua hidrólise e fermentação antes de poder ser directamente utilizado pela biomassa acumuladora de fósforo, no processo de acumulação intracelular de PHA com a consequente libertação de fosfatos para a solução.

Outra fonte de substrato provém do fluxo de elutriação que pode ser constituído por lamas desfosfatadas, efluente primário, efluente secundário ou retorno de sobrenadante (após precipitação química).

Verifica-se que a utilização de efluente primário como elutriante melhora o comportamento do sistema dado reforçar a fonte de substrato facilmente biodegradável.

Neste sistema o fósforo é extraído do sistema através das lamas biológicas e das lamas resultantes da precipitação química.

5.3.3 SISTEMA SBR

A utilização do sistema SBR para a remoção biológica do fósforo foi apresentada pela primeira vez por Manning (1985). Aplicações práticas desta solução têm demonstrado a possibilidade de se obter efluentes com concentrações bastante reduzidas de fósforo total, sem necessidade de recorrer a precipitação química suplementar.

A adaptação do sistema SBR à remoção do fósforo consiste basicamente na inclusão de uma fase anaeróbia onde se dá a libertação de polifosfatos intracelulares e a assimilação da matéria orgânica carbonatada afluente ao sistema. Na fase aeróbia irão desenvolver-se os processos de oxidação da matéria orgânica acumulada intracelularmente na fase anaeróbia e a assimilação dos fosfatos em solução.

A fase anaeróbia é normalmente precedida de uma fase anóxica para eliminação de eventuais nitratos que se tenham formado na fase aeróbia. Na Figura 5-28 apresenta-se uma sequência de operação de um SBR para a remoção do fósforo.

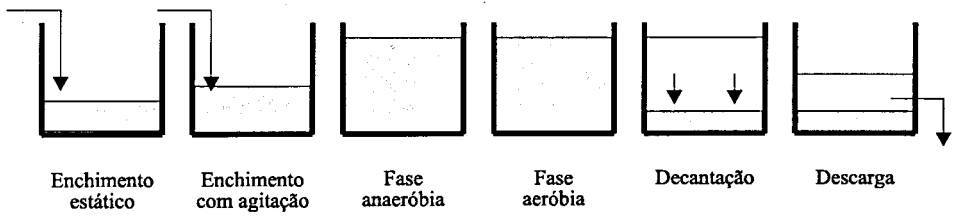


Figura 5-28 Sequência de operação de um SBR para a remoção do fósforo.

5.4 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA CONJUNTA DO AZOTO E FÓSFORO

Os sistemas de biomassa suspensa para a remoção biológica do azoto e fósforo são constituídos basicamente por um conjunto de zonas anaeróbias, anóxicas e aeróbias, incorporando recirculações de nitratos e de biomassa.

Devido à natureza dos processos biológicos envolvidos, a concepção e operação dos sistemas de remoção biológica conjunta de N e P apresenta duas dificuldades intrínsecas.

Por um lado, a remoção do fósforo é afectada pela presença de oxigénio ou nitratos na zona anaeróbia. Todavia, a remoção do azoto exige a nitrificação do efluente pelo que a recirculação de lamas contém normalmente nitratos. Assim, o controle dos nitratos adicionados à zona anaeróbia através da recirculação de lamas é de primordial importância nestes sistemas.

Por outro lado, a remoção do azoto exige a utilização de idades de lamas elevadas de modo a impedir a "lavagem" da biomassa autotrófica do sistema. Pelo contrário, dado que a remoção biológica do fósforo é feita através das lamas em excesso, a eficiência do processo é melhorada com a utilização de idades de lamas mais reduzidas, de modo a maximizar a produção de lamas em excesso. Assim, de um modo geral, os sistema combinados de remoção

do azoto e fósforo são menos eficazes na remoção do fósforo que os sistemas concebidos especificamente para esse fim.

Apresentam-se em seguida os principais sistemas para a remoção biológica conjunta do azoto e fósforo.

5.4.1 SISTEMA BARDENPHO MODIFICADO

Este sistema é basicamente constituído pelo sistema Bardenpho para a remoção do azoto, ao qual se adicionou um reactor anaeróbio no início da cadeia (Figura 5-29).

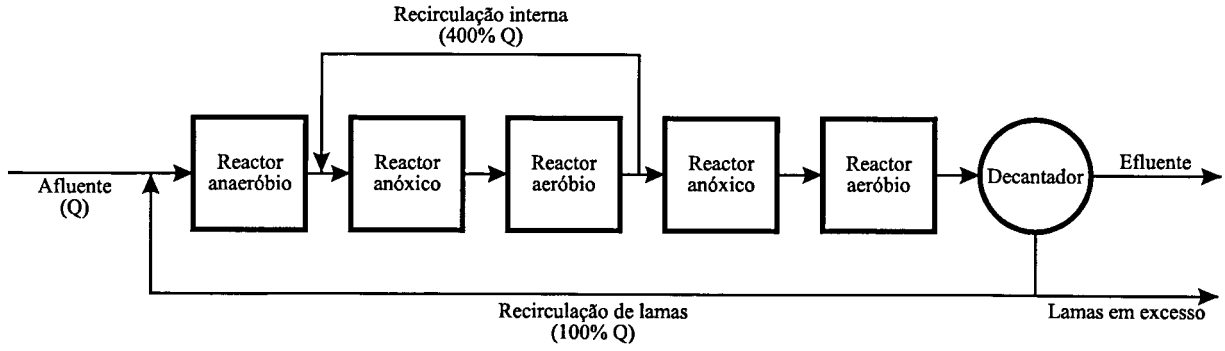


Figura 5-29 Sistema Bardenpho Modificado.

A eficiência de remoção do azoto é idêntica à do sistema Bardenpho convencional, assim como os valores dos tempos de retenção hidráulica e idade de lamas das zonas aeróbias e anóxicas.

Dado que este sistema consegue normalmente realizar uma redução significativa do azoto, a recirculação de nitratos para o reactor anaeróbio não constitui normalmente um problema.

Contudo, a eficiência deste sistema na remoção do fósforo é relativamente moderada verificando-se frequentemente ser necessário recorrer à precipitação química para garantir concentrações de fósforo no efluente final consistentemente inferiores a 1 mg/l (Water Environment Federation 1992).

Isto deve-se fundamentalmente à elevada idade de lamas do sistema, que conduz a uma menor produção de lamas em excesso e menor assimilação de fósforo pela biomassa.

5.4.2 SISTEMA A^2/O^{TM}

Este sistema é constituído por uma sequência de 3 reactores em série: anaeróbio, anóxico e arejado, sendo dotado de uma linha de recirculação de nitratos ao reactor anóxico e uma linha de recirculação de lamas ao reactor anaeróbio (Figura 5-30).

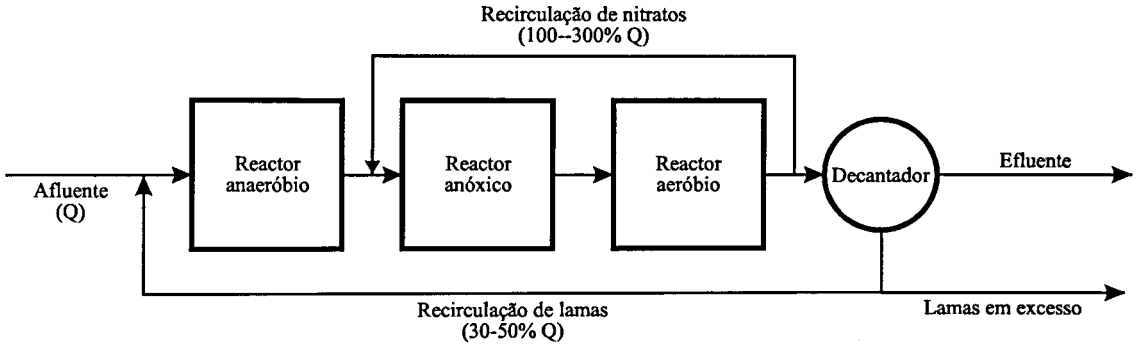


Figura 5-30 Sistema A^2/O.

Este sistema pode ser visto como uma modificação do sistema MLE com a introdução de um reactor anaeróbio no início da cadeia, para garantir simultaneamente a remoção do fósforo.

Dado que o sistema MLE é menos eficiente na remoção do azoto que o sistema Bardenpho, a concentração de nitratos na recirculação de lamas do sistema A^2/O é mais significativa que a verificada no sistema Bardenpho modificado, o que pode afectar a eficiência do processo de remoção do fósforo.

O grau de afectação dependerá da abundância de substrato facilmente biodegradável no afluente ao reactor anaeróbio. Se este for suficientemente elevado, em princípio o processo não será afectado dado que o excesso de substrato será suficiente para satisfazer as necessidades de ambos os grupos de microrganismos envolvidos nos processos de remoção do fósforo e desnitrificação.

Este processo funciona com *IL* idênticas às usadas no sistema MLE para as zonas anóxica e aeróbia e semelhante à *IL* do sistema A/O na zona anaeróbia.

Dado possuir uma *IL* global superior à do sistema A/O o sistema A^2/O não é tão eficaz na remoção do fósforo.

5.4.3 SISTEMA UCT

Este sistema, desenvolvido pela Universidade de Cape Town (Ekama *et al.* 1983, WRC 1984), apresenta uma configuração semelhante à do sistema A^2/O, sendo constituído por uma sequência de 3 reactores: anaeróbio, anóxico e aeróbio (Figura 5-31).

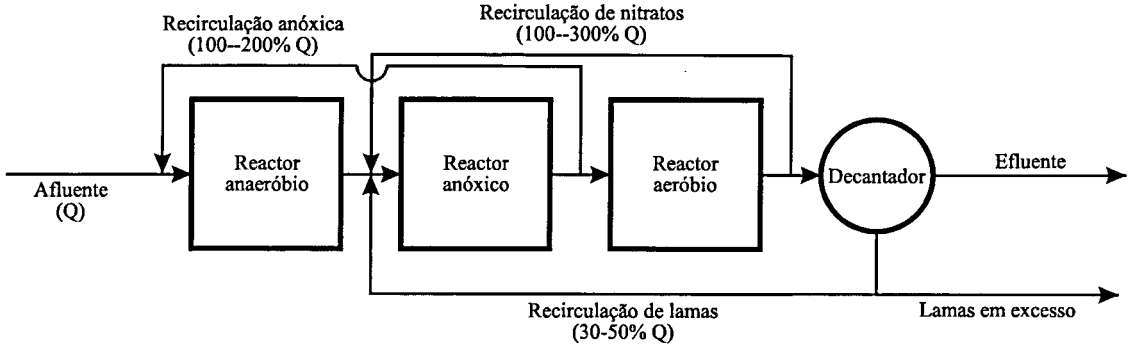


Figura 5-31 Sistema UCT.

No entanto no sistema UCT a recirculação de lamas é feita ao reactor anóxico eliminando a introdução de nitratos no reactor anaeróbio e consequentemente a potencial inibição do processo de remoção do fósforo. A recirculação da biomassa para o reactor anaeróbio é feita a partir do reactor anóxico, após a desnitrificação, garantido assim uma afluência mínima de nitratos ao reactor anaeróbio. A concentração de biomassa no reactor anaeróbio é inferior à dos restantes reactores (em virtude de não receber directamente a recirculação de lamas) o que implica a adopção de TRH mais elevados, de modo a manter a quantidade de biomassa necessária ao processo de remoção do fósforo.

Posteriormente foi apresentada uma variante a este sistema designada por sistema UCT Modificado que, basicamente, divide o reactor anóxico em 2 unidades, de modo a garantir um melhor controle dos nitratos afluentes ao reactor anaeróbio sem comprometer a optimização do funcionamento da zona de nitrificação/desnitrificação (Figura 5-32).

Neste esquema, a 1ª zona anóxica desnitrifica apenas os nitratos afluentes na recirculação de lamas sendo dimensionada de modo a garantir uma concentração de nitratos nula na recirculação ao reactor anaeróbio.

A 2ª zona anóxica desnitrifica os nitratos afluentes na recirculação interna a qual pode ser manipulada livremente em função das necessidades de remoção de azoto, sem comprometer o processo no reactor anaeróbio. Obtém-se assim uma maior flexibilidade e fiabilidade do sistema

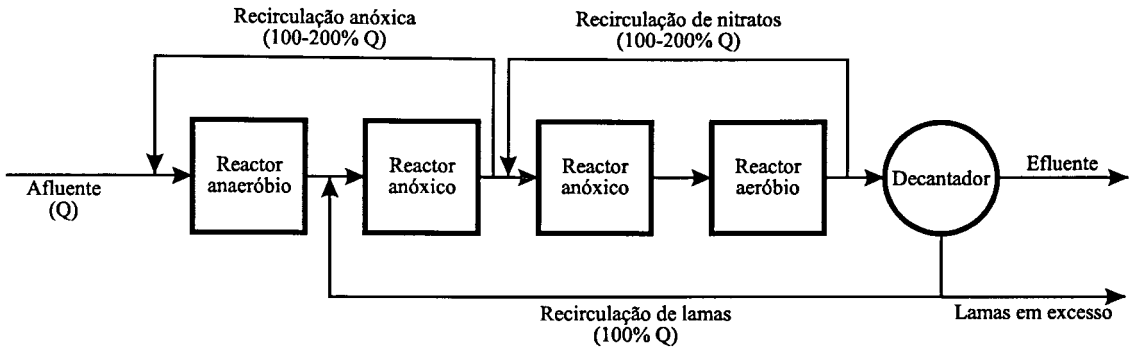


Figura 5-32 Sistema UCT Modificado.

5.4.4 SISTEMA VIP

O sistema VIP (Virginia Initiative Plant) distinge-se do sistema UCT por apresentar reactores constituídos por células múltiplas e combinar a recirculação de nitratos e a recirculação de lamas numa única linha que aflui à entrada do reactor anóxico. Os reactores são constituídos por um mínimo de 2 células de mistura completa em série (podendo atingir um máximo de 6 células).

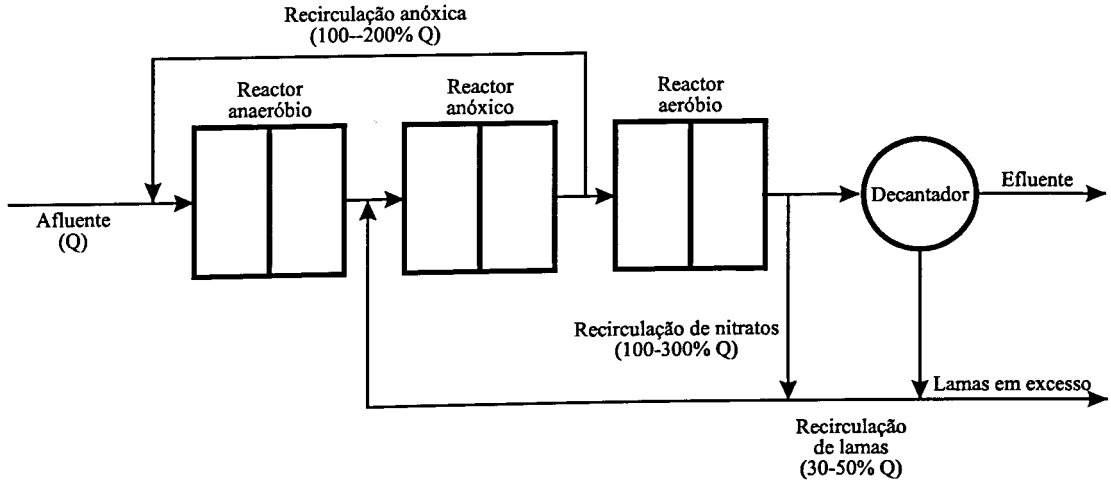


Figura 5-33 Sistema VIP.

A utilização de células múltiplas apresenta diversas vantagens. Permite aumentar a cinética dos vários processos em virtude de estabelecer um gradiente de substrato nas várias células e as taxas de reacção serem funções de ordem superior a zero da concentração de substrato. Por outro lado, funciona de certo modo como um selector favorecendo a selecção de microrganismos com uma cinética de crescimento mais elevada.

Por seu turno, a junção da recirculação interna e de lamas permite uma desoxigenação das lamas da recirculação interna, minimizando o teor de oxigénio afluente à zona anóxica.

5.4.5 SISTEMA SBR

O sistema SBR pode ser facilmente adaptado para realizar a remoção conjunta da matéria orgânica carbonatada, azoto e fósforo.

O funcionamento do sistema consiste numa sequência de fases anaeróbia, aeróbia e anóxica que permitem o desenvolvimento dos diversos processos biológicos responsáveis pelo remoção desses componentes. Na Figura 5-34 representa-se uma sequência típica de funcionamento deste sistema.

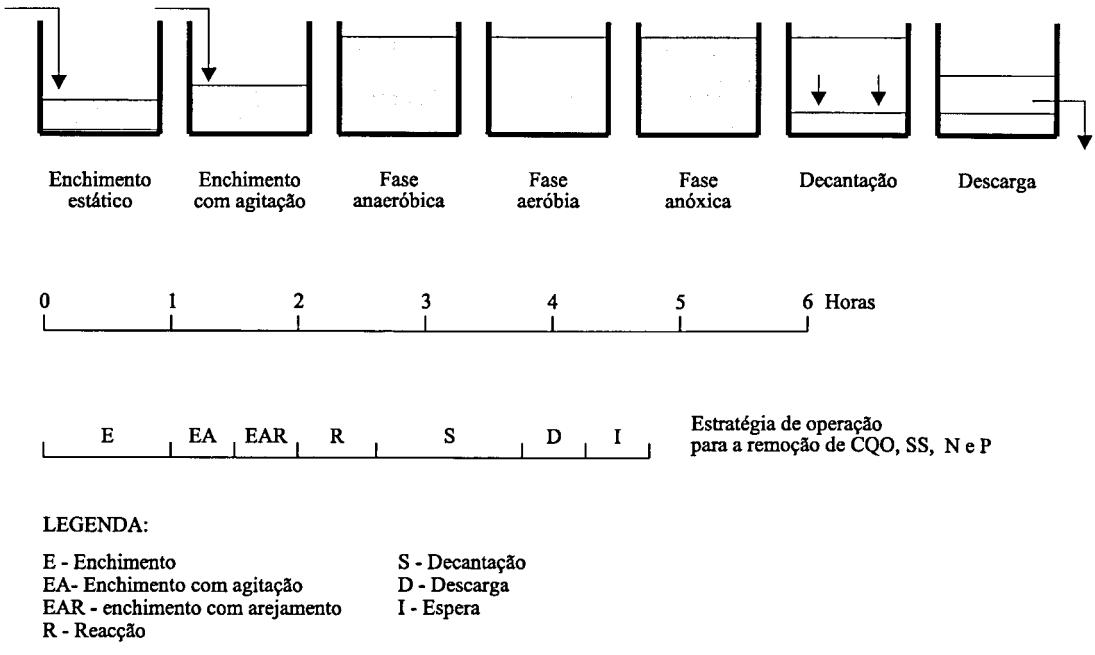


Figura 5-34 Sistema SBR para a remoção conjunta de N e P.

Na configuração da Figura 5-34, a acumulação de fósforo pela biomassa dá-se na sequência de fases anaeróbia e aeróbia.

Dado que na fase anóxica o substrato disponível é normalmente bastante reduzido, poderá ser necessária a adição de uma fonte externa de substrato (e.g. metanol) para aumentar a eficiência do processo de desnitrificação.

Na Figura 5-34 indica-se uma estratégia típica de operação do sistema SBR para a remoção biológica conjunta do azoto e fósforo (Arora *et al.* 1985).

5.4.6 VALA DE ISOLAMENTO FASEADO

O sistema de Valas de Isolamento faseado pode ser adaptado para efectuar a remoção conjunta de matéria orgânica carbonatada, azoto e fósforo.

O sistema Biodenipho™ que se esquematiza na Figura 5-35 é uma solução patenteada, baseada neste princípio de funcionamento.

Basicamente o sistema apresenta uma configuração semelhante ao sistema BioDenitro tipo DE ao qual se acrescentou um selector anaeróbio, a montante das valas de isolamento faseado, de modo a estabelecer as condições necessárias ao desenvolvimento da biomassa acumuladora de fósforo.

A sua operação desenvolve-se em 2 períodos idênticos, compostos por 3 fases distintas cada um.

Em cada período apenas uma das valas é alimentada directamente, sendo estabelecida uma sequência de fases aeróbias e anóxicas (Figura 5-35) que assegura o estabelecimento das condições adequadas ao desenvolvimento dos processos de nitrificação, desnitrificação e acumulação intracelular de polifosfatos pelos PAO's, garantindo assim os níveis reduzidos de N e P no efluente final.

Seguidamente a alimentação é alternada e inicia-se uma sequência idêntica mas simétrica relativamente às fases realizadas em cada uma das valas.

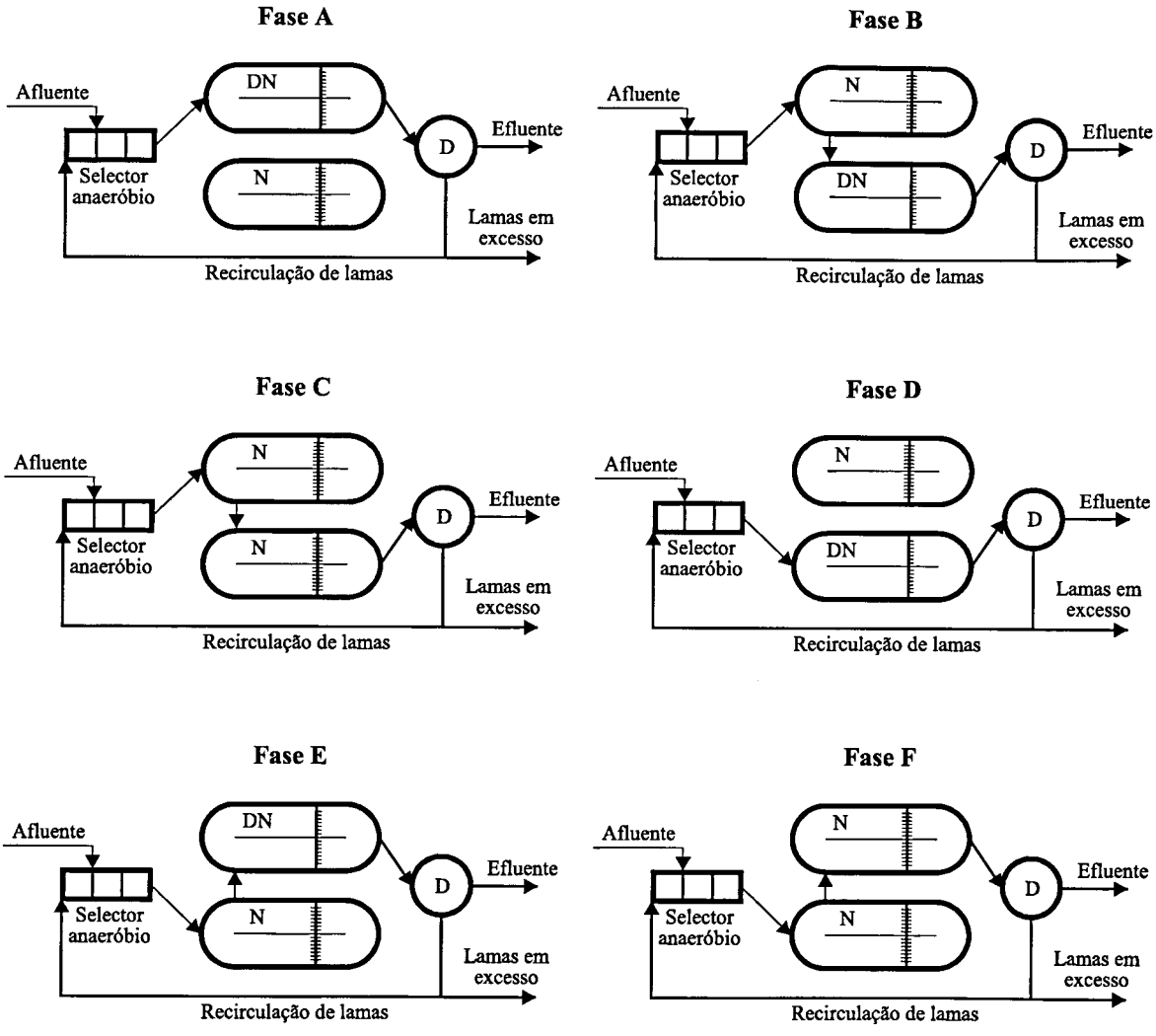


Figura 5-35 Sistema Biodenipho.

6 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO

6.1 O MODELO ASM1

O modelo ASM1 (Activated Sludge Model nº1) (Henze *et al.* 1987) é um modelo matemático do tipo mecanístico, aplicável à modelação de sistemas de biomassa suspensa para a remoção da matéria orgânica carbonatada e do azoto. O modelo foi desenvolvido por um grupo de trabalho criado no âmbito da International Association on Water Quality (IAWQ) e resume os conhecimentos existentes sobre os processos biológicos desenvolvidos nesses sistemas.

O desenvolvimento do modelo foi feito na perspectiva de constituir um compromisso entre complexidade e capacidade de representar de forma realista os sistemas a modelar i.e. com a capacidade de avaliar de forma realista a concentração dos diferentes componentes (biomassa, matéria orgânica carbonatada, compostos azotados) e a dinâmica da sua evolução, face a alterações das variáveis de entrada do sistema (caudais, cargas orgânicas, etc).

Conforme referido, o modelo é do tipo mecanístico, baseando-se na compreensão dos processos bioquímicos a decorrer nos sistemas de tratamento de efluentes. Desse modo, o modelo é perfeitamente genérico, sendo aplicável à simulação dos diversos sistemas de remoção biológica do azoto descritos no capítulo anterior, ou qualquer outra configuração que se pretenda estudar, constituindo assim uma ferramenta fundamental na análise e dimensionamento desses sistemas.

Nas secções seguintes faz-se uma caracterização deste modelo.

6.1.1 FORMA DE APRESENTAÇÃO DO MODELO

Num reactor de biomassa suspensa de um sistema de remoção da matéria carbonatada e azoto, desenvolve-se um conjunto diversificado de processos bioquímicos envolvendo transformações de diversos componentes, sendo uns reagentes e outros produtos de reacção.

Dada a diversidade dos processos e componentes envolvidos, a única forma de proporcionar uma visão clara das interacções entre processos e componentes é recorrendo ao conceito de matriz estequiométrica, apresentado em 3.1.2 (Petersen 1965).

Assim, a forma mais sintética de apresentar o modelo ASM1 é através da sua matriz estequiométrica, a qual se indica no Quadro 6-1, onde se incluem ainda as equações relativas às taxas generalizadas dos processos considerados no modelo.

Conforme referido em 3.1.2, esta matriz contém os coeficientes estequiométricos dos diversos componentes intervenientes nos processos biológicos a decorrer no sistema.

Nas linhas da matriz indicam-se os diversos processos considerados no modelo (8 processos $i = 1\text{L } 8$), contendo cada linha os coeficientes estequiométricos dos componentes envolvidos no processo correspondente.

Nas colunas da matriz indicam-se os diversos componentes considerados no modelo (13 componentes $j = 1\text{L } 13$), contendo cada coluna os coeficientes estequiométricos de um dado componente nos diversos processos em que intervém.

Na última coluna representam-se as expressões das taxas de reacção generalizada dos diversos processos. A taxa de reacção do componente j no processo i é dada pelo produto do coeficiente estequiométrico $\nu_{i,j}$ pela taxa de reacção generalizada ρ_i.

Num reactor biológico decorrem vários processos em simultâneo pelo que um dado componente participa simultaneamente em diversas reacções. Assim, a taxa global de um dado componente é dada pelo somatório das taxas de reacção desse componente em cada um dos processos:

$$r_j = \sum_i \nu_{ij} \rho_i \tag{6.1}$$

6.1.2 OS COMPONENTES DO MODELO MATEMÁTICO

Os componentes considerados no ASM1 indicam-se na 1ª linha da matriz estequiométrica do modelo (Quadro 6-1).

A primeira coluna refere-se à matéria orgânica solúvel não biodegradável (S_I) e não apresenta qualquer coeficiente estequiométrico dado que este componente não participa em qualquer transformação bioquímica. A sua incorporação no modelo justifica-se apenas por constituir uma das fracções da CQO total medida no efluente final.

A matéria orgânica solúvel rapidamente biodegradável (S_S) (2ª coluna da matriz) corresponde à fracção da matéria orgânica directamente utilizável (como substrato) nos processos de crescimento de biomassa heterotrófica, tanto em meio aeróbio como anóxico. Além da fracção contida na água residual afluente ao reactor, o substrato rapidamente

biodegradável é produzido no sistema através da hidrólise da matéria orgânica lentamente biodegradável (X_S). Cada unidade de X_S hidrolisado conduz à produção de 1 unidade de S_S.

Na 3ª coluna tem-se a matéria orgânica particulada inerte (X_I). À semelhança da componente solúvel (S_I), este componente não participa em qualquer transformação bioquímica. Contudo, a sua incorporação no modelo é fundamental em virtude de constituir uma fracção importante dos sólidos suspensos voláteis no sistema e, portanto, da massa de lamas em excesso produzida diariamente. Este componente acumula-se no sistema em virtude de a sua extracção se fazer unicamente através das lamas em excesso (á excepção de uma reduzida fracção perdida nos sólidos suspensos do efluente final da estação). Assim a sua concentração no sistema é sempre superior à verificada no afluente, sendo tanto maior quanto mais elevada for a idade de lamas do sistema (num sistema constituído por 1 reactor, a concentração de X_I é igual ao produto da razão entre a idade de lamas e o tempo de retenção hidráulico, pela concentração de X_I no afluente).

A matéria orgânica lentamente biodegradável (X_S) constitui a 2ª das 2 parcelas que formam o substrato orgânico afluente ao sistema:

$$\text{Substrato} = S_S + X_S \tag{6.2}$$

Esta fracção é fundamentalmente particulada e é constituída por compostos orgânicos não directamente assimilados pela biomassa. Previamente estes compostos têm de sofrer um processo de hidrólise que os irá converter em substrato facilmente biodegradável. Note-se contudo que parte do substrato lentamente biodegradável pode ser solúvel.

Além da massa presente no afluente ao reactor biológico, X_S é formado no sistema pelo decaimento da biomassa heterotrófica e autotrófica. Por cada unidade de biomassa que entra em processo de decaimento são geradas (1-f_P) unidades de matéria orgânica lentamente biodegradável. Esta fracção, juntamente com a fracção presente no afluente ao reactor, é transformada em matéria orgânica rapidamente biodegradável através do processo de hidrólise, conforme se pode observar na coluna 4 da matriz estequiométrica. O ASM1 adopta assim o modelo de decaimento *lise/regeneração* abordado no Capítulo 3.

As colunas 5 e 6 referem-se à biomassa presente no sistema. A biomassa heterotrófica (X_H) é produzida em ambiente aeróbio e/ou anóxico, a partir da utilização de substrato rapidamente biodegradável (S_S). A biomassa autotrófica (X_A) desenvolve-se exclusivamente em ambiente aeróbio, utilizando como fonte de energia a oxidação do azoto amoniacal em nitratos.

Ambos os componentes são destruídos através do processo de decaimento, resultando desse processo produtos de decaimento particulados inertes (X_P) e matéria orgânica lentamente biodegradável (X_S) (que contém uma fracção de azoto orgânico particulado X_{ND}). Apesar de poder admitir-se que, provavelmente, os produtos de decaimento não são

totalmente inertes (Obayashi e Gaudy 1973), a cinética da sua transformação é tão lenta que, para as *IL* normalmente utilizadas nas estações de tratamento, a degradação destes compostos é praticamente nula. Deste modo, este componente acumula-se no sistema sendo eliminado exclusivamente através das lamas em excesso e nos sólidos suspensos do efluente final.

Assim, a fracção volátil das lamas mistas presentes no sistema é dada, aproximadamente, pela soma dos componentes particulados referidos anteriormente:

$$SSV \approx X_I + X_S + X_H + X_A + X_P \quad (mgCQO/l) \tag{6.3}$$

sendo esta relação exacta se a fracção solúvel da matéria orgânica lentamente biodegradável (X_S) for nula.

A coluna 8 refere-se à concentração de oxigénio no sistema. Conforme se verifica da análise dos coeficientes estequiométricos, este componente é consumido nos processos de crescimento da biomassa heterotrófica e autotrófica. Contrariamente ao modelo tradicional, no modelo de lise/regeneração o decaimento da biomassa não consome directamente oxigénio. Esse consumo faz-se de forma indirecta através da oxidação do substrato solúvel produzido a partir da matéria orgânica libertada no decaimento da biomassa.

A informação contida na matriz permite apenas a determinação do oxigénio necessário ao desenvolvimento dos processos metabólicos referidos. O fornecimento desse oxigénio é garantido através do sistema de arejamento, constituindo um processo físico que depende, entre outros aspectos, das características do sistema de arejamento. Assim, para determinar a evolução da concentração de O_2 no sistema é necessário incluir, nas equações de balanço mássico, um termo relativo à taxa de fornecimento de oxigénio.

As colunas 9 a 12 referem-se aos componentes azotados. À semelhança dos componentes carbonatados, os componentes azotados são constituídos por 2 fracções: a fracção biodegradável e a fracção não biodegradável ou inerte.

A fracção não biodegradável é constituída por uma componente particulada que se considera associada à matéria orgânica carbonatada particulada não biodegradável e uma componente solúvel que se admite muito reduzida e por isso não é considerada no modelo.

A fracção biodegradável é constituída por 3 componentes solúveis e um componente particulado: o azoto orgânico solúvel (S_{ND}) , o azoto amoniacal (S_{NH}) , os nitratos (S_{NO}), o azoto orgânico particulado (X_{ND}) (Figura 6–1).

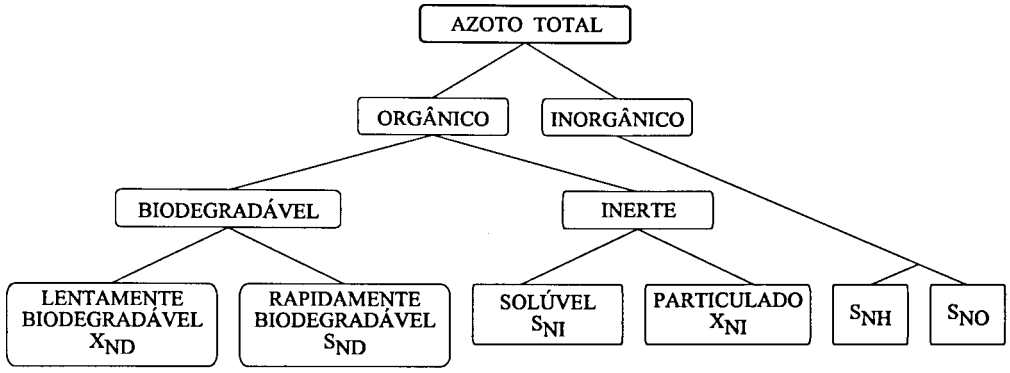


Figura 6–1 Caracterização das diversas fracções de Azoto no ASM nº1.

Os nitratos (S_{NO}) (coluna 9) são produzidos em meio aeróbio, durante o processo de crescimento da biomassa autotrófica e são utilizados como receptor terminal de electrões, em meio anóxico, no processo de crescimento da biomassa heterotrófica. O factor 2,86 no parâmetro estequiométrico da utilização de nitratos em meio anóxico é o equivalente de O_2 (CQO negativo) da redução de 1 gr de NO_3-N a N_2 (Quadro 3-1).

O azoto amoniacal (S_{NH}) (coluna 10) é produzido através da amonificação do azoto orgânico solúvel e é consumido por 2 vias: por incorporação na biomassa durante o processo de síntese de novo material celular e fundamentalmente, por utilização como fonte de energia para os processos metabólicos de síntese de biomassa autotrófica, através do processo de nitrificação. Apesar da nitrificação ser realizada por 2 fases distintas sendo a 1ª etapa de conversão do azoto amoniacal em nitritos através da acção dos *Nitrosomonas* e a 2ª etapa de conversão dos nitritos em nitratos através da acção das *Nitrobacter*, o modelo considera os nitratos como única forma oxidada do azoto amoniacal. Esta simplificação justifica-se pela maior cinética dos processo desenvolvido pelas *Nitrobacter*, que garante, em condições normais, uma presença muito reduzida de nitritos no sistema.

O azoto orgânico solúvel (S_{ND}) (coluna 11) é produzido por hidrólise do azoto orgânico particulado (X_{ND}) e é consumido no processo de amonificação.

O azoto orgânico particulado é, por sua vez, produzido no processo de decaimento da biomassa numa fracção igual à fracção de azoto na biomassa (i_{NXB}) menos a fracção de azoto nos produtos de decaimento particulados inertes ($f_p i_{NXP}$) e é consumido no processo de hidrólise. Apesar de ser um componente particulado, X_{ND} não é adicionado aos restantes componentes particulados no cálculo da concentração de sólidos voláteis, por ser uma fracção integrante da matéria orgânica lentamente biodegradável produzida por decaimento e portanto já se encontrar incluído na sua concentração.

Existem ainda 3 outras formas de azoto orgânico particulado no sistema, associadas à concentração de biomassa ($X_H + X_A$), à matéria particulada inerte (X_I) e aos produtos de decaimento particulados inertes (X_P). As

concentrações dessas fracções de azoto podem obter-se multiplicando a concentração desses componentes particulados pelas correspondentes fracções N/CQO: i_{NXB}, i_{NXP}, i_{NXI}. Deste modo torna-se desnecessário considerar explicitamente estes componentes azotados no modelo.

Os 12 componentes anteriores constituem a base de ASM nº1 para a modelação de sistemas efectuando a remoção da matéria orgânica carbonatada, nitrificação e desnitrificação.

Assim, a aplicação do modelo completo implica o estabelecimento de 12 equações de balanço mássico para cada reactor do sistema.

Em sistemas mais simples que efectuem apenas a remoção da matéria orgânica carbonatada ou englobem ainda a nitrificação, o modelo pode ser simplificado, eliminando alguns dos seus componentes e processos.

Além dos componentes essenciais do modelo, é normalmente conveniente considerar ainda a alcalinidade total no sistema (S_{ALK}).

O controle deste componente permite prevenir a ocorrência de situações em que a quebra do pH pode ser acentuada e afectar o desenvolvimento dos processos biológicos.

Na coluna 13 do Quadro 6-1 indicam-se os coeficientes estequiométricos relativos a este componente, podendo observar-se que a alcalinidade é consumida nos processos de crescimento da biomassa heterotrófica e autotrófica ($i_{NXB}/14$ da CQO da biomassa formada) e no processo de nitrificação ($1/7Y_A$ da CQO da biomassa formada).

A alcalinidade é produzida no processo de amonificação ($1/14$ do azoto amoniacal produzido) e no processo de desnitrificação realizado pela biomassa heterotrófica em meio anóxico ($(1-Y_H)/(14\cdot 2.86Y_H)$ da CQO da biomassa formada).

De todos os processos que provocam alterações da alcalinidade, a nitrificação é de longe o que apresenta maior impacto, podendo ser responsável por descidas acentuadas da alcalinidade no sistema.

Da análise do equilíbrio calco-carbónico é possível concluir que, para valores de alcalinidade total no reactor biológico da ordem de 50 mg/l $CaCO_3$ (1 mole de S_{ALK}/m^3), o valor do pH torna-se instável e pode cair para valores bastante abaixo de 6 (WRC 1984). A quebra de pH afecta particularmente a biomassa autotrófica (em especial os Nitrosomonas), reduzindo significativamente a taxa de nitrificação. Por outro lado, favorece o aparecimento de espécies de microrganismos filamentosos contribuindo para a ocorrência do fenómeno de "bulking".

Componente j / i	Processo	1 S_I	2 S_S	3 X_I	4 X_S	5 X_H	6 X_A	7 X_P	8 S_O	9 S_{NO}	10 S_{NH}	11 S_{ND}	12 X_{ND}	13 S_{ALK}	Taxa de reacção do processo ρ_i $\left[ML^{-3}T^{-1}\right]$
1	Crescimento aeróbio de Heterótrofos		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{NXB}$			$-\frac{i_{NXB}}{14}$	$\mu_H\left(\frac{S_S}{K_S+S_S}\right)\left(\frac{S_O}{K_{OH}+S_O}\right)X_H$
2	Crescimento anóxico de heterótrofos		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$	$-i_{NXB}$			$\frac{1-Y_H}{14\cdot 2.86Y_H}-i_{NXB}/14$	$\mu_H\left(\frac{S_S}{K_S+S_S}\right)\left(\frac{K_{OH}}{K_{OH}+S_O}\right)\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)\eta_g X_H$
3	Crescimento aeróbio de Autótrofos						1		$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{NXB}-\frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{NXB}}{14}-\frac{1}{7Y_A}$	$\mu_A\left(\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{OA}+S_O}\right)X_A$
4	Decaimento de Heterótrofos				$1-f_P$	1		f_P					$i_{NXB}-f_P i_{NXP}$		$b_H X_H$
5	Decaimento de Autótrofos				$1-f_P$		-1	f_P					$i_{NXB}-f_P i_{NXP}$		$b_A X_A$
6	Amonificação de azoto orgânico solúvel		-								1	-1		1/14	$k_a S_{ND} X_H$
7	Hidrólise de compostos orgânicos		1		-1										$k_h\frac{X_S/X_H}{K_X+X_S/X_H}\left[\left(\frac{S_O}{K_{OH}+S_O}\right)+\eta_h\left(\frac{K_{OH}}{K_{OH}+S_O}\right)\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)\right]X_H$
8	Hidrólise de compostos orgânicos azotados											1	-1		$\rho_7\left(X_{ND}/X_S\right)$
Taxa de reacção dos componentes r_j		$r_j=\nu_{ij}\rho_i$													
Parâmetros estequiométricos: Coeficiente de crescimento heterotrófico: Y_H Coeficiente de crescimento autotrófico: Y_A Fracção de biomassa convertida em produtos de decaimento: f_P Massa de N / Massa de CQO na biomassa: i_{NXB} Massa de N / Massa de CQO nos produtos de decaimento: i_{NXP}		Matéria orgânica inerte solúvel $[M(CQO)L^{-3}]$	Matéria orgânica rapidamente biodegradável $[M(CQO)L^{-3}]$	Matéria orgânica particulada inerte $[M(CQO)L^{-3}]$	Substrato lentamente biodegradável $[M(CQO)L^{-3}]$	Biomassa heterotrófica $[M(CQO)L^{-3}]$	Biomassa autotrófica $[M(CQO)L^{-3}]$	Produtos de decaimento particulados $[M(CQO)L^{-3}]$	Oxigénio $[M(-CQO)L^{-3}]$	Azoto dos nitratos $[M(N)L^{-3}]$	Azoto amoniacal $[M(N)L^{-3}]$	Azoto orgânico solúvel $[M(N)L^{-3}]$	Azoto orgânico particulado $[M(N)L^{-3}]$	Alcalinidade [(Moles)L^{-3}]	Parâmetros cinéticos: Crescimento e decaimento de heterótrofos: μ_H, K_S, K_{OH}, K_{NO}, b_H Crescimento e decaimento de autótrofos: μ_A, K_{NH}, K_{OA}, b_A Factor correcção para o crescimento de heterótrofos em meio anóxico: η_g Coeficiente de amonificação: k_a Hidrólise: k_h, K_X Correcção para hidrólise em meio anóxico: η_h

Quadro 6-1 Estequiometria e cinética dos processos de oxidação da matéria carbonatada, nitrificação e desnitrificação.

A inclusão do componente S_{ALK} no modelo torna possível verificar se a alcalinidade total presente na água residual é suficiente para compensar as perdas de alcalinidade decorrentes da actividade biológica desenvolvida no sistema e detectar a necessidade de introdução de uma fonte externa de alcalinidade.

6.1.3 OS PROCESSOS DO MODELO MATEMÁTICO

Basicamente o ASM1 considera 4 processos distintos: o crescimento de biomassa, o decaimento de biomassa, a amonificação do azoto orgânico e a hidrólise da matéria orgânica particulada.

No Quadro 6-1 resumem-se as equações relativas às taxas generalizadas dos diferentes processos considerados no modelo, num total de 8 processos:

- Crescimento de biomassa:
    1. crescimento de biomassa heterotrófica em meio aeróbio
    2. crescimento de biomassa heterotrófica em meio anóxico
    3. crescimento de biomassa autotrófica

- Decaimento de biomassa:
    4. decaimento de biomassa heterotrófica
    5. decaimento de biomassa autotrófica

    6. Amonificação

- Hidrólise:
    7. hidrólise da matéria orgânica particulada
    8. hidrólise do azoto orgânico particulado

N 1ª linha da matriz estequiométrica figura o processo de crescimento de heterótrofos em meio aeróbio.

A cinética do processo é uma função de 1ª ordem da concentração de biomassa e possui 2 componentes limitantes complementares: o substrato rapidamente biodegradável e o oxigénio. O ASM1 adopta a abordagem interactiva para modelar a influência de componentes complementares, pelo que a dependência destes 2 componentes é modelada por uma dupla expressão de Monod.

O modelo admite implicitamente que a utilização de substrato rapidamente biodegradável conduz necessariamente à síntese de biomassa. Não prevê assim, explicitamente, a possibilidade de armazenamento de substrato solúvel, em virtude de este fenómeno se limitar a um grupo reduzido de substratos como o acetato e os monossacarídeos.

Contudo, está demonstrado que pode ocorrer a acumulação de substrato sem crescimento associado de biomassa.

Este fenómeno é considerado no modelo de forma indirecta através do mecanismo de adsorsão e hidrólise do substrato lentamente biodegradável (X_S).

Além do substrato rapidamente biodegradável, o processo de crescimento da biomassa heterotrófica em meio aeróbio utiliza igualmente oxigénio. A CQO correspondente ao oxigénio utilizado é igual à CQO do substrato utilizado menos a CQO da biomassa sintetizada.

No processo de crescimento dá-se igualmente a utilização de azoto amoniacal para satisfação das necessidades de azoto no processo de síntese de material celular. Este processo consome igualmente alcalinidade.

Na 2ª linha tem-se o processo de crescimento de heterótrofos em meio anóxico. De modo análogo ao processo anterior, o crescimento em meio anóxico utiliza substrato rapidamente biodegradável para a síntese de nova biomassa. Contudo, o receptor terminal de electrões é constituído pelos nitratos presentes no reactor anóxico, numa fracção igual à diferença entre o substrato utilizado e a biomassa produzida.

De igual modo verifica-se a incorporação de azoto amoniacal na síntese da nova biomassa.

Contrariamente ao verificado em ambiente aeróbio, o crescimento em ambiente anóxico conduz a um aumento da alcalinidade no sistema, através da redução dos nitratos a azoto molecular. Este aspecto tem uma importância significativa nos sistemas de remoção biológica do azoto dado compensar parcialmente a perda de alcalinidade originada pelo processo de nitrificação, contribuindo para o equilíbrio da alcalinidade no sistema.

A expressão da taxa de reacção do processo é semelhante à utilizada para o crescimento em meio aeróbio. Contudo, o receptor terminal de electrões é agora o nitrato pelo que é introduzido um termo de Monod relativo à concentração deste componente. A inibição do processo de crescimento em meio anóxico causada pela presença de oxigénio é modelada através da introdução de um termo de inibição correspondente: $K_{OH}/(K_{OH}+S_O)$. Nesta expressão K_{OH} assume um valor igual ao usado para a expressão da taxa de crescimento em ambiente aeróbio pelo que, à medida que se reduz a concentração de oxigénio no reactor, o processo de crescimento anóxico atinge o seu valor máximo e o processo de crescimento aeróbio anula-se.

Nos ambientes anóxicos verifica-se que a taxa de crescimento da biomassa heterotrófica é inferior à observada em ambiente aeróbio. Isto pode dever-se ao facto de apenas uma parte dos heterótrofos possuírem a capacidade de desnitrificar ou que a taxa de crescimento específico (μ_H) assuma valores mais reduzidos em ambiente anóxico.

Na fase actual de conhecimentos não é possível definir qual o mecanismo responsável por essa redução de actividade. Assim, do ponto de vista da modelação, este aspecto é incorporado através da introdução de um coeficiente empírico $\eta_g < 1$, que multiplica a expressão da taxa de reacção (Batchelor 1982).

Na linha 3 da matriz estequiométrica caracteriza-se o processo de crescimento da biomassa autotrófica. Neste processo os microrganismos obtêm a energia necessária aos seus metabolismos de síntese de material celular e de manutenção através da oxidação do azoto amoniacal em nitratos.

O receptor terminal de electrões é o oxigénio sendo utilizadas $(4.57 - Y_A)/Y_A$ unidades de oxigénio por cada unidade de CQO de biomassa sintetizada.

O processo consome ainda uma pequena fracção de azoto amoniacal, por incorporação no material celular e uma quantidade significativa de alcalinidade (susceptível de reduzir os valores de alcalinidade a níveis que afectem o crescimento da biomassa).

A taxa de reacção do processo é condicionada pelas concentrações de azoto amoniacal e oxigénio pelo que a expressão comporta um duplo termo de Monod relativo à concentração destes componentes complementares.

As constantes de semi-saturação K_{OH}, K_{OA} tendem a apresentar valores reduzidos. No entanto, K_{OA} apresenta valores superiores a K_{OH} reflectindo a maior sensibilidade da biomassa autotrófica à ocorrência de baixos níveis de oxigénio no reactor.

O processo de nitrificação é igualmente condicionado pelo valor do pH, pelo que seria conveniente introduzir um termo de correcção correspondente na expressão da taxa de reacção do processo. Diversas expressões foram propostas para a modelação dos efeitos do pH na cinética dos processos biológicos (Henze *et al.* 1996, EPA 1993). Contudo, o ASM nº1 não considera um termo de correcção para a influência do pH devido à dificuldade que há em prever o seu valor num reactor biológico. Assim, a ocorrência de potenciais problemas causados por uma quebra do pH no sistema devem ser verificados com base no valor do componente alcalinidade, conforme discutido na secção anterior.

A 4ª linha da matriz estequiométrica refere-se ao processo de decaimento da biomassa heterotrófica. No ASM1 este processo é modelado com base no conceito de lise/regeneração, abordado em 3.2.2.2.

Nesta abordagem (linha 4 do Quadro 6-1), o processo de decaimento da biomassa heterotrófica é de 1ª ordem relativamente à concentração de biomassa e conduz à produção de produtos de decaimento inertes (X_P) e substrato lentamente biodegradável (X_S). Não envolve qualquer utilização de receptor terminal de electrões e a taxa de reacção do processo é independente das condições ambientais existentes no reactor biológico i.e. é idêntica em ambientes aeróbios, anóxicos ou anaeróbios.

O substrato lentamente biodegradável (X_S) é posteriormente solubilizado através do processo de hidrólise dando origem a uma quantidade equivalente de substrato rapidamente biodegradável.

Este substrato rapidamente biodegradável é posteriormente utilizado para a síntese de nova biomassa em meio aeróbio ou anóxico com a consequente utilização de oxigénio ou nitrato, respectivamente. Caso o ambiente seja anaeróbio, o substrato rapidamente biodegradável acumula-se até se restabelecerem condições aeróbias ou anóxicas.

O processo de decaimento da biomassa autotrófica (linha 5 do Quadro 6-1) é modelado de forma idêntica ao da biomassa heterotrófica.

O processo de decaimento tem associado um mecanismo paralelo de reciclagem de azoto orgânico no sistema. O decaimento da biomassa heterotrófica e autotrófica gera azoto orgânico particulado que é posteriormente hidrolisado e convertido em azoto orgânico solúvel (linha 8 do Quadro 6-1), num processo paralelo à produção e conversão de substrato lentamente biodegradável em substrato rapidamente biodegradável.

O azoto orgânico solúvel resultante do decaimento, conjuntamente com a fracção presente no afluente, é, então, convertido em azoto amoniacal através do processo de amonificação (linha 6 do Quadro 6-1).

A taxa de amonificação é uma função de 1ª ordem das concentrações de azoto orgânico solúvel (S_{ND}) e biomassa heterotrófica (X_H). A natureza da expressão é meramente empírica mas verifica-se que permite modelar correctamente a cinética do processo, quando associada a um processo de hidrólise do azoto orgânico particulado (Dold e Marais 1986).

Nas linhas 7 e 8 do Quadro 6-1 indicam-se as expressões adoptadas para as taxas de reacção dos processos de hidrólise do substrato lentamente biodegradável e do azoto orgânico particulado.

Basicamente, essas expressões contemplam 3 conceitos fundamentais:

- A taxa de hidrólise atinge a saturação à medida que aumenta a relação X_S/X_H. Isso resulta da hidrólise ser fundamentalmente um processo superficial, desenvolvido por enzimas extracelulares, actuando na parede celular exterior. Desse modo, à medida que a superfície de adsorsão fica saturada, o processo de hidrólise atinge a sua taxa de reacção máxima;
- A taxa de hidrólise é sensível às condições ambientais existentes sendo nula em ambientes anaeróbios e apresentando uma taxa de reacção mais reduzida em ambientes anóxicos que em ambientes aeróbios;
- O processo é de 1ª ordem relativamente à concentração de biomassa heterotrófica.

6.1.4 PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS E CINÉTICOS

As relações estequiométricas entre os diferentes componentes do modelo são caracterizadas com base em 5 parâmetros estequiométricos:

- Y_H. Coeficiente de crescimento da biomassa heterotrófica (M_{CQO}/M_{CQO})
- Y_A. Coeficiente de crescimento de biomassa autotrófica (M_{CQO}/M_N)
- f_P. Fracção de produtos de decaimento inertes particulados (-)
- i_{NXB}. Fracção de azoto na biomassa (M_N/M_{CQO})
- i_{NXP}. Fracção de azoto nos produtos de decaimento (M_N/M_{CQO})

cujo significado foi definido anteriormente (Capítulos 2 e 3).

Os valores destes parâmetros são influenciados por diversos factores ambientais, dos quais se destacam as características da água residual e o pH no sistema. A temperatura influencia igualmente o valor dos coeficientes de crescimento. Todavia, com base no exposto em 2.4.1 essa influência é normalmente ignorada nos sistemas de biomassa suspensa.

Assim, a determinação destes parâmetros exige normalmente a realização de um conjunto de ensaios experimentais que permitam fazer a sua caracterização para o sistema que se pretende simular.

Todavia, a variação dos parâmetros f_P, i_{NXB} e i_{NXP} tende a ser pouco significativa podendo, na maioria das situações, assumir-se os valores típicos definidos no Quadro 6-2 (Henze *et al.* 1987a).

Parâmetros estequiométricos		Valor a 20 °C	Valor a 10 °C
Y_H	gCQO/gCQO	0.67	0.67
Y_A	gCQO/gN	0.24	0.24
f_p	(-)	0.08	0.08
i_{NXB}	gN/gCQO	0.086	0.086
i_{NXP}	gN/gCQO	0.06	0.06

Quadro 6-2 Valores típicos dos parâmetros estequiométricos no ASM1.

No Quadro 6-2 indicam-se também os valores típicos para os coeficientes de crescimento em sistemas de tratamento de efluentes domésticos, para a situação de pH neutro. Contudo, esses valores são mais susceptíveis de variar, face a variações das condições ambientais, sendo Y_H mais afectado que Y_A.

O valor de f_p pode ser corrigido face a desvios do valor típico do coeficiente de crescimento atendendo à relação (3.26) e ao facto de f_p no modelo tradicional de decaimento tender a apresentar um valor relativamente constante, da ordem de 20%.

Associada à cinética dos 8 processos do modelo têm-se 14 parâmetros cinéticos:

- Crescimento de heterótrofos:
  - μ_H . Taxa específica máxima de crescimento para a biomassa heterotrófica (T^{-1})
  - K_S . Constante de semi-saturação para a utilização de substrato (ML^{-3})
  - K_{OH} . Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pelos heterótrofos (ML^{-3})
  - K_{NO} . Constante de semi-saturação para a utilização de nitratos (ML^{-3})
  - η_g . Factor de redução para o crescimento de heterótrofos em ambiente anóxico (-)

  Crescimento de autótrofos
  - μ_A . Taxa específica máxima de crescimento para a biomassa autotrófica (T^{-1})
  - K_{NH} . Constante de semi-saturação para a utilização de amónia (ML^{-3})
  - K_{OA} . Constante de semi-saturação para a utilização de oxigénio pelos autótrofos (ML^{-3})

- Decaimento
  - b_H . Coeficiente de decaimento da biomassa heterotrófica (modelo lise/regeneração) (T^{-1})
  - b_A . Coeficiente de decaimento da biomassa autotrófica (T^{-1})

- Amonificação
  - k_a . Taxa de amonificação ($M^{-1}L^3T^{-1}$)

- Hidrólise
  - η_h . Factor de redução para a hidrólise em ambiente anóxico -
  - k_h . Taxa específica máxima de hidrólise (T^{-1})
  - K_X . Constante de semi-saturação de hidrólise (M_{CQO}/ M_{CQO})

As constantes de semi-saturação representam a concentração do componente para a qual, a taxa máxima do processo, sofre uma redução de 50%. Os seus valores determinam a configuração da curva de Monod a que estão associados e definem o grau de sensibilidade do processo à concentração desses componentes.

As taxas específicas máximas de crescimento definem a taxa de crescimento da biomassa, por unidade de biomassa, na situação de plena abundância dos componentes limitantes do processo (i.e. para quando os termos de Monod são ≈ 1). O seu valor depende, para além das condições ambientais, das espécies de microrganismos presentes e da fonte de carbono por eles utilizada. Este último factor explica o valor mais reduzido da taxa específica máxima de crescimento da biomassa autotrófica, que utiliza o CO_2 como fonte de carbono, despendendo energia para a sua redução ao estado de oxidação do carbono no seu tecido celular.

Dentro de um mesmo grupo (heterótrofos ou autótrofos), as diferenças de constituição em termos de espécies de microrganismos explicam, em parte, as variações das taxas específicas máximas de crescimento de sistema para sistema.

O coeficiente de redução do crescimento em ambiente anóxico traduz a influência do receptor de electrões no processo de crescimento, funcionando basicamente como um factor de redução do valor da taxa específica máxima de crescimento, observada em ambiente aeróbio.

A taxa de amonificação representa, basicamente, a taxa de produção de azoto amoniacal por unidade de biomassa e por unidade de azoto orgânico solúvel biodegradável presentes no sistema.

A taxa específica máxima de hidrólise representa o valor máximo, por unidade de biomassa, que o processo de hidrólise poderá atingir na situação de plena abundância dos componentes limitantes. Dado que se observa uma redução da taxa de hidrólise em ambientes anóxicos, o parâmetro η_h traduz esse aspecto, funcionando como uma correcção ao valor máximo da taxa específica de hidrólise.

À semelhança do verificado para os parâmetros estequiométricos, o valor dos parâmetros cinéticos é influenciado pelas condições ambientais no sistema: características da água residual, pH, temperatura.

Relativamente à influência da temperatura, o modelo faz a sua caracterização através da definição de valores típicos dos parâmetros a 20 °C e 10 °C (Quadro 6-3), podendo efectuar-se a interpolação para outras temperaturas através da expressão exponencial definida no Capítulo 3.

Parâmetros cinéticos		Valor a 20 °C	Valor a 10 °C
μ_H	d^{-1}	6.0	3.0
K_S	$gCQO/m^3$	20.0	20.0
K_{OH}	gO_2/m^3	0.20	0.20
K_{NO}	$gNO_3\text{-}N/m^3$	0.50	0.50
b_H	d^{-1}	0.62	0.20
η_g	-	0.8	0.8
η_h	-	0.4	0.4
k_h	d^{-1}	3.0	1.0
K_X	gCQO/gCQO	0.03	0.01
μ_A	d^{-1}	0.80	0.3
K_{NH}	$gNO_3\text{-}N/m^3$	1.0	1.0
K_{OA}	gO_2/m^3	0.4	0.4
k_a	$m^3gCQO^{-1}d^{-1}$	0.08	0.04

Quadro 6-3 Valores típicos dos parâmetros cinéticos para o ASM1.

A influência das restantes condicionantes ambientais só pode ser determinada com base em ensaios experimentais que permitam definir os valores dos parâmetros para o sistema em causa. Todavia, existem parâmetros que apresentam uma menor tendência de variação e para os quais se pode adoptar, regra geral, os valores típicos indicados no Quadro 6-3. Constituem esse grupo os parâmetros K_{OH}, K_{NO}, e K_{OA} (Henze *et al.* 1987).

Para os restantes parâmetros do modelo existem valores considerados típicos para sistemas de tratamento de águas residuais domésticas, funcionando com valores de pH dentro da gama próxima da neutralidade. Esses valores indicam-se no Quadro 6-3.

6.2 O MODELO ASM3

O modelo ASM3, apresentado em 1999 (Gujer *et al.* 1999), tem um domínio de aplicação coincidente com o ASM1: modelação de sistemas de biomassa suspensa efectuando a oxidação da matéria orgânica carbonatada, nitrificação e desnitrificação, tratando efluentes predominantemente domésticos.

O modelo foi introduzido fundamentalmente como uma actualização do ASM1, com vista a corrigir algumas dificuldades práticas que têm vindo a tornar-se aparentes durante a sua aplicação:

- O ASM1 não inclui, na sua cinética, expressões que permitam considerar os efeitos de limitações de nutrientes (neste caso apenas o azoto) e alcalinidade, no processo de crescimento da biomassa;
- O ASM1 inclui como componentes o azoto orgânico biodegradável solúvel (S_{ND}) e particulado (X_{ND}). Estes componentes não sãc facilmente observáveis;
- O ASM1 considera como componentes distintos a concentração de matéria orgânica particulada inerte e produtos orgânicos particulados inertes resultantes do processo de decaimento da biomassa. No entanto a distinção entre estes 2 componentes não é viável na prática;
- O processo de hidrólise tem uma importância muito significativa no ASM1 pois nas condições de baixa concentração de substrato rapidamente biodegradável encontradas na maioria dos reactores biológicos (em particular nos reactores de mistura completa), controla normalmente a taxa de consumo de oxigénio e de desnitrificação. No entanto, a avaliação dos parâmetros cinéticos relativos a este processo apresenta-se bastante difícil;
- O ASM1 utiliza o modelo de lise/regeneração para simular o conjunto de processos complexos de decaimento. Isso conduz à ocorrência de dificuldades na identificação dos parâmetros cinéticos dada a maior complexidade do mecanismo de reciclagem de substrato no sistema;
- O ASM1 não inclui o processo de armazenamento intracelular de PHA e glicogénio, que é observado na prática, quando as concentrações de substrato rapidamente biodegradável é elevada;
- O ASM1 considera que a taxa de decaimento da biomassa autotrófica é constante independentemente das condições ambientais no reactor (aeróbias ou anóxicas). Para idades de lamas elevadas e volumes

anóxicos relativamente elevados isso conduz a dificuldades na previsão da taxa de nitrificação no sistema;

- O ASM1 apresenta dificuldades na previsão da concentração de sólidos totais directamente observável no reactor.

O ASM3 apresenta assim uma estrutura remodelada que permite eliminar as dificuldades atrás apontadas.

As modificações introduzidas no ASM3 respeitam fundamentalmente os seguintes aspectos:

- É feita a simplificação da diferenciação entre substrato solúvel e particulado;
- No processo de decaimento da biomassa, é substituído o conceito de lise/regeneração pelo conceito de decaimento tradicional ou respiração endógena;
- É introduzido o mecanismo de armazenamento intracelular de substrato.

6.2.1 OS COMPONENTES DO MODELO.

O modelo é constituído por um conjunto de 7 componentes solúveis, referenciados genericamente por $S_?$ e 6 componentes particulados referenciados pelo símbolo genérico $X_?$.

Uma diferença fundamental do ASM3 relativamente ao ASM1 é que neste modelo, as componentes solúveis podem ser caracterizadas com base no método de filtração em membranas de 0.45 μm.

Este aspecto permite simplificar a determinação das concentrações de substrato solúvel e particulado no sistema.

Definição dos componentes solúveis:

1. S_O. *Concentração de oxigénio dissolvido.*

2. S_I. *Matéria orgânica inerte solúvel.* Representa a concentração de matéria orgânica solúvel, não biodegradável. Este componente pode encontrar-se na água residual afluente ao sistema ou ser produzido internamente durante o processo de hidrólise do substrato particulado (Quadro 6-4). Neste aspecto difere do conceito definido no ASM1 onde este componente não podia ser produzido no interior do sistema.

3. S_S. *Substrato rapidamente biodegradável.* Representa a fracção de substrato directamente assimilável pela biomassa heterotrófica. No ASM3 considera-se que a utilização deste substrato na síntese de biomassa envolve 2 fases distintas: o armazenamento intracelular sob a forma de X_{STO} e a síntese de nova biomassa a partir dos

produtos armazenados. No ASM3 admite-se que a CQO do filtrado de membranas de 0.45 μm é aproximadamente igual a S_S+S_I. Este aspecto permite simplificar a determinação da concentração destes componentes comparativamente com o ASM1 onde o mesmo filtrado pode conter uma fracção apreciável de X_S.

4. S_{NH}. *Azoto amoniacal* (tomada como a soma das concentrações de amónia (NH_3-N) e de amónio (NH_4^+-N))

5. S_{N2}. *Azoto gasoso.* S_{N2} é produzido pelo processo de desnitrificação (Quadro 6-4) e pode ser utilizado para prever a ocorrência de problemas na decantação secundária devido à sobressaturação do efluente final em N_2.

6. S_{NO}. *Azoto dos nitratos.* Este componente engloba a soma das concentrações de nitratos (NO_3-N) e nitritos (NO_2-N) dado que não se justifica considerar separadamente estes 2 componentes. Para todas as relações estequiométricas, S_{NO} é considerado como sendo constituído apenas por nitratos.

7. S_{ALK}. *Alcalinidade.* Este componente é introduzido no modelo de modo a permitir detectar potenciais quebras de pH no sistema, com consequente afectação dos processos biológicos. Por outro lado, a alcalinidade é directamente utilizada na expressão das taxas de reacção do processo de crescimento de biomassa, de modo a reflectir os efeitos das limitações de alcalinidade. Em todas as relações estequiométricas, S_{ALK} é considerado como sendo constituído apenas por HCO_3^-.

Componentes particulados:

8. X_I. *Matéria orgânica inerte particulada.* No ASM3 os produtos inertes particulados gerados no processo de decaimento da biomassa são incluídos neste componente (Quadro 6-4) ao contrário do verificado no ASM1 onde esses produtos constituíam um componente à parte (X_P). Assim, no ASM3, X_I engloba a matéria orgânica particulada inerte contida no afluente e formada no sistema, no processo de decaimento de biomassa.

9. X_S. *Substrato lentamente biodegradável.* No ASM3 o substrato lentamente biodegradável é constituído por compostos orgânicos de elevado peso molecular, que se apresentam sob a forma coloidal ou particulada. A degradação destes compostos exige a sua prévia solubilização através do processo de hidrólise que os converte em substrato solúvel facilmente assimilável pela biomassa. A hidrólise de X_S conduz à produção de S_S e S_I (Quadro 6-4). A estequiometria deste componente no ASM3 difere da adoptada no ASM1 em virtude da abordagem diversa adoptada para o processo de decaimento. Assim, o componente X_S já não é gerado internamente como acontecia no ASM1, através do processo de decaimento (lise/regeneração), estando apenas presente na água residual afluente ao sistema. Por outro lado, no ASM3 é assumido que a fracção X_S fica retida num filtro de 0.45μm, facilitando substancialmente a determinação deste componente. Esta modificação é possível devido à introdução do processo de armazenamento intracelular de substrato.

10. X_H. *Biomassa heterotrófica.* No ASM3 a biomassa heterotrófica possui a capacidade de armazenar substrato no seu interior (X_{STO}), fenómeno observado em ambientes aeróbios e anóxicos na presença de elevadas concentrações de substrato rapidamente biodegradável e que não é contemplado no ASM1. No ASM3 o crescimento de X_H faz-se a partir dos produtos armazenados intracelularmente e não directamente a partir de substrato rapidamente biodegradável (Quadro 6-4).

11. X_{STO}. *Substrato armazenado intracelularmente* pela biomassa heterotrófica. Este componente engloba um conjunto de compostos orgânicos como os PHA, glicogénio, etc. e ocorre unicamente na biomassa heterotrófica. Contudo, a massa de X_{STO} não está incluída em X_H.

12. X_A. *Biomassa autotrófica.* O processo de crescimento da biomassa autotrófica é conceptualmente idêntico ao definido no ASM1. Contudo, a introdução do conceito de respiração endógena exige a consideração de dois processos distintos de decaimento: decaimento em meio aeróbio e decaimento em meio anóxico.

13. X_{SST}. *Sólidos suspensos totais.* Este componente foi introduzido de modo a permitir a sua avaliação directa por via estequiométrica. Se a fracção de X_{SST} no afluente ao reactor incluir a fracção de sólidos inorgânicos, o valor de X_{SST} dado pelo modelo corresponde aos sólidos totais directamente observáveis no sistema. Caso contrário, representa apenas a fracção dos sólidos voláteis. De igual modo, o modelo permite a previsão da concentração de sólidos totais em sistemas dotados de precipitação química para a remoção do fósforo desde que os precipitados formados sejam adicionados aos sólidos totais no afluente ao reactor.

6.2.2 OS PROCESSOS DO MODELO

1. *Hidrólise.* No ASM3 este processo é considerado activo independentemente do tipo e concentração de receptor de electrões presente, conduzindo a uma expressão para a taxa de reacção do processo bastante mais simplificada que a proposta no ASM1 (Quadro 6-5). Basicamente são eliminados os termos de Monod relativos à concentração de receptor de electrões (oxigénio e nitratos). No ASM3 este processo não assume a importância verificada no ASM1 onde é determinante na definição da concentração de S_S no sistema.

2. *Armazenamento aeróbio de substrato.* Este processo refere-se ao armazenamento de S_S sob a forma de produtos armazenados intracelularmente – X_{STO}. O processo requer energia que é obtida através da oxidação de uma fracção do substrato rapidamente biodegradável disponível. Assim, este processo apresenta 2 componentes limitantes: S_S e S_O. A expressão da taxa de reacção do processo é de primeira ordem relativamente à concentração de biomassa heterotrófica e apresenta um duplo termo de Monod para a concentração dos 2 componentes limitantes (Quadro 6-5). O modelo assume que todo o substrato rapidamente biodegradável é armazenado sob a forma de X_{STO}, previamente à sua utilização no processo de síntese de nova biomassa.

3. *Armazenamento anóxico de substrato.* Este processo é idêntico ao verificado em meio aeróbio diferindo apenas por a energia necessária ser obtida por redução dos nitratos em vez do oxigénio. Assim, o processo apresenta 2 componentes limitantes: S_S e S_{NO}. A presença de oxigénio funciona como elemento inibidor deste processo pelo que a expressão da taxa de reacção apresenta um termo de inibição que reflecte este aspecto. Verifica-se que a taxa de crescimento em meio anóxico é inferior à verificada em meio aeróbio. Presentemente continua por esclarecer se essa redução se deve a uma diminuição da eficiência do processo devido à menor energia disponibilizada pela via anóxica ou se apenas uma fracção dos microrganismos heterotróficos possuem a capacidade de desnitrificar. À semelhança do ASM1, o ASM3 aborda esta questão considerando um coeficiente empírico $\eta_{NO} < 1$ que afecta o valor da taxa de crescimento e armazenamento de X_{STO} em meio anóxico.

4. *Crescimento aeróbio de heterótrofos.* No ASM3 o crescimento de biomassa heterotrófica utiliza exclusivamente substrato armazenado intracelularmente: X_{STO}. A expressão da taxa de reacção do processo contempla um termo de adsorsão para a utilização deste componente $\left(\frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO}+X_{STO}/X_H}\right)$ (Quadro 6-5). Além do oxigénio que é igualmente um componente limitante, o processo pode ser afectado pela ocorrência de baixas concentrações de azoto e alcalinidade no meio. Deste modo a taxa de reacção do processo contém 3 termos de Monod relativos à concentração desses componentes.

5. *Crescimento de heterótrofos em meio anóxico.* Este processo é idêntico ao crescimento em meio aeróbio diferindo apenas por apresentar uma respiração baseada na utilização dos nitratos. A expressão da taxa de reacção do processo é semelhante à utilizada para o crescimento em meio aeróbio, alterando-se apenas o termo de Monod relativo ao oxigénio que é substituído por um termo idêntico associado à concentração de nitratos e é introduzido um termo de inibição relativo à concentração de oxigénio. Conforme referido anteriormente a taxa de crescimento em meio anóxico é inferior à verificada em meio aeróbio sendo este aspecto modelado através da introdução do parâmetro $\eta_{NO} < 1$.

6. *Respiração endógena em meio aeróbio.* Este processo engloba todos os mecanismos associados à perda de biomassa activa e de utilização de energia não associada ao crescimento: Manutenção, lise, predação, respiração endógena, morte, etc. A modelação deste processo utiliza a abordagem tradicional, conduzindo o decaimento de uma unidade de CQO da biomassa à utilização de uma unidade de oxigénio menos a CQO dos produtos inertes formados (Quadro 6-4). Não há portanto reciclagem de substrato como acontece no conceito lise/regeneração. Conceptualmente os mecanismos englobados no processo de decaimento são idênticos nos 2 modelos, apenas difere a forma de os modelar. Dado que a taxa a que se processa a respiração endógena depende do tipo de receptor de electrões presente no meio, o ASM3 considera separadamente a respiração endógena em meio aeróbio e anóxico.

7. *Respiração endógena em meio anóxico.* Este processo é idêntico ao verificado em meio aeróbio diferindo apenas por se desenvolver a uma taxa de reacção tipicamente inferior. O processo utiliza os nitratos como

receptor terminal de electrões e é inibido pela presença de oxigénio. Assim, a taxa de reacção do processo é de 1ª ordem relativamente à concentração de biomassa apresentando um termo de inibição e um termo de Monod, correspondentes às concentrações de oxigénio e nitratos respectivamente (Quadro 6-5).

8. *Respiração aeróbia de substrato armazenado.* Este processo é idêntico à respiração endógena da biomassa mas refere-se à fracção de substrato armazenado intracelularmente (X_{STO}) e não à biomassa propriamente dita. O processo assegura o decaimento conjunto da biomassa e do substrato armazenado.

9. *Respiração anóxica de substrato armazenado.* Este processo é idêntico ao processo de respiração endógena da biomassa em meio anóxico sendo introduzido de modo a assegurar o decaimento conjunto da biomassa e do substrato armazenado intracelularmente.

10. *Crescimento de autótrofos.* Este processo é modelado da forma habitual, tendo como componentes limitantes o oxigénio e o azoto amoniacal. Contudo, no ASM3 a taxa generalizada deste processo possui um termo de Monod adicional relativo à alcalinidade. Introduzem-se assim os efeitos de níveis reduzidos de alcalinidade no processo de nitrificação.

11, 12 *Decaimento de autótrofos em ambiente aeróbio e anóxico.* Estes processos são conceptualmente idênticos ao definido anteriormente para a biomassa heterotrófica.

Os processos englobados no ASM3 e acabados de descrever são todos de natureza microbiológica. No entanto, é possível introduzir com relativa facilidade o processo de precipitação química do fósforo que constitui uma solução frequentemente associada aos sistema de remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e do azoto. Para tal basta adicionar ao modelo biológico, um modelo adequado do processo de precipitação química do fósforo e.g. o proposto no ASM2 (Capítulo 7).

6.2.3 ESTEQUIOMETRIA

A matriz estequiométrica no ASM3 é apresentada de uma forma distinta da adoptada no ASM1 (Quadro 6-4).

No ASM3 o conjunto de componentes que constituem o modelo permitem estabelecer equações de conservação relativamente aos seguintes constituintes: CQO, N, carga iónica e sólidos totais (*SST*).

Para o estabelecimento destas equações, que consagram unicamente os princípios da conservação da massa e carga iónica, é utilizada uma matriz que recebe a designação de " matriz de composição" de acordo com o proposto por Gujer e Larsen (1995).

Esta matriz contém a composição de cada um dos componentes do modelo (à excepção dos *SST*), em termos dos constituintes relativamente aos quais se estabelecem as equações da continuidade.

Assim, e.g. na coluna 2 e linha 2 da matriz de composição (Quadro 6-4), referente ao componente S_I, o elemento $\iota_{2,2} = i_{NSI}$ representa a fracção de azoto presente no componente S_I ou, mais concretamente, que 1 unidade de massa de S_I expressa em termos de CQO contém i_{NSI} unidades de massa de azoto. O elemento $\iota_{1,6} = -4.57$ indica que uma unidade de massa de NO3-N expressa como N, é equivalente, em termos de receptor terminal de electrões, a -4.57 g CQO (o sinal negativo resulta de o componente servir de receptor terminal de electrões e portanto corresponder a uma CQO negativa).

As equações de conservação relativas aos constituintes conservativos (CQO, N, carga iónica) são definidas pela expressão geral:

$$\sum_{j=1}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0 \tag{6.4}$$

onde os índices *i, j, k* se referem aos processos, componentes e constituintes conservativos considerados no modelo.

Estas equações, em número de 3 ($k = 1\text{L}\ 3$) para cada processo (*i*), permitem determinar 3 coeficientes estequiométricos: x_i, y_i, z_i.

Assim, se for n o número de parâmetros estequiométricos, as equações (6.4) permitem determinar 3 desses parâmetros. Os restantes $n-3$ parâmetros terão de ser definidos com base no conhecimento das relações estequiométricas dos processos bioquímicos em causa.

Para o constituinte observável *SST* os coeficientes estequiométricos podem ser obtidos através das equações da conservação (uma por cada processo):

$$\nu_{i,13} = \sum_{j=8}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{4,j} \tag{6.5}$$

É sabido que a energia produzida através da respiração aeróbia é superior à produzida em meio anóxico por redução dos nitratos. Assim, os coeficientes de crescimento em meio aeróbio assumem valores superiores aos verificados em meio anóxico. Assumindo a energia produzida pelo processo anóxico como sendo uma fracção $\eta_{anoxico}$ da energia produzida pelo processo aeróbio, é válida a seguinte relação:

$$\frac{1-Y_{STO,O2}}{Y_{STO,O2}} = \eta_{anoxico} \frac{1-Y_{STO,NO}}{1-Y_{STO,NO}}$$

e (6.6)

$$\frac{1-Y_{H,O2}}{Y_{H,O2}} = \eta_{anoxico} \frac{1-Y_{H,NO}}{Y_{H,NO}}$$

Estas relações devem ser observadas para estabelecer os valores dos coeficientes de crescimento no ASM3.

Por outro lado, como no ASM3 a utilização de substrato rapidamente biodegradável (S_S) é efectuada em 2 fases (armazenamento intracelular seguido de utilização para síntese de biomassa), o coeficiente de crescimento efectivo (Y_{net}) é dado pelo produto dos coeficientes de crescimento verificados em cada uma destas fases:

$$\begin{aligned} Y_{net,O2} &= Y_{STO,O2} \cdot Y_{H,O2} \\ Y_{net,NO} &= Y_{STO,NO} \cdot Y_{H,NO} \end{aligned} \quad (6.7)$$

No Quadro 6-7 são definidos valores típicos para os parâmetros estequiométricos no ASM3.

6.2.4 CINÉTICA

Á semelhança do verificado no ASM1, a cinética no ASM3 é controlada por 3 tipos de termos: termos de inibição, termos de Monod e termos de adsorsão.

Estes termos funcionam como "interruptores" que activam um processo quando as concentrações dos componentes são adequadas e interrompem o processo quando algum dos componentes limitantes assume concentrações nulas ou um componente inibidor assume concentrações muito elevadas.

No Quadro 6-6 definem-se os diversos parâmetros cinéticos no ASM3, bem como valores típicos para as temperaturas de 10 °C e 20 °C.

Para outras temperaturas, dentro da gama normal de variação de temperaturas nos sistemas de lamas activadas, os valores dos parâmetros cinéticos podem ser corrigidos pela expressão:

$$k(t) = k(20°C) \cdot \exp\left(\theta_T \cdot (T - 20°C)\right) \quad (6.8)$$

onde o parâmetro θ_T pode ser obtido pela expressão:

$$\theta_T = \frac{\ln[k(T_1)/K(T_2)]}{T_1 - T_2} \tag{6.9}$$

Matriz estequiométrica: $\nu_{i,j}$														
	Componente j →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Processos i ↓	S_O	S_I	S_S	S_{NH}	S_{N2}	S_{NO}	S_{HCO}	X_I	X_S	X_H	X_{STO}	X_A	X_{SST}
		O_2	CQO	CQO	N	N	N	Mole	CQO	CQO	CQO	CQO	CQO	SST
1	Hidrólise		f_{SI}	x_1	y_1			z_1		-1				$-i_{XS}$
	Microrganismos heterotróficos, desnitrificação													
2	Armazenamento aeróbio de CQO	x_2		-1	y_2			z_2				$Y_{STO,02}$		t_2
3	Armazenamento anóxico de CQO			-1	y_3	$-x_3$	x_3	z_3				$Y_{STO,NO}$		t_3
4	Crescimento aeróbio	x_4			y_4			z_4			1	$-1/Y_{H,02}$		t_4
5	Crescimento anóxico				y_5	$-x_5$	x_5	z_5			1	$-1/Y_{H,NO}$		t_5
6	Respiração endógena aeróbia	x_6			y_6			z_6	f_{XI}		-1			t_6
7	Respiração endógena anóxica				y_7	$-x_7$	x_7	z_7	f_{XI}		-1			t_7
8	Respiração aeróbia de X_{STO}	x_8										-1		t_8
9	Respiração anóxica de X_{STO}					$-x_9$	x_9	z_9				-1		t_9
	Microrganismos autotróficos, nitrificação													
10	Nitrificação	x_{10}			y_{10}		$1/Y_A$	z_{10}					1	t_{10}
11	Respiração endógena aeróbia	x_{11}			y_{11}			z_{11}	f_{XI}				-1	t_{11}
12	Respiração endógena anóxica				y_{12}	$-x_{12}$	x_{12}	z_{12}	f_{XI}				-1	t_{12}

Matriz de composição: $\iota_{k,j}$														
k	Conservativos													
1	CQO	(g CQO)	-1	1	1		-1.71	-4.75		1	1	1	1	1
2	Azoto	(g N)		i_{NSI}	i_{NSS}	1	1	1		i_{NXI}	i_{NXS}	i_{NBM}		i_{NBM}
3	Carga iónica	(Mole $^+$)				1/14		-1/14	-1					
	Observáveis													
4	SST	(gSST)								i_{TSXI}	i_{TSXS}	i_{TSBM}	0.6	i_{TSBM}

Quadro 6-4 Matriz estequiométrica $\nu_{i,j}$ e matriz de composição $\iota_{k,j}$.

i	Processos	Taxa de reacção do processo ρ_i ; $\rho_i \geq 0$
1	Hidrólise	$k_H \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
Microrganismos heterotróficos, desnitrificação		
2	Armazenamento aeróbio de CQO	$k_{STO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
3	Armazenamento anóxico de CQO	$k_{STO} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
4	Crescimento aeróbio	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H$
5	Crescimento anóxico	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H$
6	Respiração endógena aeróbia	$b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H$
7	Respiração endógena anóxica	$b_{H,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
8	Respiração aeróbia de X_{STO}	$b_{STO,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{STO}$ $\quad b_{STO,O2} \geq b_{H,O2}$
9	Respiração anóxica de X_{STO}	$b_{STO,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO}$ $\quad b_{STO,NO} \geq b_{H,NO}$
Microrganismos autotróficos, nitrificação		
10	Nitrificação	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_{A,O} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{A,NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{A,HCO} + S_{HCO}} \cdot X_A$
11	Respiração endógena aeróbia	$b_{A,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_A$
12	Respiração endógena anóxica	$b_{A,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_A$

Quadro 6-5 Expressões das taxas de reacção generalizadas, ρ_i, para o ASM3.

Símbolo	Designação	Valores típicos		Unidades
		10°C	20 °C	
HIDRÓLISE				
k_H	Taxa máxima específica de hidrólise	2	3	g X_S g^{-1} X_H d^{-1}
K_X	Constante de semi-saturação da hidrólise	1	1	g X_S g^{-1} X_H
ORGANISMOS HETEROTRÓFICOS, DESNITRIFICAÇÃO				
k_{STO}	Taxa máxima específica de armazenamento de substrato	2.5	5	g S_S g^{-1} X_H d^{-1}
η_{NO}	Factor de redução anóxico	0.6	0.6	-
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0.2	0.2	g O_2 m^{-3}
K_{NO}	Constante de semi-saturação para o S_{NO}	0.5	0.5	g NO_3^-N m^{-3}
K_S	Constante de semi-saturação para o S_S	2	2	g CQO m^{-3}
K_{STO}	Constante de semi-saturação para o X_{STO}	1	1	g X_{STO} g^{-1} X_H
μ_H	Taxa específica máxima de crescimento	1	2	d^{-1}
K_{NH}	Constante de semi-saturação para o S_{NH}	0.01	0.01	g N m^{-3}
K_{HCO}	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0.1	0.1	mole HCO_3^- m^{-3}
$b_{H,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia	0.1	0.2	d^{-1}
$b_{H,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica	0.05	0.1	d^{-1}
$b_{STO,O2}$	Coeficiente de respiração aeróbia do X_{STO}	0.1	0.2	d^{-1}
$b_{STO,NO}$	Coeficiente de respiração anóxica do X_{STO}	0.05	0.1	d^{-1}
ORGANISMOS AUTOTRÓFICOS, NITRIFICAÇÃO				
μ_A	Taxa específica máxima de crescimento	0.35	1	d^{-1}
$K_{A,NH}$	Constante de semi-saturação para o S_{NH}	1	1	g N m^{-3}
$K_{A,O}$	Constante de semi-saturação para o S_O	0.5	0.5	g O_2 m^{-3}
$K_{A,HCO}$	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0.5	0.5	mole HCO_3^- m^{-3}
$b_{A,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia	0.05	0.15	d^{-1}
$b_{A,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica	0.02	0.05	d^{-1}

Quadro 6-6 Valores típicos dos parâmetros cinéticos para o ASM3.

Símbolo	Designação	Valor	Unidades	
f_{SI}	Fracção de S_I produzida por hidrólise	0	g S_I g^{-1} X_S	
$Y_{STO,O2}$	Coeficiente de armazenamento aeróbio	0.85	g X_{STO} g^{-1} S_S	
$Y_{STO,NO}$	Coeficiente de armazenamento anóxico	0.80	g X_{STO} g^{-1} S_S	
$Y_{H,O2}$	Coeficiente de crescimento heterotrófico aeróbio	0.63	g X_H g^{-1} X_{STO}	
$Y_{H,NO}$	Coeficiente de crescimento heterotrófico anóxico	0.54	g X_H g^{-1} X_{STO}	
Y_A	Coeficiente de crescimento autotrófico	0.24	g X_A g^{-1} S_{NO}	Adoptam-se os valores abaixo
i_{NSI}	Fracção de N no S_I	0.01	g N g^{-1} S_I	indicados quando X_{SST} for
i_{NSS}	Fracção de N no S_S	0.03	g N g^{-1} S_S	usado para modelar os SSV
i_{NXI}	Fracção de N no X_I	0.02	g N g^{-1} X_I	em vez dos SST
i_{NXS}	Fracção de N no X_S	0.04	g N g^{-1} X_S	
i_{NBM}	Fracção de N na biomassa, X_H, X_A	0.07	g N g^{-1} $X_{H\,ou\,A}$	
i_{TSXI}	Relação SST/CQO para o X_I	0.75	g SST g^{-1} X_I	0.75 g SSV g^{-1} X_I
i_{TSXS}	Relação SST/CQO para o X_S	0.75	g SST g^{-1} X_S	0.75 g SSVg^{-1} X_S
i_{TSBM}	Relação SST/CQO na biomassa, X_H, X_A	0.90	g SST g^{-1} X_H ou A	0.75 g SSV g^{-1} X_H ou A
i_{TSSTO}	Relação SST/CQO para o X_{STO}	0.60	g SST g^{-1} X_{STO}	0.60 g SSV g^{-1} X_{STO}

Quadro 6-7 Valores típicos dos parâmetros estequiométricos e de composição para o ASM3.

6.3 DESENVOLVIMENTO DOS ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO BASEADOS NO ASM1 E ASM3

Em virtude de os modelos ASM1 e ASM3 se dirigirem à modelação do mesmo tipo de sistemas e de o desenvolvimento dos algoritmos de simulação se ter baseado numa estrutura comum, optou-se por efectuar a sua apresentação conjunta.

Em todos os algoritmos, considera-se que os órgãos de decantação secundária funcionam apenas como unidades de separação de biomassa i.e. assume-se que nestes órgãos, a taxa de reacção dos diversos processos biológicos é nula. A modelação de situações onde se considerem taxas de reacção não nulas nos órgãos de decantação é efectuada considerando reactores adicionais fictícios.

6.3.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS

Os algoritmos desenvolvidos para a modelação dos sistemas de remoção da matéria carbonatada e azoto, apresentam a estrutura geral esquematizada na Figura 6–2.

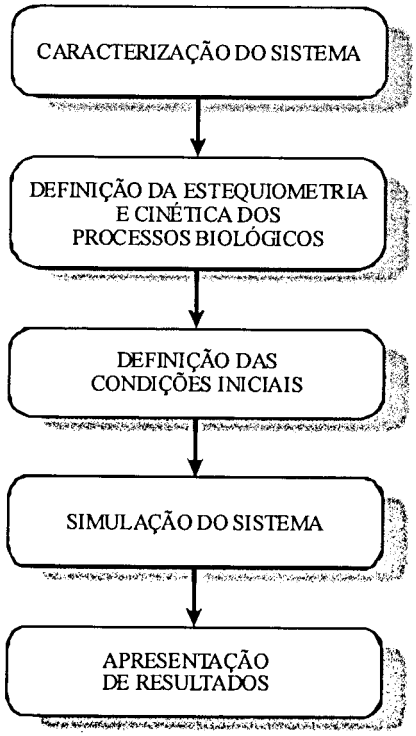


Figura 6–2 Estrutura dos algoritmos de simulação.

No 1º bloco faz-se a caracterização física do sistema através da definição das *variáveis de entrada* (caudais, cargas orgânicas, características do sistema de arejamento) e da *estrutura interna do sistema*: nº de reactores e recirculações; circuitos hidráulicos do sistema; condições de operação (idade das lamas, temperatura, caudais de recirculação).

No 2º bloco definem-se os parâmetros estequiométricos e cinéticos dos modelos adoptados para a simulação do sistema (ASM1, ASM3).

Segue-se o bloco de definição das condições iniciais. Aqui é fornecido o estado do sistema no instante inicial do período de simulação i.e., as concentrações dos diferentes componentes em cada um dos compartimentos do reactor biológico. Dado que essa informação pode ser difícil de obter, existe a opção de assumir como condições iniciais as condições correspondentes ao regime permanente para os caudais e cargas orgânicas médias afluentes ao reactor.

Após a definição das condições iniciais procede-se à integração das equações do modelo de modo a obter a resposta do sistema i.e. procede-se à simulação do sistema.

Nas secções seguintes faz-se uma exposição detalhada dos algoritmos desenvolvidos com base nos modelos ASM1 e ASM3.

Nas secções 6.3.2 e 6.3.3 apresentam-se os algoritmos aplicáveis a reactores do tipo mistura completa e reactores do tipo êmbolo. Nestes algoritmos adopta-se um modelo para os órgãos de decantação secundária do tipo "*black box*", considerando que a massa de lamas sedimentada é igual à massa de lamas afluente ou a uma fracção desse valor (deduzindo os SST perdidos no efluente final).

Na secção 6.3.4 serão tratados os algoritmos de simulação que adoptam para a decantação secundária um modelo hidrodinâmico 1D, de acordo com o exposto na secção 4.4 .

Todos os algoritmos foram desenvolvidos na linguagem de programação Matlab

6.3.2 ALGORITMO PARA REACTORES DE MISTURA COMPLETA

6.3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

A concepção dos algoritmos procurou ser o mais genérica possível de modo a permitir a simulação de qualquer sistema contínuo constituído por *n* reactores de mistura completa em série.

Assim, do ponto de vista da hidráulica do sistema, o algoritmo aceita as seguintes condições (Figura 6–3):

- O caudal afluente pode ser repartido de qualquer forma pelos n reactores do sistema. A cada reactor (i) afluirá um caudal $Q\alpha_i$ onde Q representa o caudal total afluente e α_i a parcela de caudal que aflui ao reactor i ($0 \leq \alpha_i \leq 1$);
- Pode existir uma recirculação interna (de nitratos) entre quaisquer 2 reactores. Contudo, cada reactor só poderá possuir uma saída e/ou uma entrada de recirculação interna;
- A recirculação de lamas pode ser efectuada para qualquer reactor;
- Todos os caudais podem ser fixos ou variáveis no tempo.

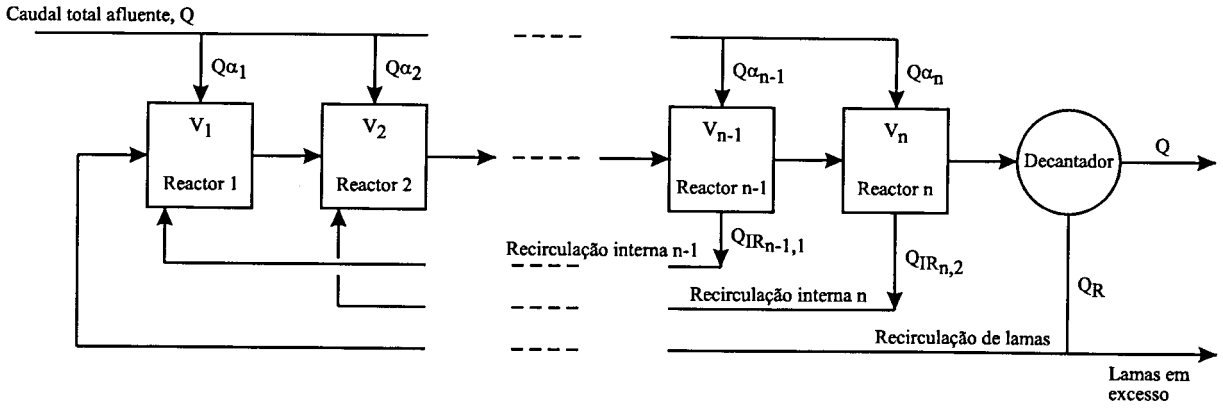


Figura 6–3 Configuração genérica do sistema aceite pelos algoritmos de simulação.

Esta flexibilidade na definição da estrutura do sistema permite adaptar os algoritmos à modelação da generalidade dos sistemas de biomassa suspensa existentes. Na Figura 6–13 indicam-se exemplos de sistemas que podem ser simulados pelos algoritmos.

Conjuntamente com a definição da configuração do sistema são fornecidos os valores das diferentes variáveis de entrada e dos parâmetros do sistema, designadamente:

- Caudais e cargas orgânicas afluentes;
- Volumes dos reactores;
- Idade global de lamas;
- Temperatura de operação.

Relativamente ao sistema de arejamento, o algoritmo permite simular 2 situações distintas:

- A concentração de oxigénio no reactor é mantida constante através de um controlador de oxigénio, que altera o valor do coeficiente de transferência de oxigénio (K_{La}) de acordo com as necessidades do sistema;
- O coeficiente de transferência de oxigénio (K_{La}) no reactor é fixo variando então a concentração de oxigénio no reactor, em função do consumo determinado pelos processos biológicos a decorrer no sistema.

O tipo de controle pode variar de reactor para reactor, de modo a permitir simular e.g. os efeitos provocados num reactor anóxico, pelo oxigénio afluente na linha de recirculação interna. Para simular essa situação basta definir no reactor anóxico um valor de $K_{La} = 0$. Isso indica a ausência de arejamento no reactor mas não determina que a concentração de oxigénio seja nula, podendo esta variar em função da massa de oxigénio transportada nos circuitos afluentes ao reactor.

Para facilitar a definição destes elementos, desenvolveu-se uma interface gráfica (IG) para este bloco dos algoritmos. Esta interface foi igualmente desenvolvida na linguagem Matlab que, neste domínio, é semelhante a outras linguagens de programação como o "Visual Basic" ou o "Visual C++".

A interface gráfica desenvolvida para este bloco apresenta uma janela principal com a configuração indicada na Figura 6–4.

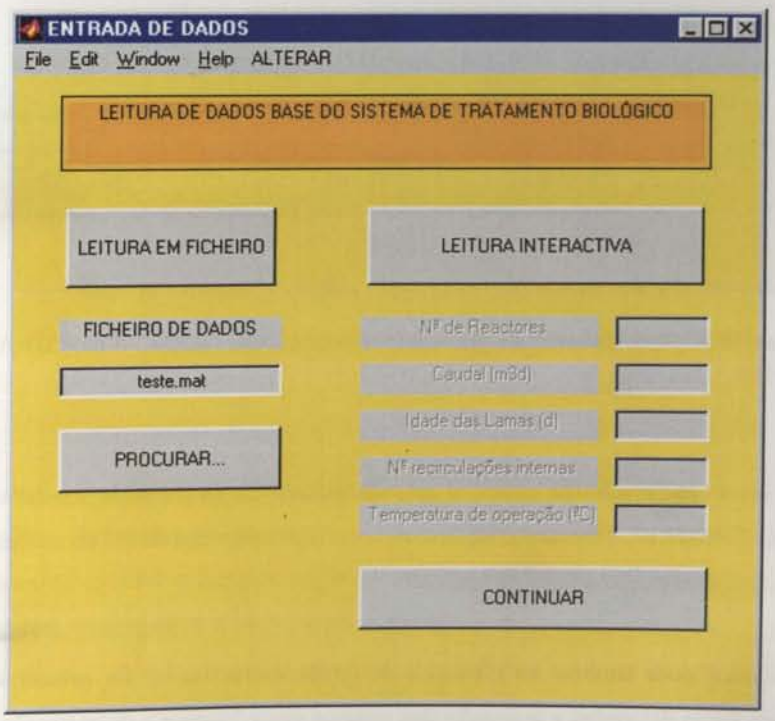


Figura 6–4 Janela principal da interface gráfica de caracterização do sistema.

A interface inicia-se com a opção de efectuar a leitura dos dados do sistema a partir de um ficheiro de dados, encontrando-se desactivados os campos do bloco relativo à leitura dos dados de forma interactiva.

Na caixa de edição do bloco de leitura em ficheiro encontra-se a designação do arquivo de dados adoptado por defeito. No entanto, o arquivo a utilizar pode ser alterado entrando directamente com o seu nome na caixa de edição ou efectuando uma pesquisa do novo ficheiro nas directorias do computador. Para o efeito, a interface possui o "botão" "PROCURAR..." que, ao ser actuado, inicia uma rotina ("callback") que cria o ambiente "Windows" standard para a abertura de ficheiros (Figura 6–5).

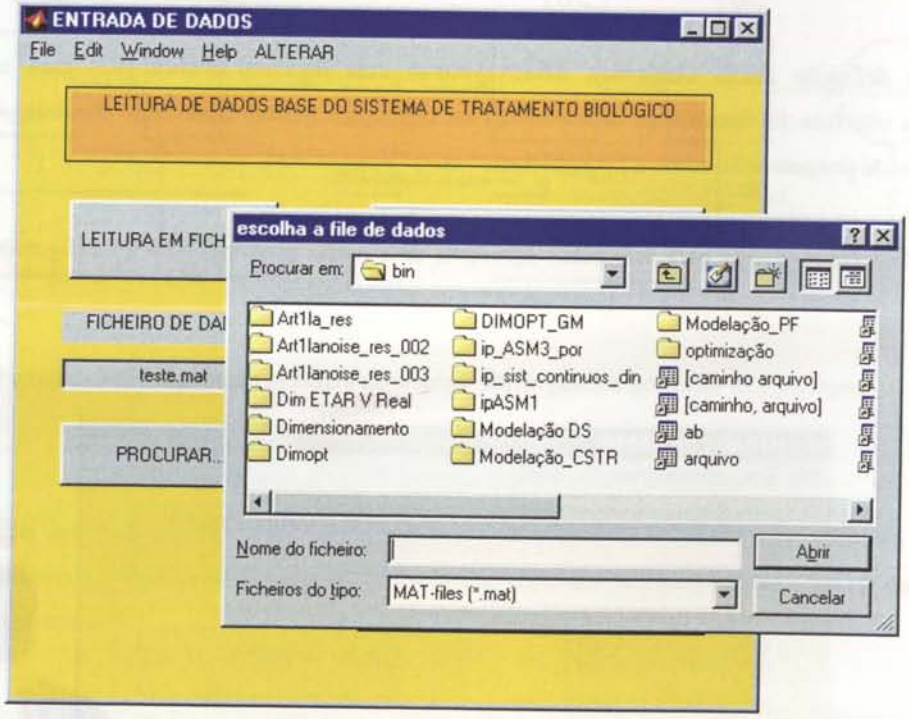


Figura 6–5 Aspecto da interface gráfica após actuação no "botão" "PROCURAR...".

Após a definição do nome do ficheiro de dados, a fase de entrada de dados pode ser dada por concluída se for actuado o "botão" "CONTINUAR". Essa acção determina o carregamento dos dados do sistema contidos no ficheiro de dados e a continuação da execução do programa.

A caracterização do sistema pode também ser efectuada de forma interactiva ser for actuado o "botão" "LEITURA INTERACTIVA". Essa acção determina a activação dos campos desse bloco e a desactivação dos campos do bloco de leitura em ficheiro (Figura 6–6).

A leitura interactiva da configuração do sistema inicia-se com a definição de um conjunto de dados base:

- nº de reactores;
- Caudal médio afluente ao sistema;
- Idade das lamas;
- nº de recirculações internas (ou de nitratos);
- Temperatura de operação do sistema.

O número de reactores e recirculações internas é necessário para definir a interface gráfica seguinte onde é concluída a caracterização do sistema.

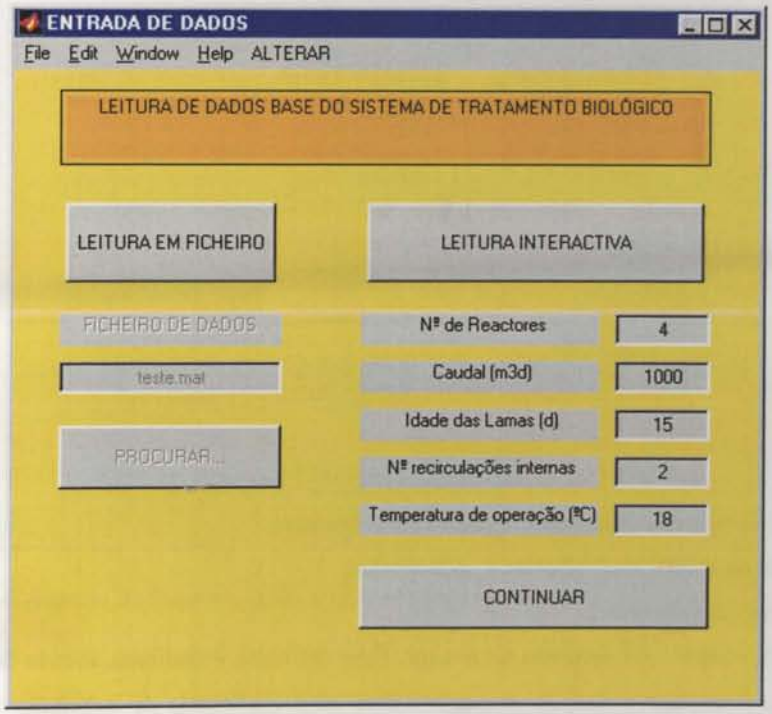


Figura 6–6 Leitura interactiva dos dados do sistema. Janela principal.

Assim, terminada a entrada de dados base, actuando o "botão" "CONTINUAR" inicia uma rotina de construção da segunda interface gráfica, dimensionada de acordo com o nº de reactores e recirculações internas definidas anteriormente e que permite concluir a caracterização do sistema. Na Figura 6–7 apresenta-se essa interface para a situação de um sistema com 4 reactores e 2 recirculações internas.

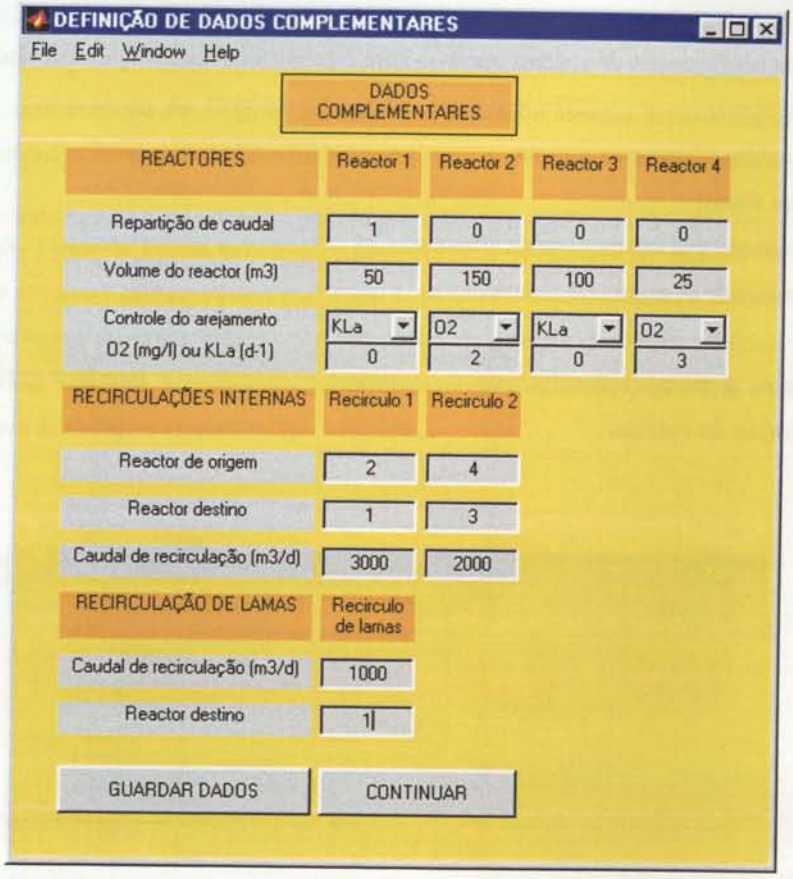


Figura 6–7 Leitura interactiva dos dados do sistema. Segunda janela.

No primeiro bloco são fornecidos os elementos relativos aos reactores:

- A fracção do caudal total afluente a cada reactor;
- Os volumes dos reactores;
- O tipo de controle do oxigénio no reactor. Essa definição é realizada através de um menu destacável contendo 2 opções: o teor de oxigénio é fixo ou o coeficiente de transferência de oxigénio é fixo. Actuando nesse menu define-se o tipo de controle de oxigénio em cada reactor. No exemplo apresentado na Figura 6–7 opta-se por definir $K_{La} = 0$ nos reactores anóxicos de modo a permitir simular os efeitos do transporte de oxigénio nas linhas de recirculação de nitratos e de lamas;
- Os valores do teor de oxigénio ou coeficiente de transferência de oxigénio, consoante a opção definida anteriormente.

No segundo bloco são caracterizadas as recirculações internas do sistema. Basicamente são fornecidos, para cada recirculação, o caudal e os respectivos reactores de origem e destino.

No terceiro bloco é caracterizada a recirculação de lamas através do caudal recirculado e do reactor destino.

A interface possibilita finalmente o registo dos dados anteriores num arquivo. Para tal é actuado o "botão" "GUARDAR DADOS" que executa uma rotina que cria o ambiente standard do "Windows" para guardar ficheiros (Figura 6–8).

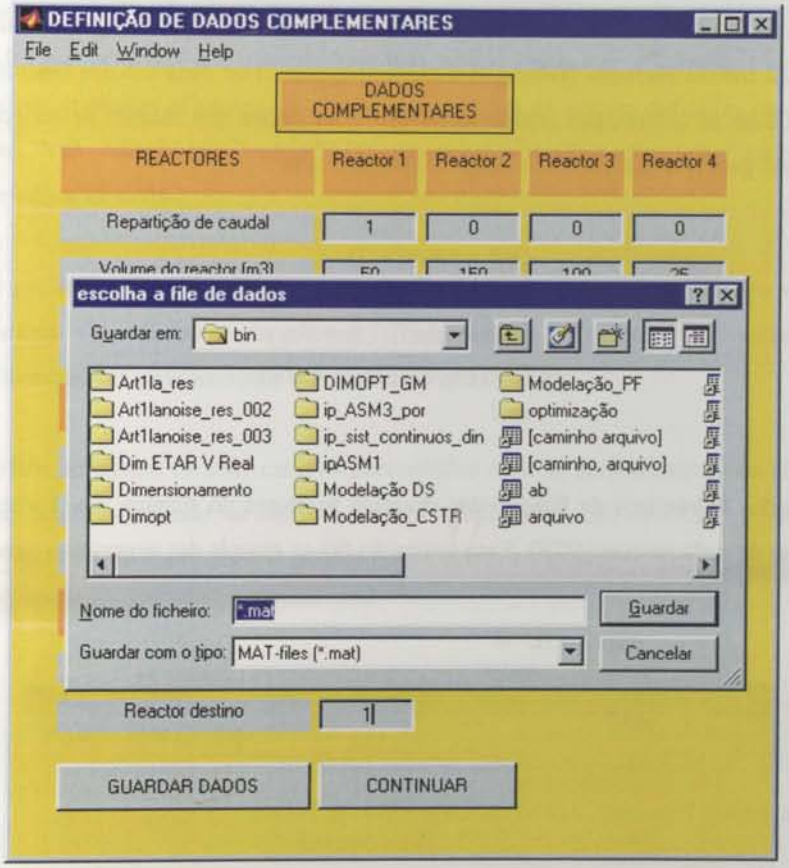


Figura 6–8 Aspecto da interface gráfica após actuação do "botão" "GUARDAR DADOS".

Actuando no botão "CONTINUAR" a interface é encerrada e regressa-se à janela principal. Simultaneamente dá-se inicio à execução de uma rotina de cálculos finais de caracterização do sistema onde, basicamente, são construídas matrizes de caracterização dos circuitos hidráulicos do sistema e é efectuada a leitura dos diagramas adimensionais da variação diurna do caudal afluente e dos caudais de recirculação interna e de lamas, em relação aos valores médios fornecidos na interface gráfica.

A caracterização da repartição do caudal total afluente pelos diversos reactores do sistema é feita pelo vector *qi* cujos elementos são simplesmente os produtos do caudal total afluente pelas respectivas fracções afluentes a cada reactor:

$$qi(i) = Q \cdot \alpha_i \quad ; \quad i = 1\text{L } n \tag{6.10}$$

Os circuitos de recirculação de lamas são integralmente caracterizados pelas matrizes *nrefir* ,*QIR* e o vector *iR*.

A matriz (*nir* x 2) *nrefir* contém nas suas colunas os números de referência do reactor de origem (coluna 1) e destino (coluna 2), de cada uma das *nir* recirculações internas do sistema. A matriz (*n* x 2) *QIR* possui nas suas colunas os caudais de recirculação interna entrados (coluna 1) e saídos (coluna 2) de cada um dos reactores do sistema. A sua avaliação faz-se com base na informação contida em *nrefir* e no vector dos caudais de recirculação interna *iR*, de acordo com a expressão genérica (em pseudo-código de programação):

$$\begin{aligned} &QIR = zeros(n,2) \\ &\text{Para } i = 1\text{L } nir \\ &QIR(nrefir(i,1),1) = iR(i) \\ &QIR(nrefir(i,2),2) = iR(i) \\ &end \end{aligned} \tag{6.11}$$

A definição dos circuitos hidráulicos de ligação dos diversos reactores do sistema faz-se através da avaliação dos caudais totais efluentes de cada reactor (*QTE*). Essa avaliação faz-se através das expressões genéricas:

$$\begin{aligned} &\text{Para } i = 1\text{L } n \\ &QTE(i) = QTE(i-1) + qi(i) - QIR(i,1) + QIR(i,2) \\ &end \end{aligned} \tag{6.12}$$

tendo em atenção que, para o 1º reactor, não se define o termo *QTE(i-1)*.

Estes valores são finalmente corrigidos tendo em atenção a posição da entrada da linha de recirculação de lamas. Definindo *nrefr* como o número de referência do reactor que recebe o caudal de recirculação de lamas (Q_R), essa correcção é efectuada através da expressão:

$$\begin{aligned} &\text{Para } i = nrefr\text{L } n \\ &QTE(i) = QTE(i) + Q_R \\ &end \end{aligned} \tag{6.13}$$

Por fim, a rotina efectua a leitura dos vectores *VQT VQIR, VQR,* que contêm os diagramas de variação diurna do caudal médio afluente *Q* e dos caudais de recirculação interna e de lamas e que serão utilizados na fase de simulação, para actualização dos caudais no sistema.

Estes diagramas são caracterizados por 2 parâmetros básicos: o *Período* ou duração do diagrama e a *discretização temporal*. Ambos os parâmetros podem assumir qualquer valor, independentemente do período adoptado para a

simulação do sistema. Por defeito, o algoritmo assume um período de 24 horas e uma discretização temporal de 1 hora.

Terminada a rotina de cálculos finais de caracterização do sistema, o algoritmos regressa à janela principal.

De novo na janela principal, pode dar-se por concluída a fase de caracterização do sistema através da actuação do botão "CONTINUAR" ou proceder à caracterização das cargas orgânicas afluentes. Caso não se alterem as características das cargas orgânicas afluentes, os algoritmos adoptam os valores definidos num arquivo que contêm os valores por defeito: "cal_ASM3" (ou "cal_ASM1" consoante o modelo adoptado), que podem ser facilmente editados por qualquer editor de texto.

Contudo, a interface gráfica permite igualmente proceder a essas alterações. Actuando no menu "ALTERAR" e seleccionando o submenu "Características do afluente" (Figura 6–9), é executada uma rotina que cria uma nova interface gráfica de alteração das características do afluente (Figura 6–10).

Ao ser criada a interface apresenta os seus campos preenchidos com as características do afluente adoptadas por defeito e definidas no ficheiro indicado na caixa de edição "FICHEIRO DE DADOS". A designação por defeito desse ficheiro é "cal_ASM3" (ou "cal_ASM1" consoante o modelo adoptado).

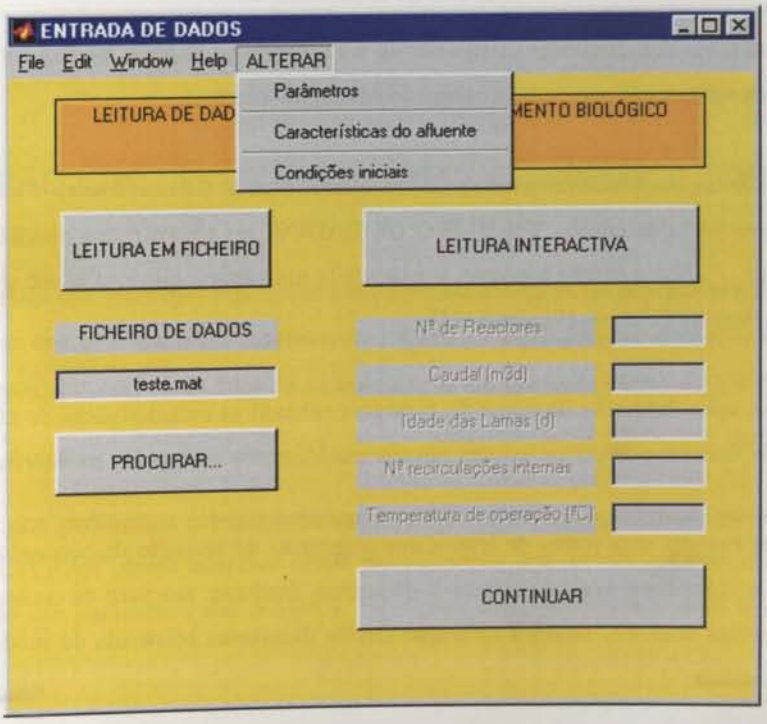


Figura 6–9 Interface gráfica. Menu de alterações.



Figura 6–10 Interface gráfica de alteração das cargas orgânicas afluentes ao sistema.

Os valores das concentrações dos diferentes componentes, no afluente ao sistema, podem ser modificadas entrando directamente com novos valores nas respectivas caixas de edição da interface.

Em alternativa, pode efectuar-se o carregamento de novos valores a partir de um ficheiro. Para tal deverá introduzir-se o nome do ficheiro na caixa de edição "FICHEIRO DE DADOS" ou efectuar uma procura do ficheiro actuando no botão "PROCURAR...". Nesta última hipótese, é executada uma rotina que estabelece o ambiente standard do "Windows" para a abertura de ficheiros (Figura 6–11).

Em qualquer dos casos, após definição do nome do ficheiro contendo as características do afluente, será executada uma rotina de leitura do ficheiro e os novos valores são automaticamente carregados na interface gráfica.

Finalmente o programa executa uma rotina de leitura dos diagramas de variação da concentração dos componentes ao longo do tempo. Os algoritmos aceitam apenas 2 diagramas distintos: um para os componentes particulados e outro para os componentes solúveis, sendo a definição desses diagramas efectuada do modo análogo ao definido para os diagramas de caudais.

Após conclusão da definição das características do afluente, actuando no botão "CONTINUAR", determina o encerramento da IG e regresso à janela principal.

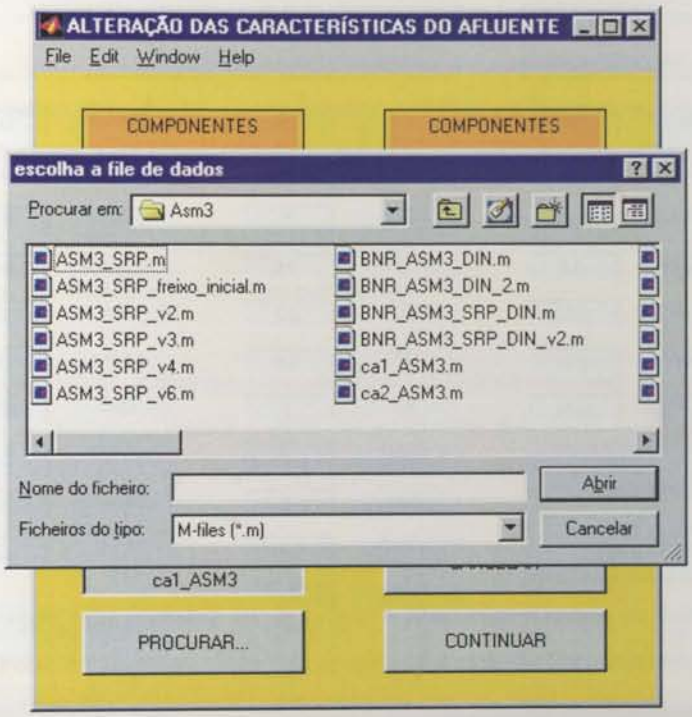


Figura 6–11 Aspecto do diálogo estabelecido para carregamento de ficheiro contendo novos valores das características do afluente.

6.3.2.2 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

A estequiometria e cinética dos processos biológicos considerados nos modelos fica perfeitamente estabelecida uma vez definidos os valores dos correspondentes parâmetros. Assim, o algoritmo de simulação contém uma rotina de entrada destes parâmetros, que servirá de base ao cálculo da matriz estequiométrica e matriz das taxas de reacção dos diversos processos.

A rotina de definição dos parâmetros estequiométricos e cinéticos utiliza a interface gráfica descrita na secção anterior. No menu "ALTERAR" dessa interface existe um sub-menu que, ao ser actuado, cria uma nova interface gráfica para a alteração dos parâmetros dos modelos. Na Figura 6–12 apresenta-se essa interface para o modelo ASM3.

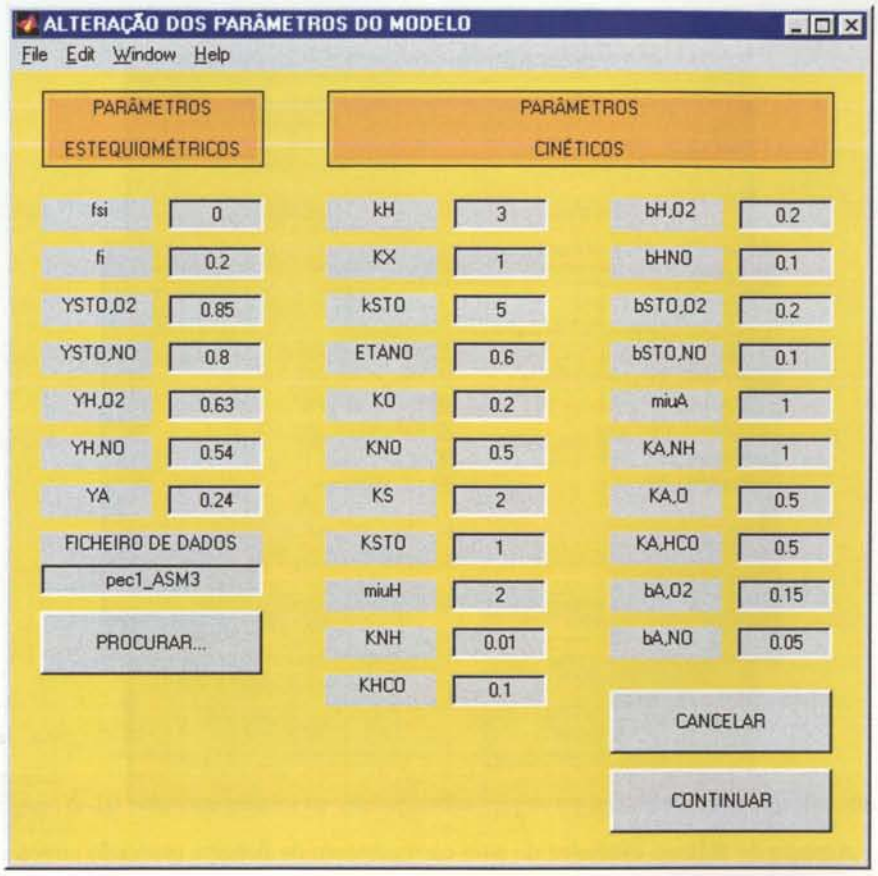


Figura 6–12 Interface gráfica para alteração dos parâmetros do modelo ASM3.

Esta interface contém 2 blocos básicos, um relativo aos parâmetros estequiométricos e outro relativo aos parâmetros cinéticos. Quando é criada, apresenta, nas diversas caixas de edição, os valores dos parâmetros contidos no arquivo indicado na caixa de edição com o título "FICHEIRO DE DADOS". Este arquivo contém os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e cinéticos do modelo.

A IG permite então a alteração de qualquer dos parâmetros por simples introdução do novo valor na caixa de edição respectiva.

Em alternativa e à semelhança do definido para a IG de caracterização das cargas orgânicas afluentes, é possível efectuar o carregamento de um novo ficheiro contendo outros valores dos parâmetros. Para tal deverá introduzir-se o nome do novo ficheiro na caixa de edição respectiva ou actuar no botão "PROCURAR...". Em qualquer das situações, será executada uma rotina de leitura do ficheiro contendo os novos valores e será efectuado o seu carregamento nas caixas de edição da interface gráfica.

A conclusão deste processo faz-se actuando no botão "CONTINUAR" (ou "CANCELAR") que encerra a IG de alteração dos valores dos parâmetros e regressa à janela principal.

Os valores fornecidos nesta fase serão utilizados, após conclusão da IG principal, para definição das matrizes estequiométrica e das taxas de reacção generalizadas.

Dado que a matriz estequiométrica é uma matriz escalar, definida exclusivamente em função dos valores dos parâmetros, o algoritmo faz a sua avaliação logo após a definição dos valores dos parâmetros estequiométricos.

Para o algoritmo baseado no ASM1, a matriz estequiométrica tem a forma indicada no Quadro 6-1 sendo a sua avaliação imediata uma vez definidos os valores dos parâmetros.

Para o algoritmo baseado no ASM3, a matriz estequiométrica é calculada com base nas equações (6.4) e (6.5) e nas relações estequiométricas conhecidas à partida e definidas no Quadro 6-4. Essas equações permitem calcular, para cada processo (i) 4 coeficientes estequiométricos, x_i, y_i, z_i e t_i, com base no princípio da conservação da massa para os constituintes CQO, N, carga iónica e SST.

Para o processo de armazenamento aeróbio de S_S (e.g.), o Quadro 6-4 indica os coeficientes estequiométricos conhecidos e relativos ao constituinte CQO. Para este processo, as equações de conservação permitem determinar 4 outros coeficientes estequiométricos associados aos componentes S_O, S_{NH}, S_{HCO} e X_{SST}:

Equação de conservação relativa à CQO:

$$\sum_j \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 2$ índice do processo

$j = 1...12$ índice dos componentes do modelo

$k = 1$ índice da linha da matriz de composição relativa ao constituinte CQO (Quadro 6-4)

O coeficiente estequiométrico do componente S_O (j = 1) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{2,1}$:

$$\nu_{2,1} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 1}}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{1,j}}{\iota_{1,1}}$$

Equação de conservação relativa ao azoto:

$$\sum_j \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 2$ índice do processo

$j = 1...12$ índice dos componentes do modelo

$k = 2$ índice da linha da matriz de composição relativa ao constituinte azoto (Quadro 6-4)

O coeficiente estequiométrico do componente S_{NH} ($j = 4$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{2,4}$:

$$\nu_{2,4} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 4}}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{2,j}}{\iota_{2,4}}$$

Equação de conservação relativa à carga iónica:

$$\sum_j \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 2$ índice do processo

$j = 1...12$ índice dos componentes do modelo

$k = 3$ índice da linha da matriz de composição relativa ao constituinte carga iónica

O coeficiente estequiométrico do componente S_{ALK} ($j = 7$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{2,7}$:

$$\nu_{2,7} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 7}}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{3,j}}{\iota_{3,7}}$$

Equação de conservação relativa aos SST:

$$\nu_{i,13} = \sum_{j=8}^{12} \nu_{i,j} \cdot \iota_{4,j}$$

com

$i = 2$ índice do processo

$j = 8...12$ índice dos componentes do modelo

$k = 4$ índice da linha da matriz de composição relativa ao constituinte SST

O coeficiente estequiométrico do componente X_{SST} (j = 13) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{2,13}$:

$$\nu_{2,13} = \sum_{j=8}^{12} \nu_{2,j} \cdot \iota_{4,j}$$

Estas equações permitem definir os coeficientes estequiométricos para o segundo processo do modelo. O estabelecimento de equações semelhantes para os restante processos, conduz à definição da matriz estequiométrica para o ASM3.

Para o cálculo desta matriz foi desenvolvida uma rotina específica que têm como entradas os parâmetros estequiométricos e coeficientes de conversão considerados em cada utilização do algoritmo.

A matriz das taxas de reacção contém nas suas colunas, as taxas de reacção dos processos do modelo (8 no ASM1, 12 no ASM3), para cada um dos reactores do sistema. Dado que as taxas de reacção são função, não só do valor dos parâmetros cinéticos mas igualmente da concentração dos diferentes componentes, o seu valor é sucessivamente actualizado ao longo do processo de integração das equações do modelo.

Dada a influência da temperatura nos valores dos parâmetros cinéticos, o algoritmo efectua uma correcção desses valores para a temperatura definida na fase de caracterização do sistema, com base numa expressão do tipo exponencial (equação (6.8)). Na ausência de melhor informação, o algoritmo adopta os coeficientes de temperatura definidos implicitamente nos modelos ASM1 e ASM3, com base nos valores propostos para os parâmetros cinéticos a 10°C e 20 °C (Quadro 6-8)

ASM1 Parâmetro	Coeficiente de Temperatura ($°C^{-1}$)	ASM3 Parâmetro	Coeficiente de Temperatura ($°C^{-1}$)
μ_H	0.07	k_H	0.04
b_H	0.11	K_{STO}	0.07
k_h	0.11	μ_H	0.07
K_X	0.11	$b_{H,O2}$	0.07
μ_A	0.10	$b_{STO,O2}$	0.07
b_A	0.11	$b_{H,NO}$	0.07
k_a	0.07	$b_{STO,NO}$	0.07
		μ_A	0.10
		$b_{A,O2}$	0.11
		$b_{A,NO}$	0.10

Quadro 6-8 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros do ASM1 e ASM3.

Figura 6–13 Exemplos de sistemas de biomassa suspensa e correspondente caracterização numérica.

6.3.2.3 CONDIÇÕES INICIAIS

De modo a permitir a integração das equações diferenciais que definem o modelo do sistema, é necessário estabelecer as condições iniciais i.e., o estado do sistema no instante correspondente ao início do período de simulação.

Com esse objectivo, os algoritmos permitem optar por 2 situações:

- Definir as concentrações iniciais dos 13 componentes do modelo em cada um dos *n* reactores do sistema;
- Adoptar para condições iniciais as condições verificadas em regime permanente, para o caudal e cargas orgânicas médias afluentes ao sistema.

Optando pela 1ª situação, os algoritmos permitem definir as condições iniciais a partir do menu "ALTERAR" da interface gráfica principal[1].

Actuando esse menu e seleccionando o sub-menu "Condições iniciais", é criada uma nova interface onde podem ser definidas, para cada reactor do sistema, as concentrações dos diversos componentes no instante inicial do período de simulação. Na Figura 6–14 apresenta-se o aspecto dessa interface gráfica para um sistema constituído por 2 reactores (e.g. um sistema MLE modificado).

As caixas de edição encontram-se inicialmente preenchidas com os valores das condições iniciais por defeito, contidas no arquivo com a designação indicada na caixa de edição designada "FICHEIRO DE DADOS". Esses valores podem ser alterados entrando directamente com novos valores nas caixas de edição ou, à semelhança do verificado nas IG de definição dos parâmetros do modelo e das características da água residual, efectuando a leitura de um novo ficheiro. O mecanismo é idêntico ao definido anteriormente.

Caso não se opte pela definição das condições iniciais, o algoritmo assume para condições iniciais os valores correspondentes à solução em regime permanente.

A obtenção da solução em regime permanente pode conseguir-se através da integração das equações do modelo, por um período de tempo da ordem de várias idades de lamas, considerando as variáveis de entrada no sistema constantes no tempo.

---

[1] Esse submenu só está activo se na IG principal estiver seleccionada a leitura de dados em ficheiro ou, caso esteja seleccionada a leitura interactiva, já tiver sido atribuído um valor para o nº de reactores no sistema. Sem a definição do nº de reactores não é possível iniciar a definição das condições iniciais.

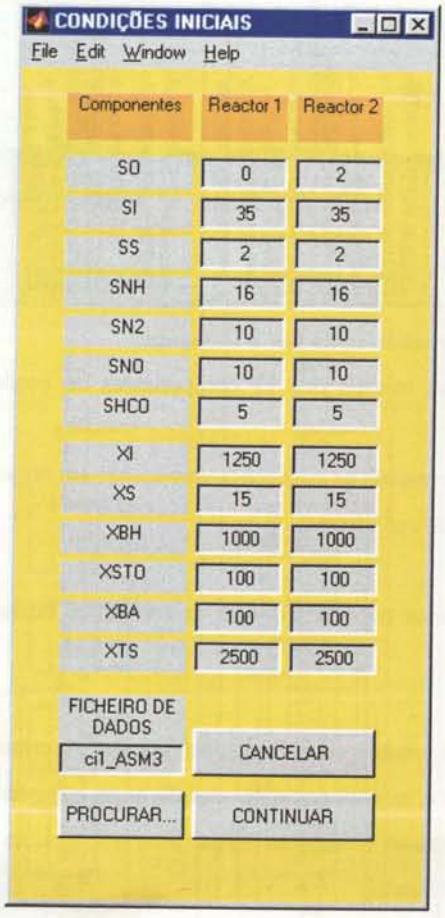


Figura 6–14 Aspecto da interface gráfica para a definição das condições iniciais num sistema constituído por 2 reactores (ASM3).

Contudo essa abordagem é menos eficiente, em termos de tempo de cálculo, que a resolução do sistema de equações algébricas não lineares, que se obtém para a situação de funcionamento em regime permanente i.e. quando $dC/dt = 0$. Assim, o algoritmo utiliza esta última alternativa para fixar as condições iniciais no sistema.

Em regime permanente, para a configuração genérica aceite pelo algoritmo (Figura 6–3), a equação de balanço mássico para o componente genérico *C*, no reactor *k*, assume a seguinte forma:

$$\frac{dC_k}{dt} = 0 = \frac{MCA_k + MCIR_k - MCEIR_k + MCAM_k - MCE_k + MCR_k}{V_K} + r_{C,k}$$

ou, para o componente oxigénio, caso o valor de K_{La} seja fixo : (6.14)

$$\frac{dS_{O,k}}{dt} = 0 = \frac{MSOA_k + MSOIR_k - MSOEIR_k + MSOAM_k - MSOE_k + MSOR_k}{V_K} + r_{SO,k} + K_{La,k}\left(O_{2SAT} - S_{O,k}\right)$$

onde

- MCA_k - massa de componente C no afluente bruto ao reactor k (MT^{-1})

  $MCA = QC_0\alpha_i$

  onde C_0 representa a concentração do componente C no afluente bruto ao reactor

- $MCAM_k$ - massa do componente C afluente do reactor de montante (MT^{-1})

  $MCAM_k = QTE_{k-1}C_{k-1}$

  onde QTE_{k-1} e C_{k-1} representam o caudal total efluente e a concentração do componente C no reactor de montante do reactor k, respectivamente

- $MCIR_k$ - massa do componente C afluente na recirculação interna ao reactor k (MT^{-1})

  $MCIR_k = Q_{IR,l}C_l$

  onde $Q_{IR,l}$ e C_l representam o caudal de recirculação interna afluente ao reactor k, com origem no reactor l e a concentração do componente C no reactor l, respectivamente

- MCE_k - massa do componente C no efluente do reactor k (MT^{-1})

  $MCE_k = QTE_kC_k$

  onde QTE_k e C_k representam o caudal total efluente e a concentração do componente C no reactor k

- $MCEIR_k$ - massa do componente C na recirculação interna efluente do reactor k (MT^{-1})

  $MCEIR_k = Q_{IR,k}C_k$

  onde $Q_{IR,k}$ representa o caudal de recirculação interna efluente do reactor k

- MCR_k - massa do componente C na recirculação de lamas (MT^{-1})

  Este componente só é considerado no reactor que recebe a recirculação de lamas. A forma de cálculo deste termo depende de o componente em consideração ser solúvel ou particulado e do modelo adoptado para a unidade de decantação secundária.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Para efeito de obtenção da solução em regime permanente, é suficiente considerar o decantador secundário como um ponto de separação de biomassa.

Desse modo, se o componente *C* for solúvel, a massa desse componente transportada na recirculação de lamas é dada por:

$MCR_k = Q_R C_n$ (para *C* solúvel)

onde Q_R e C_n representam o caudal de recirculação e a concentração do componente *C* no último reactor do sistema.

Para um componente particulado, a massa transportada na recirculação de lamas depende da forma como é efectuada a extracção de lamas em excesso (a partir da linha de recirculação ou a partir do reactor biológico) e da eficiência da unidade de decantação. Admitindo que a extracção de lamas é efectuada a partir da linha de recirculação de lamas e que não há perda de sólidos no efluente do decantador secundário (o decantador funciona como um ponto ideal de separação), a massa de componente *C* transportada na recirculação de lamas é dada por:

$$MCR_k = (Q+Q_R)C_n - \left(\frac{\sum_{k=1}^{n} V_k C_{T,k}}{IL} \right) \left(\frac{C_n}{C_{T,n}} \right)$$

onde

V_k - volume do reactor k

$C_{T,k}$, $C_{T,n}$ - concentração total de matéria particulada nos reactores k , n

C_n - concentração do componente particulado *C* no último reactor do sistema

IL – idade das lamas

- $r_{C,k}$ - taxa de reacção do componente *C*

  A taxa de reacção é dada, de acordo com o definido em 6.1.1 pelo somatório do produto dos coeficientes estequiométricos que o componente *C* assume em cada um dos processo em que intervém, pela taxa de reacção generalizada relativa a esse processo:

  $r_{C,k} = \sum_i \nu_i \rho_{i,k}$

  onde ν_i e $\rho_{i,k}$ representam respectivamente os coeficientes estequiométricos e as taxas de reacção generalizadas dos processos biológicos em que o componente *C* participa no reactor k

- $K_{La,k}\left(O_{2SAT} - S_{O,k}\right)$ - termo relativo à transferência de oxigénio proporcionada pelo sistema de arejamento onde:

$K_{La,k}$ - coeficiente de transferência de oxigénio no reactor k

O_{2SAT} - concentração de saturação de oxigénio dissolvido

$S_{O,k}$ - concentração de oxigénio dissolvido no reactor k

- $MSOA_k, MSOIR_k, \text{L}\ , r_{SO,k}$ têm significado semelhante ao definido para os restantes componentes

A equação (6.14) define-se para cada um dos 13 componentes dos modelos, em cada um dos n reactores do sistema, constituindo assim um sistema de n*13 equações não lineares, cuja resolução permite determinar o estado do sistema em regime permanente.

Para a resolução do sistema de equações não lineares foi implementada uma rotina baseada no método de Gauss-Newton, dotada de uma pesquisa linear utilizando um método de interpolação cúbica. O algoritmo é baseado num outro algoritmo desenvolvido por Andy Grace (1990) para o MATLAB, tendo sido adaptado de modo a garantir a positividade de todos os componentes i.e. estabelecer o valor zero como limite inferior para as concentrações dos diversos componentes. Esse objectivo foi conseguido através de uma transformação de variável do tipo $y = \log(x + eps)$ onde x representa o vector das concentrações dos componentes nos diversos reactores do sistema e eps é o menor valor significativo no Matlab ($eps \approx$ 2.2E-16). Deste modo foi possível utilizar um algoritmo de resolução do sistema de equações não lineares sem restrições, garantindo a positividade de todas as variáveis.

A definição das estimativas iniciais das concentrações dos componentes para a inicialização do método iterativo de resolução do sistema de equações, utiliza uma metodologia baseada na linearização das equações do sistema e na assunção que o reactor biológico é constituído por um único compartimento de mistura completa (Henze *et al.* 1987a).

Nessa hipótese, a equação (6.14) simplifica-se tomando a forma (para o componente genérico *C*) (Figura 6–15):

$$\frac{MCA - MCE + MCR}{V} + r_C = 0 \qquad (6.15)$$

Na expressão anterior, o termo *MCR* é avaliado de forma diferente consoante se trate de um componente solúvel ou particulado. Assim, esta expressão assume as seguintes formas para um componente genérico particulado – X - e solúvel -S -:

Componentes Particulados:

$$\frac{1}{V}\left[QX_0-(Q+Q_R)X+(Q+Q_R)X-\frac{V\cdot X_T}{IL}\frac{X}{X_T}\right]+r_X=\frac{1}{V}\left[QX_0-\frac{V\cdot X}{IL}\right]+r_X=0 \tag{6.16}$$

Componentes Solúveis:

$$\frac{Q}{V}(S_0-S)+r_S=0$$

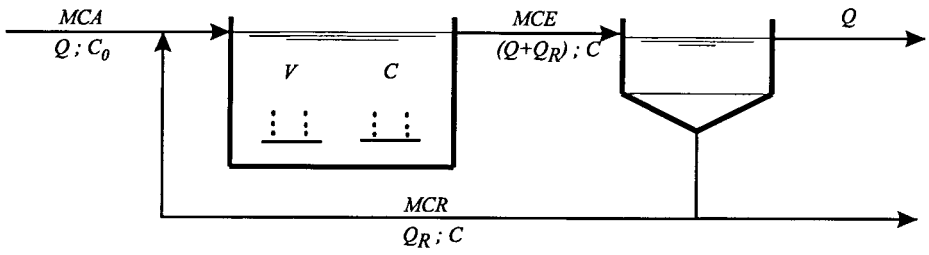


Figura 6–15 Configuração simplificada usada para inicializar o processo de determinação das condições em regime permanente.

Nas equações anteriores o único termo não linear é o correspondente à taxa de reacção (r_X, r_S) que, de acordo com a cinética do ASM1 e ASM3, é regra geral, uma função não linear das componentes do modelo.

Assim, para linearizar as equações (6.16) basta considerar que as taxas de reacção são funções lineares da concentração do componente cuja acção é mais determinante na cinética de cada processo.

Efectuando uma simplificação adicional que consiste em fixar a concentração de oxigénio no reactor num valor suficientemente elevado para garantir a ocorrência de condições aeróbias no reactor, pode admitir-se que não ocorrerá desnitrificação pelo que o processo correspondente pode ser eliminado.

A cinética dos diversos processos do modelo pode assim estabelecer-se de forma simplificada através das expressões indicadas no Quadro 6-9.

ASM1		ASM3	
Taxas de reacção generalizadas	Processos	Taxas de reacção generalizadas	Processos
$\rho_1 = k_1 S_S$	Crescimento aeróbio de Heterótrofos	$\rho_1 = k_1 X_S$	Hidrólise
$\rho_2 = 0$	Crescimento anóxico de heterótrofos	$\rho_2 = k_2 S_s$	Armazenamento aeróbio de CQO
$\rho_3 = k_3 S_{NH}$	Crescimento aeróbio de Autótrofos	$\rho_3 = 0$	Armazenamento anóxico de CQO
$\rho_4 = b_H X_{BH}$	Decaimento de Heterótrofos	$\rho_4 = k_4 X_{STO}$	Crescimento aeróbio
$\rho_5 = b_A X_{BA}$	Decaimento de Autótrofos	$\rho_5 = 0$	Crescimento anóxico
$\rho_6 = k_6 S_{ND}$	Amonificação de azoto orgânico solúvel	$\rho_6 = b_{H,O2} X_H$	Respiração endógena aeróbia
$\rho_7 = k_7 X_S$	Hidrólise de compostos orgânicos	$\rho_7 = 0$	Respiração endógena anóxica
$\rho_8 = k_7 X_{ND}$	Hidrólise de compostos orgânicos azotados	$\rho_8 = b_{STO,O2} X_{STO}$	Respiração aeróbia de X_{STO}
		$\rho_9 = 0$	Respiração anóxica de X_{STO}
		$\rho_{10} = k_{10} S_{NH}$	Nitrificação
		$\rho_{11} = b_{A,O2} X_A$	Respiração endógena aeróbia
		$\rho_{12} = 0$	Respiração endógena anóxica

Quadro 6-9 Expressões simplificadas de linearização das taxas de reacção generalizadas para o ASM1 e ASM3.

Com base na linearização anterior, a aplicação das equações de balanço mássico aos 13 componentes do modelo, para um único reactor de mistura completa, conduz a um sistema de equações lineares que se apresenta em forma matricial, para o ASM1, no Quadro 6-10 (para o ASM3, com as devidas adaptações, define-se um sistema de equações equivalente).

onde:

$\nu_{i,j}$ - coeficientes estequiométricos do modelo

D_h, D_X - taxas de diluição dos componentes solúveis e particulados, dadas pelo inverso dos tempos de retenção dos respectivos componentes no reactor:

$$D_h = \frac{Q}{V}; \qquad D_X = \frac{1}{IL}$$

Os restantes termos têm o significado definido anteriormente.

$$
\begin{bmatrix}
-D_h & & & & & & & & & & & & & & \\
 & \nu_{1,2}k_1 - D_h & & \nu_{7,2}k_7 & & & & & & & & & & & \\
 & & -D_X & & & & & & & & & & & & \\
 & & & \nu_{7,4}k_7 - D_X & \nu_{4,4}b_H & \nu_{5,4}b_A & & & & & & & & & \\
 & \nu_{1,5}k_1 & & & \nu_{4,5}b_H - D_X & & & & & & & & & & \\
 & & & & & \nu_{5,6}b_A - D_X & & & \nu_{3,6}k_3 & & & & & & \\
 & & & & \nu_{4,7}b_H & \nu_{5,7}b_A & -D_X & & & & & & & & \\
 & \nu_{1,8}k_1 & & & & & & (O_{2SAT} - O_2) & \nu_{3,8}k_3 & & & & & & \\
 & & & & & & & & -D_h \quad \nu_{3,9}k_3 & & & & & & \\
 & \nu_{1,10}k_1 & & & & & & & \nu_{3,10}k_3 - D_h & \nu_{6,10}k_6 & & & & & \\
 & & & & & & & & & \nu_{6,11}k_6 - D_h & \nu_{8,11}k_8 & & & & \\
 & & & & \nu_{4,12}b_H & \nu_{5,12}b_A & & & & & \nu_{8,12}k_8 - D_X & & & & \\
 & \nu_{1,13}k_1 & & & & & & & \nu_{3,13}k_3 & \nu_{6,13}k_6 & & -D_h & & &
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} S_I \\ S_S \\ X_I \\ X_S \\ X_{BH} \\ X_{BA} \\ X_P \\ K_{La} \\ S_{NO} \\ S_{NH} \\ S_{ND} \\ X_{ND} \\ S_{ALK} \end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix} -D_h S_{I0} \\ -D_h S_{s0} \\ -D_h X_{I0} \\ -D_h X_{S0} \\ -D_h X_{BH0} \\ -D_h X_{BA0} \\ -D_h X_{P0} \\ -D_h (O_{20} - O_2) \\ -D_h S_{NO0} \\ -D_h S_{NH0} \\ -D_h S_{ND0} \\ -D_h X_{ND0} \\ -D_h S_{ALK0} \end{bmatrix}
$$

Quadro 6-10 Equações de balanço mássico para taxas de reacção linearizadas e um único reactor de mistura completa (ASM1).

A solução deste sistema de equações é então utilizada para inicializar as concentrações dos componentes nos vários reactores do sistema.

Com esse objectivo, é executada uma rotina de resolução das equações diferenciais do modelo do sistema (6.17), para um único intervalo temporal de integração (Δt) e considerando que as concentrações dos componentes no instante inicial é constante em todos os reactores e igual à solução fornecida pelo sistema de equações lineares (6.16).

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{MCA_k + MCIR_k - MCEIR_k + MCAM_k - MCE_k + MCR_k}{V_K} + r_{C,k}$$

ou, para o componente oxigénio, caso o valor de K_{La} seja fixo : (6.17)

$$\frac{dS_{O,k}}{dt} = \frac{MSOA_k + MSOIR_k - MSOEIR_k + MSOAM_k - MSOE_k + MSOR_k}{V_K} + r_{SO,k} + K_{La,k}\left(O_{2SAT} - S_{O,k}\right)$$

Há apenas uma excepção, relativa à concentração de oxigénio nos diversos reactores, para a qual se adopta o seguinte critério:

- para os reactores anóxicos é atribuída uma concentração nula
- nos reactores aeróbios dotados de controlador de oxigénio, é atribuída uma concentração correspondente à definida no "set point" do controlador
- nos reactores aeróbios onde se considera um coeficiente de transferência de oxigénio fixa, é resolvida a equação (6.17)

Os resultados desta rotina de inicialização são finalmente utilizados como estimativas iniciais para a rotina de resolução do sistema de equações (6.14) que definirá o estado do sistema em regime permanente.

A eficiência dessa rotina de resolução do sistema de equações não lineares pode ainda ser melhorada se for fornecido o Jacobiano do sistema de equações. Caso este não seja fornecido, a rotina efectua o seu cálculo numericamente.

No entanto, dado que um número não desprezável de elementos do Jacobiano são nulos, o seu cálculo analítico permite reduzir o tempo de resolução do problema. Assim, com essa finalidade foi igualmente desenvolvida uma rotina de avaliação do Jacobiano do sistema de equações de balanço mássico em regime permanente (equações (6.14))

6.3.2.4 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO

As equações (6.17) são equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, não lineares, que podem ser integradas numericamente por diferentes métodos: método de Euler, Heun, Runge-Kutta, Adams-Bashforth, Adams-Moulton, etc. (Kreyszig 1999).

Da análise dos diferentes métodos disponíveis concluiu-se que o melhor compromisso entre rigor e tempo de cálculo corresponde à adopção da metodologia proposta por Henze *et al.* (1987a) que consiste na adopção do método de Euler com uma rotina de adaptação do passo temporal de integração, Δt.

A expressão recursiva de integração numérica no método de Euler é dada por:

$$C(t+\Delta t) = C(t) + \left(\frac{dC}{dt}\right)\Delta t \tag{6.18}$$

Neste método, o erro global de aproximação é da ordem de grandeza de Δt ($O(\Delta t)$) pelo que o rigor da integração numérica é bastante sensível a este parâmetro. Por esse motivo, Δt deve assumir o menor valor possível.

No entanto, a redução do valor de Δt tem como consequência um aumento do volume de cálculos necessários à integração das equações diferenciais, com o consequente aumento do tempo total de cálculo.

Um critério de fixação do limite superior de Δt resulta de as concentrações dos componentes não poderem tomar valores negativos. Para garantir essa condição e atendendo à expressão (6.18), Δt deve possuir um valor que, no caso de o termo (dC/dt) assumir um valor negativo, o termo $(dC/dt)\Delta t$ não ultrapasse em valor absoluto o termo *C(t)* i.e.:

$$\Delta t < -C(t)\left(\frac{dC}{dt}\right)^{-1} \tag{6.19}$$

Por outro lado, para o sistema genérico de *n* reactores de mistura completa representado na Figura 6–3, a equação de balanço mássico para o componente genérico *C* pode ser escrita sob a forma:

$$\frac{1}{C_k}\frac{dC_k}{dt} = \frac{MCA_k - MCE_k + P_k - K_k}{V_k C_k} \tag{6.20}$$

onde P_k e K_k são os termos de produção e consumo do componente *C* no reactor *k* e as restantes variáveis têm o significado definido anteriormente.

Combinando as 2 equações anteriores e desprezando os termos positivos na equação de balanço mássico (*MCA* e *P*) de modo a minimizar o limite superior de Δt, tem-se:

$$\Delta t < \frac{V_k C_k}{MCE + K_k} = \theta_{C,k} \tag{6.21}$$

onde $\theta_{C,k}$ representa o tempo médio de retenção do componente *C* no reactor *k*.

A importância da expressão anterior resulta de demonstrar que o limite máximo do passo temporal de integração é função da concentração do componente no reactor pelo que o algoritmo de integração pode ser optimizado se forem adoptados passos temporais de integração diferentes para os vários componentes.

Henze *et al.* (1987a) utilizaram a condição (6.21) para determinar os tempos de residência ($\theta_{C,k}$) para um sistema operando com valores típicos de carga orgânica afluente, parâmetros estequiométricos e cinéticos e considerando concentrações para os vários componentes que colocam os termos de Monod na zona correspondente à cinética de 1ª ordem. Essa análise revelou que o $\theta_{C,k}$ é da ordem de 10 minutos para os componentes particulados , da ordem de 1 minuto para os componentes $(S_S, S_{ND}, S_{NH}, S_{ALK})$ e da ordem de 1 segundo para o componente S_O.

Esta diferença significativa do tempo médio de retenção (da ordem de 10^3) permite confirmar que o algoritmo de integração pode ser significativamente melhorado se forem adoptados passos temporais de integração diferenciados.

Assim, o algoritmo de integração implementado utiliza 3 passos temporais de integração distintos: 1 para os componentes particulados, outro para os componentes solúveis e outro para o oxigénio dissolvido (Figura 6–16).

Para cada um destes grupos de componentes o valor do passo de integração a adoptar é determinado com base na equação (6.19). O termo $C(t)(dC/dt)^{-1}$ é avaliado para a totalidade dos componentes do grupo e dos reactores do sistema, permitindo estabelecer o limite superior para o passo temporal de integração relativo a esse grupo.

Regra geral é suficiente fixar o passo de integração em 5% a 20% do limite superior, em cada um dos grupos de componentes, para eliminar a possibilidade de ocorrência de instabilidades numéricas e garantir um nível de precisão adequado.

Esta metodologia permite pois efectuar a integração numérica das equações do modelo, mantendo o passo temporal de integração próximo do seu limite superior, minimizando os tempos de cálculo e garantindo um nível de precisão adequado.

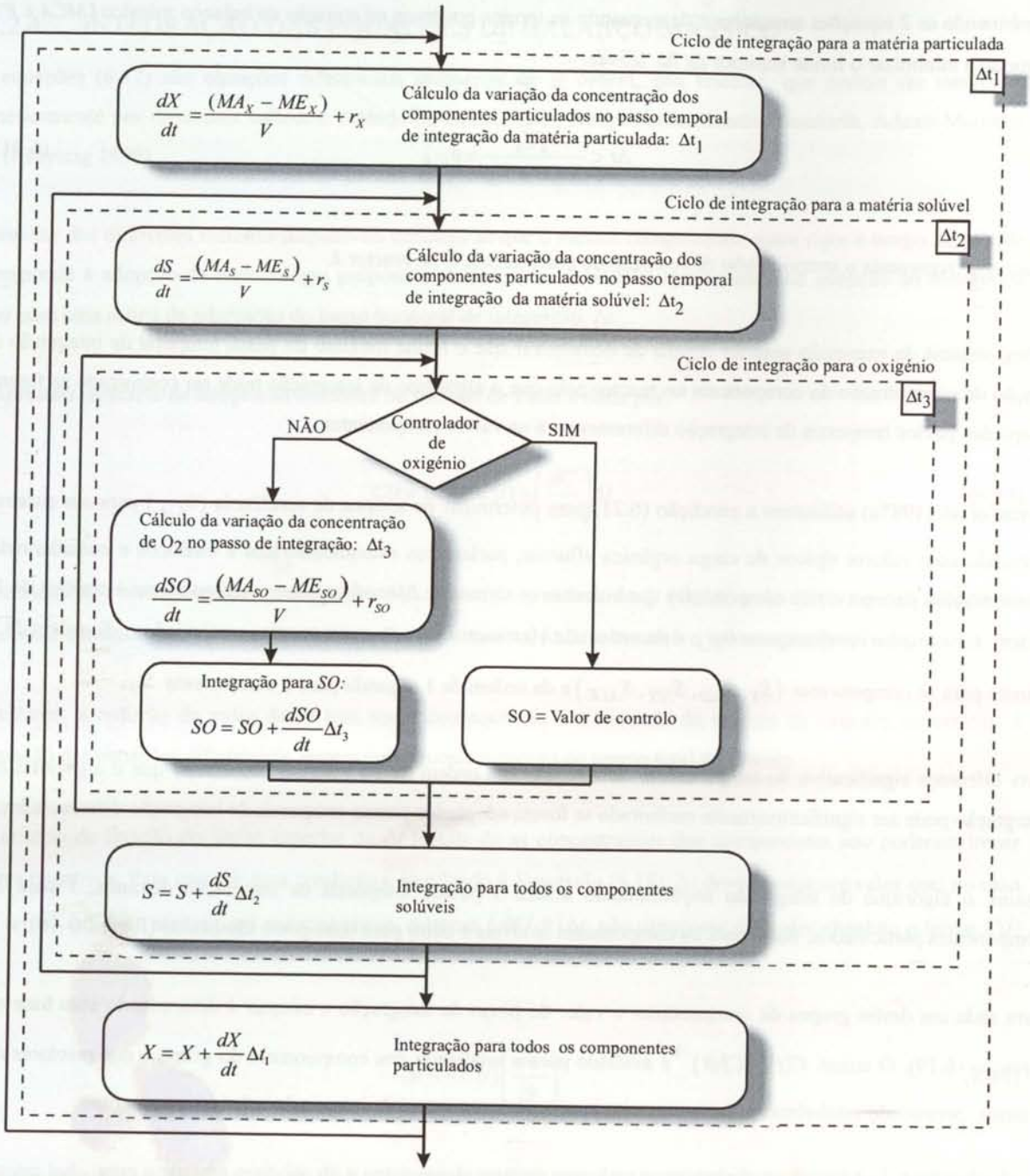


Figura 6–16 Fluxograma do processo de integração numérica das equações de balanço mássico.

6.3.2.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Após a conclusão da simulação, os algoritmos apresentam os resultados sob a forma gráfica, indicando a evolução temporal das concentrações dos diversos componentes nos diversos reactores do sistema.

Nas Figura 6–18 a Figura 6–21 apresenta-se um exemplo das saídas obtidas para o sistema do tipo Ludzack-Ettinger Modificado indicado na Figura 6–17. Dada a diferença de ordem de grandeza entre os componentes particulados e solúveis, os resultados são apresentados em diagramas separados, de modo a permitir uma boa leitura dos valores. Pelas mesmas razões, os componentes particulados são apresentados em 2 eixos distintos.

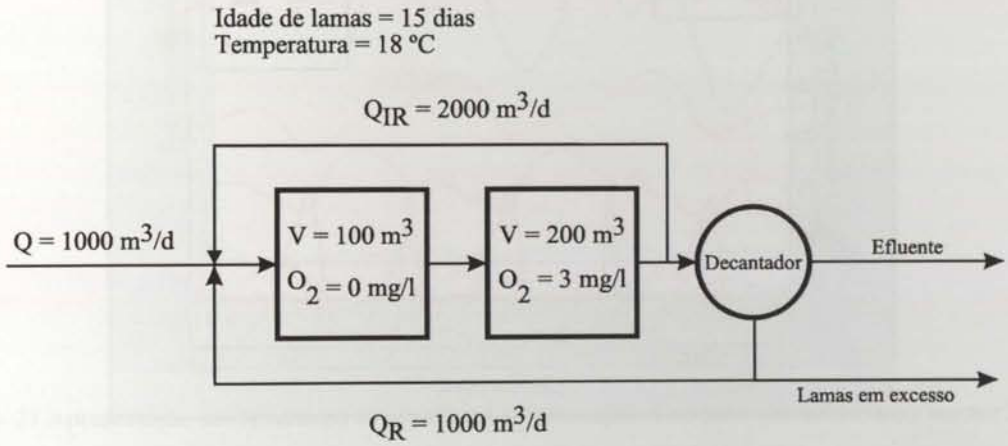


Figura 6–17 Sistema tipo MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.

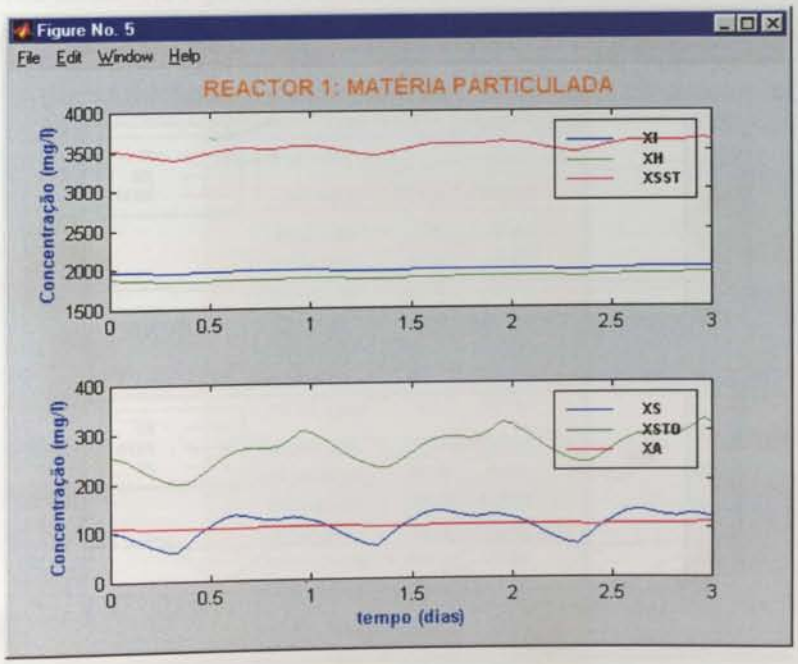


Figura 6–18 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 1 de um sistema tipo MLE.

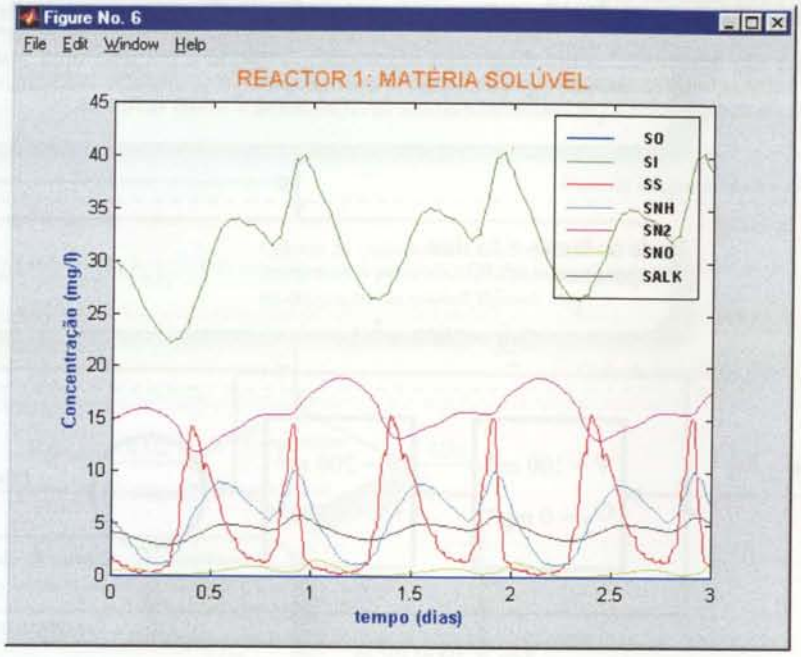


Figura 6–19 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 1 de um sistema tipo MLE.

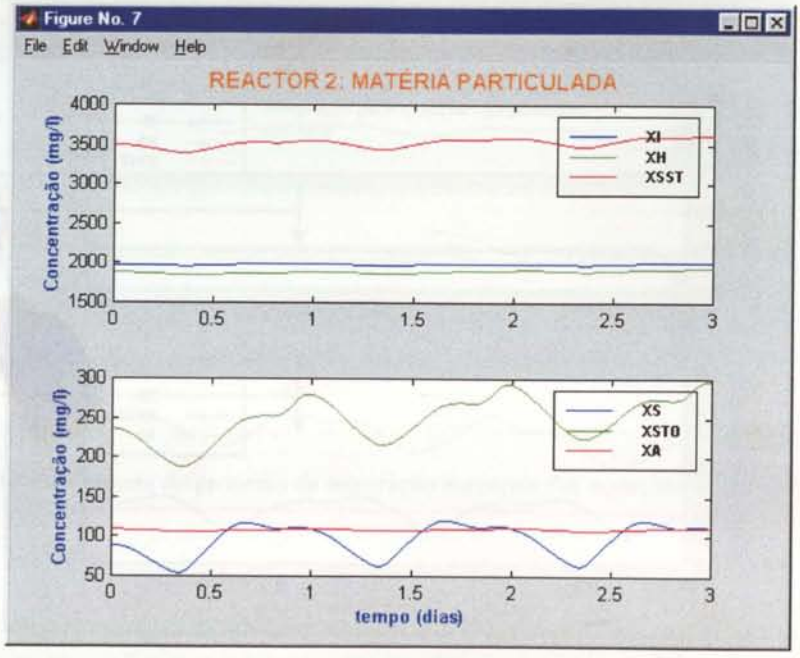


Figura 6–20 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 2 de um sistema tipo MLE.

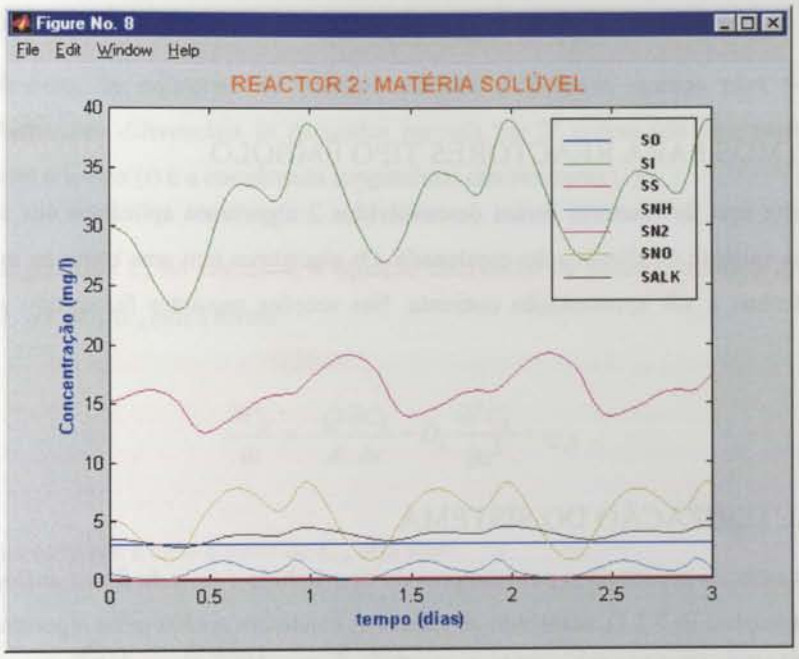


Figura 6–21 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 2 de um sistema tipo MLE.

Caso se tenha efectuado a avaliação da solução em regime permanente, esses resultados são igualmente apresentados sob a forma tabular. Na Figura 6–22 apresenta-se um exemplo de uma saída correspondente à solução em regime permanente para o sistema MLE anterior.



Componentes	Reactor 1	Reactor 2
SO (mgO2/l)	0.00	3.00
SI (mgCOQ/l)	30.00	30.00
SS (mgCOQ/l)	2.26	0.07
SNH (mgN/l)	5.33	0.59
SN2 (mgN/l)	14.86	15.22
SNO (mgN/l)	0.41	5.14
SALK (mole/l)	4.21	3.53
XI (mgCOQ/l)	1975.92	1979.20
XS (mgCOQ/l)	100.41	88.69
XH (mgCOQ/l)	1877.39	1878.58
XSTO (mgCOQ/l)	253.71	236.39
XA (mgCOQ/l)	108.09	108.69
XSST (mgSST/l)	3507.90	3492.80
Consumo O2 (Kg/d)	0.00	205.44

Figura 6–22 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Saída relativa à solução em regime permanente.

6.3.3 ALGORITMOS PARA REACTORES TIPO ÊMBOLO

Para a simulação deste tipo de reactores foram desenvolvidos 2 algoritmos aplicáveis aos sistemas tipo êmbolo convencionais e à sua variante de alimentação escalonada. Os algoritmos têm uma estrutura muito semelhante pelo que se optou por efectuar a sua apresentação conjunta. Nas secções seguintes faz-se uma caracterização destes algoritmos.

6.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

A caracterização dos sistemas constituídos por reactores do tipo êmbolo é feita de forma análoga à definida para os reactores de mistura completa (6.3.2.1), mantendo-se válidas as condições aceites pelos algoritmos de simulação:

- O caudal afluente pode ser repartido de qualquer forma pelos n reactores do sistema. A cada reactor (i) afluirá um caudal $Q\alpha_i$ onde Q representa o caudal total afluente e α_i a parcela de caudal que aflui ao reactor i ($0 \leq \alpha_i \leq 1$);
- Pode existir uma recirculação interna (de nitratos) entre quaisquer 2 reactores. Contudo, cada reactor só poderá possuir uma saída e/ou uma entrada de recirculação interna;
- A recirculação de lamas pode ser efectuada para qualquer reactor.

As únicas alterações residem na introdução de 1 nova característica do sistema: a secção transversal de escoamento em cada reactor. Para o algoritmo aplicável aos sistemas de alimentação escalonada é igualmente fornecida a extensão da zona de alimentação.

Em todos os outros aspectos, o bloco de caracterização do sistema nos algoritmos de simulação para reactores tipo êmbolo é idêntico ao desenvolvido para os algoritmos dos reactores tipo mistura completa.

6.3.3.2 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Este bloco dos algoritmos é em tudo idêntico ao definido para os reactores de mistura completa (6.3.2.2).

6.3.3.3 CONDIÇÕES INICIAIS

Nos sistema tipo êmbolo, as equações de balanço mássico definem-se apenas para volumes de controlo infinitesimais e são equações diferenciais às derivadas parciais, de 2ª ordem (do tipo parabólico), tendo como variáveis independentes o tempo (t) e a coordenada longitudinal dos reactores (x).

Para um componente genérico C, no reactor k, a equação diferencial de balanço mássico aplicada ao volume de controle infinitesimal, $dV = Adx$, tem a forma:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\frac{Q}{A}\frac{\partial C_k}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + r_{C,k} \tag{6.22}$$

ou, para o componente oxigénio e caso o valor de K_{La} seja fixo:

$$\frac{\partial S_{O,k}}{\partial t} = -\frac{Q}{A}\frac{\partial S_{O,k}}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 S_{O,k}}{\partial x^2} + r_{SO,k} + K_{La,k}\left(O_{2SAT} - S_{O,k}\right) \tag{6.23}$$

Para os sistemas de alimentação escalonada, com um padrão de alimentação uniforme ($S_{d,k}$), as equações de balanço mássico assumem a forma:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{S_{d,k}}{A} - \frac{\partial (UC_k)}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + r_{C,k} \tag{6.24}$$

$$\frac{\partial S_{O,k}}{\partial t} = \frac{S_{d,k}}{A} - \frac{\partial (US_{O,k})}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 S_{O,k}}{\partial x^2} + r_{SO,k} + K_{La,k}\left(O_{2SAT} - S_{O,k}\right) \tag{6.25}$$

Assim, nos reactores êmbolo, as equações de balanço mássico aplicam-se a volumes de controle infinitesimais pelo que a sua integração exige a definição de condições iniciais e de fronteira.

Para o estabelecimento das condições iniciais os algoritmos aceitam 2 hipóteses:

- As condições iniciais são definidas pelo utilizador
- As condições iniciais são dadas pela aproximação à solução em regime permanente, obtida de forma idêntica à definida para os reactores de mistura completa (6.3.2.3).

Na 1ª situação o utilizador define a concentração de cada um dos componentes, em cada 1 dos reactores e em cada ponto da grelha de discretização espacial adoptada no procedimento de diferenças finitas utilizado para integrar as equações de balanço mássico.

Na 2ª hipótese o algoritmo começa por calcular uma aproximação à solução em regime permanente, através da resolução de um sistema de equações lineares obtido por linearização dos termos das taxas de reacção das equações de balanço mássico ($r_{C,k}$), considerando que o sistema é constituído por 1 único reactor de mistura completa (procedimento idêntico ao definido em 6.3.2.3). A solução deste sistema de equações é então utilizada para inicializar as concentrações dos componentes nos vários reactores do sistema.

O procedimento de inicialização consiste em executar uma rotina de integração das equações diferenciais do modelo do sistema (equações (6.22) ou (6.24)), para um único intervalo temporal de integração (Δt) e considerando que as concentrações dos componentes no instante inicial é constante em todos os reactores e igual à solução fornecida pelo sistema de equações lineares.

A integração é feita por um método explícito de diferenças finitas adoptando diferenças avançadas no tempo e avançadas no espaço para o termo de 1ª ordem e diferenças centradas para o termo de 2ª ordem. Assim, a resolução da equação algébrica de diferenças finitas inicia-se na secção imediatamente a seguir à extremidade de montante do reactor, e vai-se estendendo para jusante, calculando as concentrações dos diferentes componentes com base nos valores verificados no instante anterior (Figura 6–23). Nas fronteiras do sistema, a concentração é estabelecida pelas condições de fronteira que, nos reactores tipo êmbolo, recebem vulgarmente a designação de *condições de Danckwerts* (Danckwerts 1953).

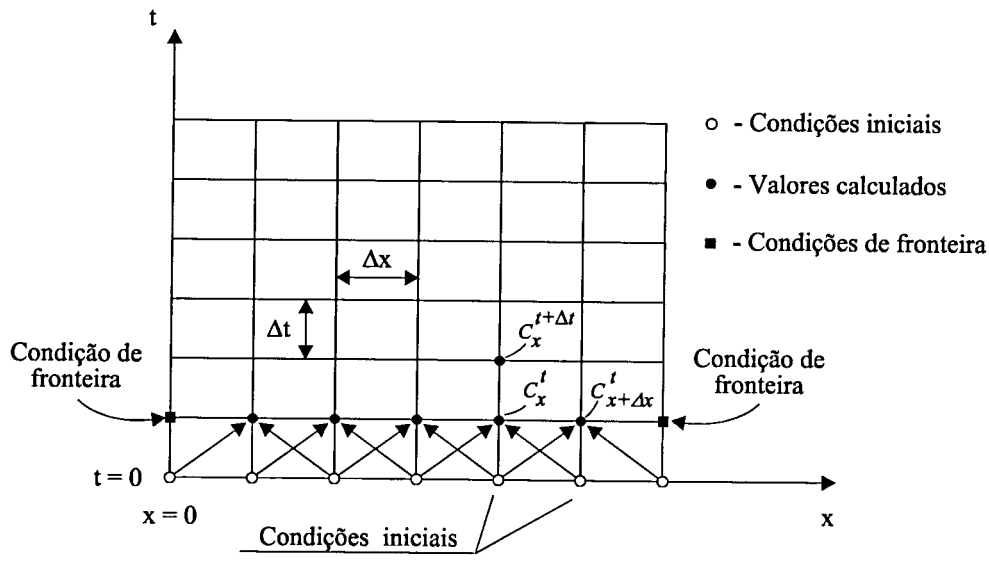


Figura 6–23 Discretização do domínio de integração nos reactores êmbolo.

Para a extremidade de montante a condição de Danckwerts obtém-se estabelecendo a equação de balanço mássico à entrada do reactor. Para um componente genérico *C* tem-se:

$$Q \cdot C_{in} = Q \cdot C(0) - D_L \cdot A \frac{dC(0)}{dx} \tag{6.26}$$

onde C_{in} e $C(0)$ representam a concentração do componente C no afluente e na secção de entrada do reactor. Aproximando a derivada espacial do componente C por um termo de diferenças avançadas e resolvendo a equação anterior em ordem a $C(0)$ obtém-se:

$$C(0) = \frac{1}{\left[1 + \frac{D_L}{U \cdot \Delta x}\right]} \left[C_{in} + \frac{D_L}{U \cdot \Delta x} C(0 + \Delta x) \right] \tag{6.27}$$

Para a definição da condição de fronteira de montante é assim necessário conhecer os termos C_{in} e $C(0+\Delta x)$ (os restantes termos da equação são conhecidos).

O esquema de diferenças finitas para a integração das equações de balanço mássico utiliza diferenças avançadas no tempo pelo que, em cada instante t, o termo $C(0+\Delta x)$ pode ser avaliado apenas com base na informação no instante anterior.

Para a determinação de C_{in} é necessário estabelecer equações de balanço mássico à entrada de cada reactor. Para a configuração genérica aceite pelo algoritmo e representada na Figura 6–3, a cada reactor podem afluir 4 caudais distintos (Figura 6–24):

- Caudal de águas residuais brutas: $Q\alpha_k$
- Caudal afluente do reactor de montante: QTE_{k-1}
- Caudal de recirculação interna: $Q_{IR,l}$
- Caudal de recirculação de lamas: Q_R

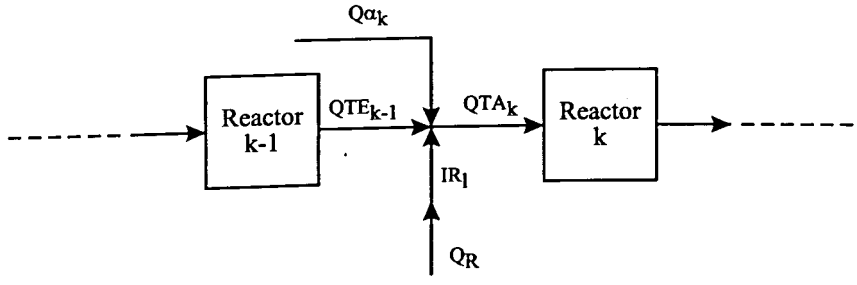


Figura 6–24 Esquema genérico dos caudais afluentes a um reactor.

Deste modo e em termos genéricos, a equação de balanço mássico que permite determinar a concentração do componente C no afluente ao reactor k assume a forma:

$$C_{in,k} = \frac{QC_0\alpha_k + Q_R C_R + Q_{IR,l} C_{l,L} + QTE_{k-1} C_{k-1,L}}{Q\alpha_k + Q_R + Q_{IR,l} + QTE_{k-1}} = \frac{QC_0\alpha_k + Q_R C_R + Q_{IR,l} C_{l,L} + QTE_{k-1} C_{k-1,L}}{QTA_k} \quad (6.28)$$

onde:

- QTA_k . Caudal total afluente ao reactor k;
- C_R . Concentração do componente C na recirculação de lamas;
- $C_{l,L}$. Concentração do componente C na extremidade de jusante do reactor l onde tem origem a recirculação interna;
- $C_{k-1,L}$. Concentração do componente C na extremidade de jusante do reactor de montante.

e os restantes termos da equação mantêm o significado definido em 6.3.2.3.

O termo $Q_R C_R$ corresponde à massa de componente C afluente na recirculação de lamas. Para os componentes particulados este termo é função da idade de lamas e é calculado de forma semelhante à definida para os reactores de mistura completa. No entanto, dado que a concentração de matéria particulada varia ao longo do reactor, a avaliação da massa total de matéria particulada em cada reactor tem de ser feita por integração da massa total verificada em cada elemento infinitesimal:

$$\text{Massa total de } C \text{ no reactor } k = \int_0^L A_k \cdot CT_k(x) \cdot dx \; ; \; \sum_{i=2}^{np} A_k \cdot \Delta x \cdot \frac{CT_{k,i-1} + CT_{k,i}}{2} \quad (6.29)$$

logo

$$Q_R C_R = (Q + Q_R) C_{n,L} - \left(\frac{\sum_{k=1}^{n} \sum_{i=2}^{np} A_k \Delta x_k \left(\frac{CT_{k,i} + CT_{k,i-1}}{2} \right)}{IL} \right) \cdot \left(\frac{C_{n,L}}{CT_{n,L}} \right) \quad (6.30)$$

onde

- $C_{n,L}$. Concentração do componente C na extremidade de jusante do último reactor do sistema;
- A_k . Secção transversal de escoamento no reactor k;
- Δx_k . Espaçamento da malha de diferenças finitas;

- $CT_{k,i}$. Concentração total de matéria particulada no ponto i da malha de diferenças finitas do reactor k;
- $CT_{n,L}$. Concentração total de matéria particulada na extremidade de jusante do último reactor do sistema;
- np. Número de pontos na coordenada x da grelha de diferenças finitas.

Para os componentes solúveis o termo $Q_R C_R$ resume-se a:

$$Q_R C_R = Q_R C_{n,L} \tag{6.31}$$

Naturalmente alguns dos termos da equação anterior assumem valores nulos em vários reactores do sistema. No entanto, a adopção da expressão anterior permite automatizar o procedimento de cálculo de C_{in}, independentemente da configuração do sistema.

Para a extremidade de jusante, a condição de fronteira de Danckwerts estabelece que a difusão de massa através da fronteira é nula i.e., o gradiente de concentrações na extremidade de jusante do reactor deve ser nulo:

$$\left.\frac{dC_k}{dx}\right|_{x=L} = 0 \tag{6.32}$$

Para o tratamento desta condição de fronteira, a metodologia que conduz a um erro de aproximação mínimo consiste em discretizar esta derivada com um termo de diferenças finitas centradas na fronteira de jusante (Fletcher 1991) (Figura 6–25):

$$\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=L} ; \quad \frac{C_{L+\Delta x} - C_{L-\Delta x}}{2\Delta x} = 0 \qquad \text{ou} \qquad C_{L+\Delta x} = C_{L-\Delta x} \tag{6.33}$$

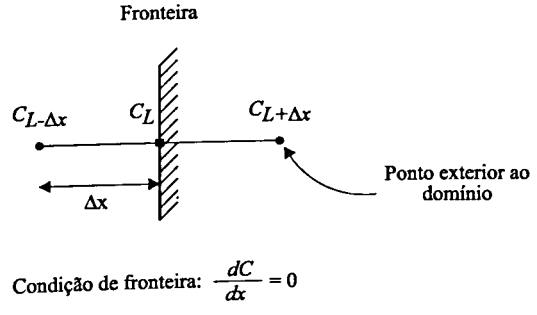


Figura 6–25 Grelha de integração para a condição de fronteira na extremidade de jusante de um reactor êmbolo.

Esta equação[2] implica estender o domínio de discretização além do domínio real. No entanto, o valor exterior ao domínio ($C_{L+\Delta x}$) é equacionado em função de um valor interior e pode ser substituído no termo de diferenças finitas de 2ª ordem para obter uma melhor aproximação à derivada correspondente:

$$\left.\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right|_{x=L} ; \frac{C_{L+\Delta x} - 2C_L + C_{L-\Delta x}}{\Delta x^2} = \frac{2C_{L-\Delta x} - 2C_L}{\Delta x^2} \tag{6.34}$$

Assim, na fronteira de jusante dos reactores, o termo relativo à diferenças finita de 2ª ordem, sofre a correcção anterior.

Conforme referido, as equações de balanço mássico são integradas com base num esquema de diferenças avançadas no tempo e espaço para os termos de 1ª ordem e centradas para o termo de 2ª ordem. Desse modo, as equações algébricas de diferenças finitas utilizadas para aproximar as equações diferenciais (6.22) e (6.24) assumem a forma[3] (devendo adicionar-se o termo $K_{La}\left(O_{2SAT} - S_O\right)$ para os reactores onde se fixa o valor de K_{La}):

$$\frac{C_x^{t+\Delta t} - C_x^t}{\Delta t} = -\frac{Q}{A}\frac{C_{x+\Delta x}^t - C_x^t}{\Delta x} + D_L \frac{C_{x+\Delta x}^t - 2C_x^t + C_{x-\Delta x}^t}{\Delta x^2} + r_C \tag{6.35}$$

e para os sistemas de alimentação escalonada:

$$\frac{C_x^{t+\Delta t} - C_x^t}{\Delta t} = \frac{S_{d,k}}{A} - \frac{U_{x+\Delta x}^t \cdot C_{x+\Delta x}^t - U_x^t \cdot C_x^t}{\Delta x} + D_L \frac{C_{x+\Delta x}^t - 2C_x^t + C_{x-\Delta x}^t}{\Delta x^2} + r_C \tag{6.36}$$

Com base na estimativa inicial do estado do sistema, obtida por resolução do sistema de equações lineares (instante $0-\Delta t$), a resolução sucessiva das equações anteriores ao longo da coordenada x, permite inicializar o sistema i.e. definir uma estimativa para as condições iniciais nos diversos reactores do sistema no instante t = 0. Este é o procedimento adoptado por defeito para a inicialização do processo de integração das equações diferenciais do modelo matemático do sistema.

---

[2] Eliminou-se o sub-índice k para maior clareza da expressão

[3] Eliminando o sub-índice k para maior clareza da expressão

6.3.3.4 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO

Neste bloco do algoritmo é feita a integração das equações do modelo, ao longo do período de simulação, permitindo obter a resposta do sistema para o conjunto de solicitações externas considerado.

O procedimento de integração é em tudo idêntico ao definido para a inicialização do processo. A única diferença reside no facto de, nesta fase, os caudais afluentes poderem ser variáveis no tempo, de acordo com um padrão definido num diagrama adimensional da variação do caudal afluente em relação ao seu valor médio (à semelhança do efectuado nos algoritmos para reactores de mistura completa).

6.3.3.5 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Concluída a fase de simulação, o algoritmo apresenta os resultados sob a forma gráfica. Nas Figura 6–27 a Figura 6–30 apresentam-se os resultados em regime permanente para o sistema tipo MLE indicado na Figura 6–26, adoptando como modelo o ASM1. A solução em regime permanente obteve-se considerando o caudal e as cargas orgânicas afluentes constantes e prolongando a simulação por um período de tempo suficientemente longo (15 dias).

Como se pode observar, a variação de concentração de matéria particulada ao longo dos reactores é bastante reduzida (à excepção de X_S) o que fica a dever-se ao facto de a idade de lamas ser bastante superior ao tempo de retenção hidráulico. Relativamente ao componente X_S verifica-se um ligeiro aumento da concentração ao longo reactor anóxico resultante da reduzida taxa de hidrólise em ambiente anóxico. Pelo contrário, no reactor aeróbio, o aumento da taxa de hidrólise conduz à diminuição da concentração de X_S ao longo do reactor.

Para os componentes solúveis verifica-se no 1° reactor uma redução acentuada da concentração de S_S e de forma menos acentuada dos componentes S_{NO} (desnitrificação) e S_{ND} (amonificação). Para os componentes S_{NH} e S_{ALK} verifica-se um ligeiro crescimento resultante dos processos de amonificação e desnitrificação, respectivamente.

No 2° reactor observa-se fundamentalmente uma redução do azoto amoniacal e crescimento dos nitratos resultantes do processo de nitrificação.

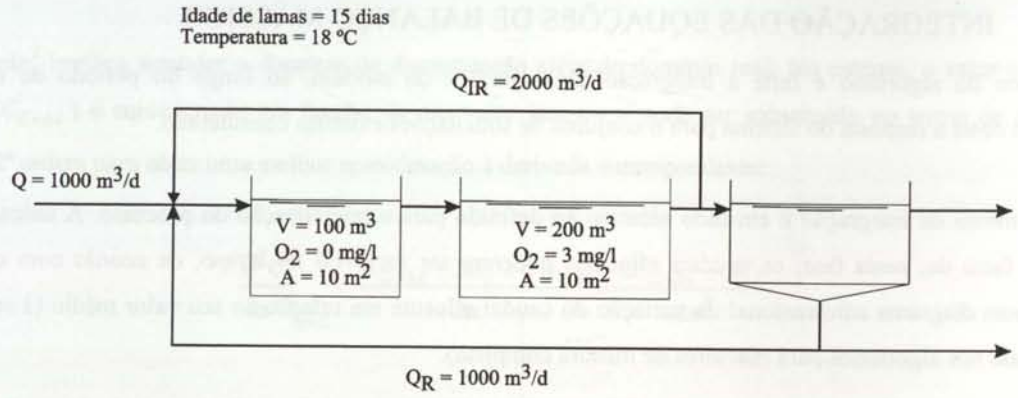


Figura 6–26 Sistema tipo MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.

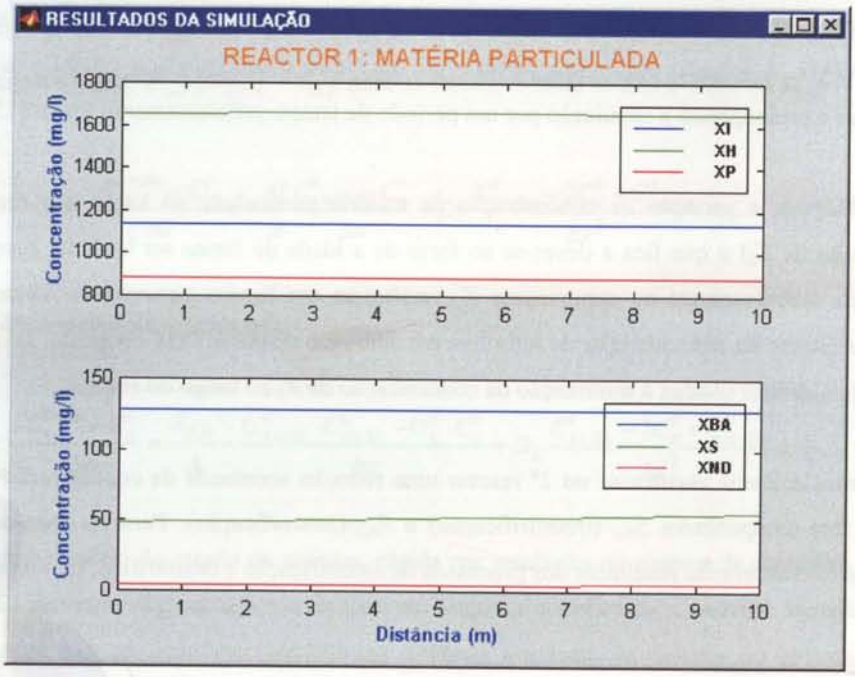


Figura 6–27 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE.

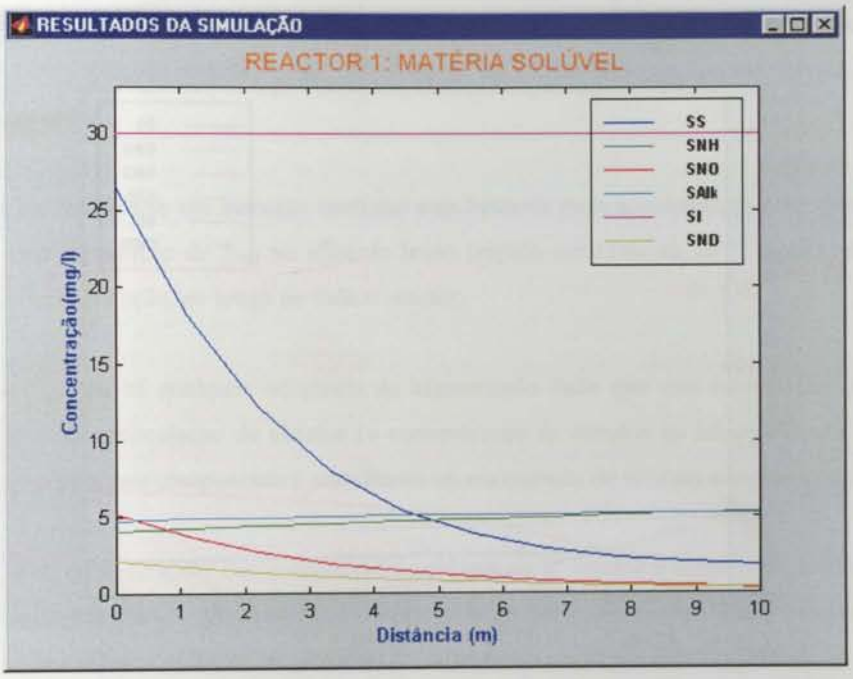


Figura 6–28 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria Solúvel no reactor 1 do sistema MLE.

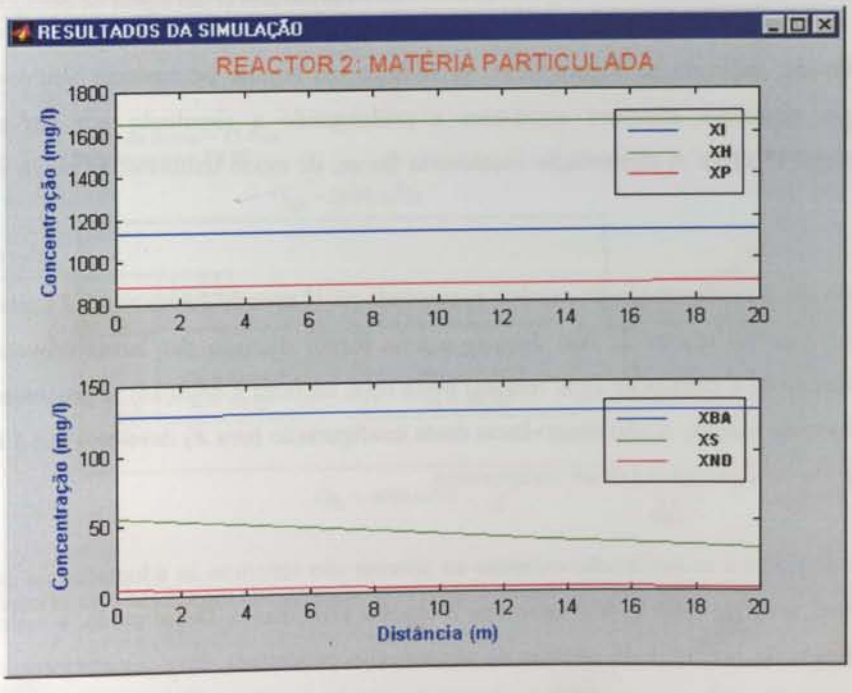


Figura 6–29 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE.

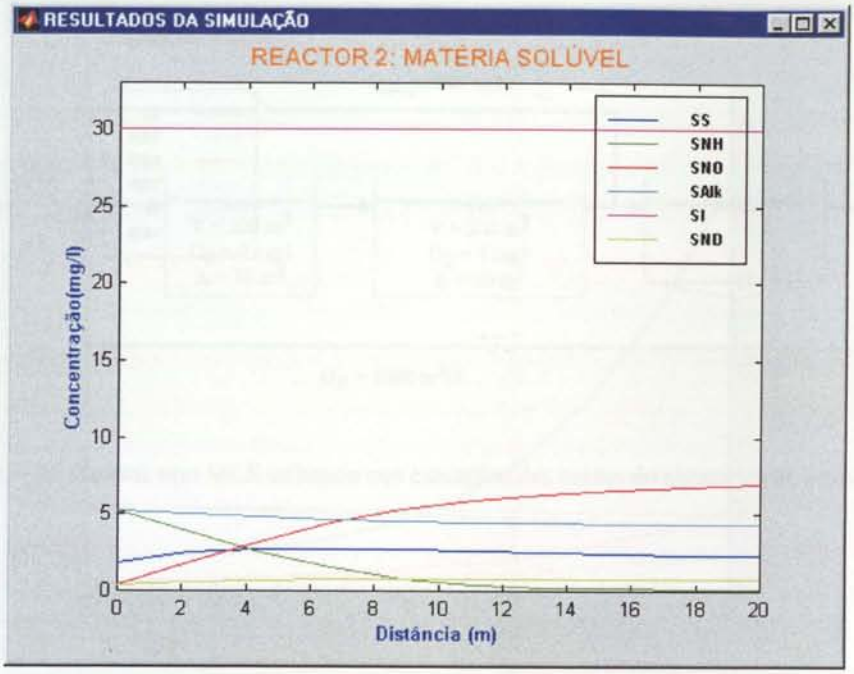


Figura 6–30 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE.

Nas Figura 6–32 a Figura 6–35 apresentam-se os resultados em regime permanente para o sistema tipo MLE com alimentação escalonada, indicado na Figura 6–31. A solução em regime permanente obteve-se considerando o caudal e as cargas orgânicas afluentes constantes e prolongando a simulação por um período de tempo suficientemente longo (15 dias). A alimentação escalonada faz-se, de modo uniforme, ao longo da primeira metade do reactor.

Como se pode observar, a concentração de matéria particulada na 1ª metade do reactor 1 é superior à verificada na 2ª metade e à verificada no reactor 2. Isso deve-se a uma menor diluição das lamas provenientes da linha de recirculação, em virtude de a entrada de água residual bruta (que irá fazer a diluição) se processar de forma gradual ao longo da 1ª metade do reactor. A não observância desta configuração para X_S deve-se a que a água residual bruta contém uma concentração significativa deste componente.

Dado que a idade de lamas e as solicitação externas ao sistema são idênticas às adoptadas no exemplo do sistema êmbolo convencional, a massa total de biomassa nos 2 casos é semelhante. Desse modo, a maior concentração de biomassa na 1ª metade do reactor 1 do sistema de alimentação escalonada deve ser compensada por uma menor concentração nas restantes zonas. Isso pode ser observado nas Figura 6–27 e Figura 6–32 onde ser verifica uma menor concentração de matéria particulada nas zonas sem alimentação, comparativamente com o sistema êmbolo convencional.

Para os componentes solúveis no 1° reactor, verifica-se um crescimento de S_S na zona de alimentação seguida de uma queda dessa concentração, resultante da interrupção da alimentação e da continuada utilização desse componente como substrato.

Para o componente S_{NH} verifica-se um aumento contínuo mas bastante mais acentuado na zona de alimentação. Esse perfil é explicado pela introdução de S_{NH} no afluente bruto (rápido crescimento na 1ª metade do reactor) e pela produção de S_{NH} por amonificação, ao longo de todo o reactor.

Para o componente S_{NO} não há qualquer influência da alimentação dado que este componente aflui ao reactor 1 exclusivamente através da recirculação de nitratos (a concentração de nitratos no afluente bruto é nula). Assim, o perfil de concentrações para este componente é semelhante ao encontrado no sistema convencional.

A evolução do perfil de concentrações dos componentes solúveis no 2° reactor é semelhante à observada no sistema convencional dado que o modo de alimentação é idêntico. Assim, observa-se fundamentalmente um aumento da concentração dos nitratos e redução do azoto amoniacal resultantes do processo de nitrificação.

Nos exemplos apresentados a concentração de oxigénio nos 2 reactores era fixa. Todavia, o algoritmo permite considerar fixo o valor do coeficiente de transferência de oxigénio (K_{La}) e fornece o correspondente perfil de concentração de oxigénio ao longo do(s) reactor(es).

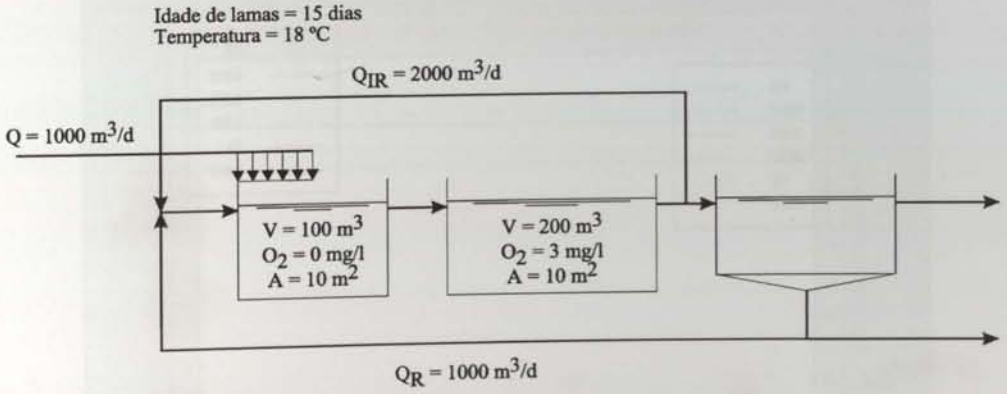


Figura 6–31 Sistema tipo MLE com alimentação escalonada usado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.

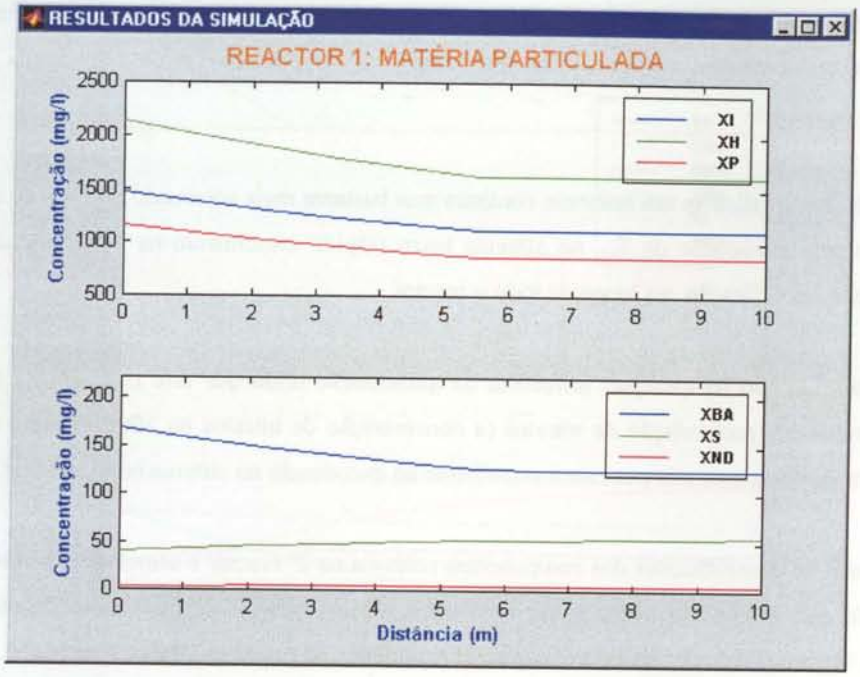


Figura 6–32 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE com alimentação escalonada.

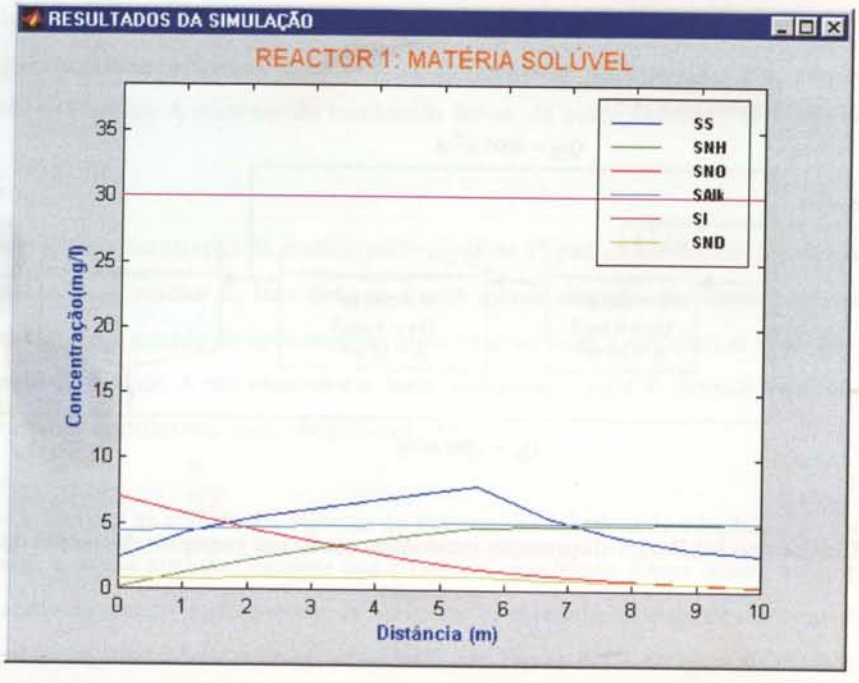


Figura 6–33 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 do sistema MLE com alimentação escalonada.

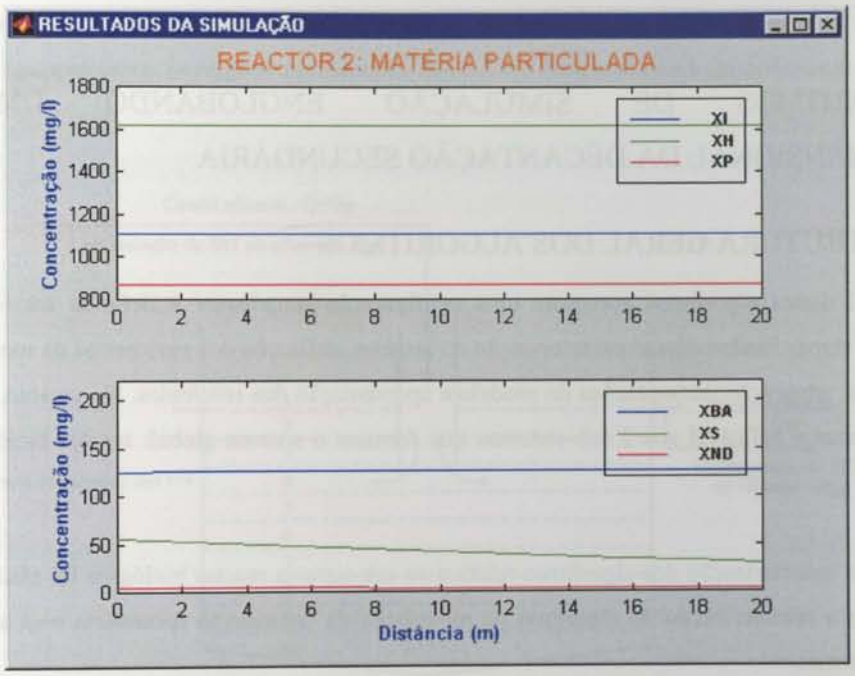


Figura 6–34 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE com alimentação escalonada.

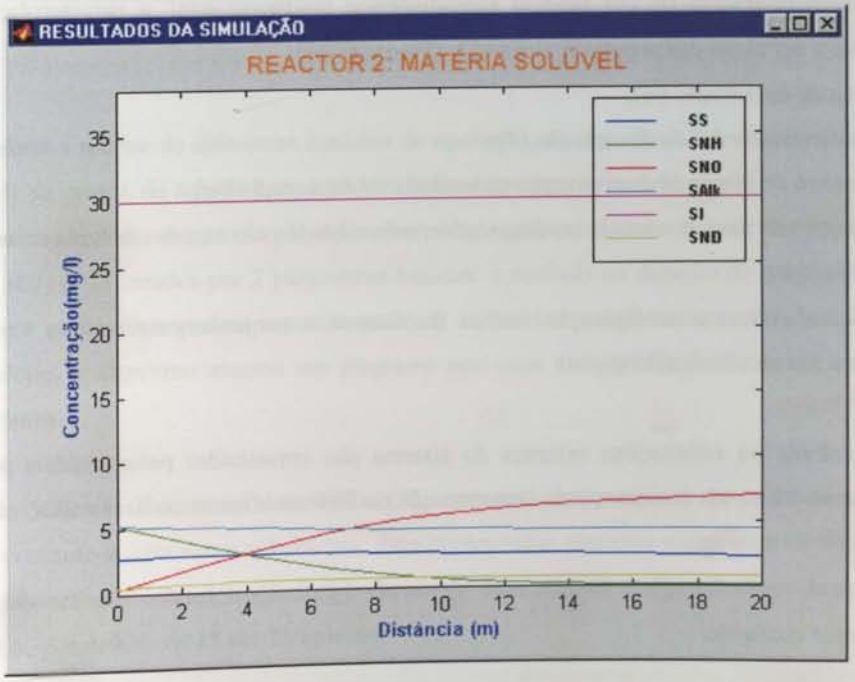


Figura 6–35 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE com alimentação escalonada.

6.3.4 ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO ENGLOBANDO UM MODELO UNIDIMENSIONAL DA DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA

6.3.4.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS

A estrutura geral destes algoritmos apresenta uma configuração semelhante à definida em 6.3.1 (Figura 6–2), constituída por 5 etapas fundamentais: caracterização do sistema, definição dos parâmetros do modelo, definição das condições iniciais, integração das equações do modelo e apresentação dos resultados. No entanto, nestes algoritmos, cada uma das etapas é aplicável aos 2 sub-sistemas que formam o sistema global: reactor biológico e decantação secundária.

Assim, dado que a caracterização dos algoritmos relativa ao sub-sistema reactor biológico foi efectuada em 6.3.2, irá abordar-se apenas a caracterização do algoritmo de modelação da decantação secundária e os aspectos de ligação entre os 2 sub-sistemas.

6.3.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

Para efeito de desenvolvimento de um modelo hidrodinâmico unidimensional, a caracterização da unidade de decantação envolve a definição dos seguintes elementos (Figura 6–36):

- A área de decantação (A);
- A profundidade útil de decantação (h);
- O número de faixas de discretização da unidade de decantação (nf);
- A posição da faixa de entrada no decantador, referenciada pelo número de faixa correspondente (nen).

Estes elementos caracterizam a configuração interna do sistema e conjuntamente com as variáveis de entrada, permitem efectuar a sua caracterização global.

As variáveis de entrada ou solicitações externas do sistema são constituídas pelos caudais de águas residuais, recirculação de lamas, lamas em excesso e pela concentração de SST no afluente ao decantador.

Os caudais de águas residuais (Q) e recirculação de lamas (Q_R) são definidos na fase de caracterização do subsistema do reactor biológico.

O caudal de lamas em excesso (*QW*) pode ser definido pelo utilizador ou calculado em função da idade de lamas do sistema. Por defeito o algoritmo adopta o caudal de lamas em excesso correspondente à idade de lamas do sistema, para a situação de funcionamento em regime permanente. Em 6.3.4.4 concretiza-se o procedimento adoptado.

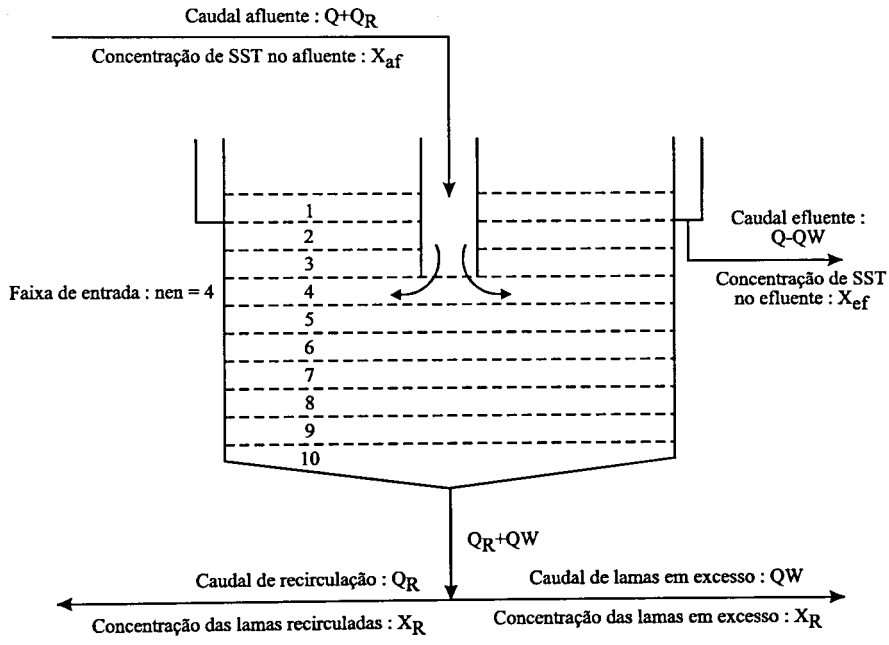


Figura 6–36 Representação da unidade de decantação secundária no modelo hidrodinâmico unidimensional.

De modo a possibilitar a análise de diferentes cenários de operação, os algoritmos admitem que todos estes caudais podem ser variáveis no tempo, de acordo com o padrão definido no respectivo diagrama de variação. À semelhança do definido anteriormente, estes diagramas são adimensionais, representando a variação dos caudais em relação ao seu valor médio e são caracterizados por 2 parâmetros básicos: o *período* ou duração do diagrama e a *discretização temporal*. Ambos os parâmetros podem assumir qualquer valor, independentemente da duração do período de simulação. Por defeito, o algoritmo assume um diagrama tipo com um período de 24 horas e uma discretização temporal de 15 minutos.

A concentração de SST no afluente ao decantador (X_{af}) constitui uma variável de saída do subsistema reactor biológico e a sua avaliação é feita nesse subsistema. Este componente constitui assim uma variável de ligação entre os 2 subsistemas. O seu valor é actualizado de acordo com a discretização temporal adoptada para o diagrama de caudais afluentes i.e., por defeito de 15 em 15 minutos.

As variáveis de saída do sistema de decantação resumem-se à concentração de SST na linha de extracção de lamas e no efluente final. A 1ª constitui, por sua vez, uma variável de entrada no reactor biológico sendo outra variável de ligação entre os 2 sistemas.

Finalmente, o estado do sistema de decantação secundária é definido, em cada instante, pela concentração de SST em cada uma das faixas de discretização do decantador i.e., pelo perfil de concentrações no decantador.

6.3.4.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS

A definição dos parâmetros do modelo do reactor biológico faz-se de acordo com o exposto em 6.3.2.2.

Os parâmetros do modelo da decantação secundária dizem respeito, quase exclusivamente, à expressão adoptada para a determinação da velocidade de sedimentação (V_S). Para a sua avaliação o algoritmo adopta a expressão proposta por Takács (1991):

$$V_S = V_0 \exp\left[-n_4\left(X - f_{ns}X\right)\right] - V_0 \exp\left[-n_2\left(X - f_{ns}X\right)\right] \tag{6.37}$$

Conforme referido no Capítulo 4, existem 4 zonas distintas de interesse para aplicação desta equação (Figura 6–37)

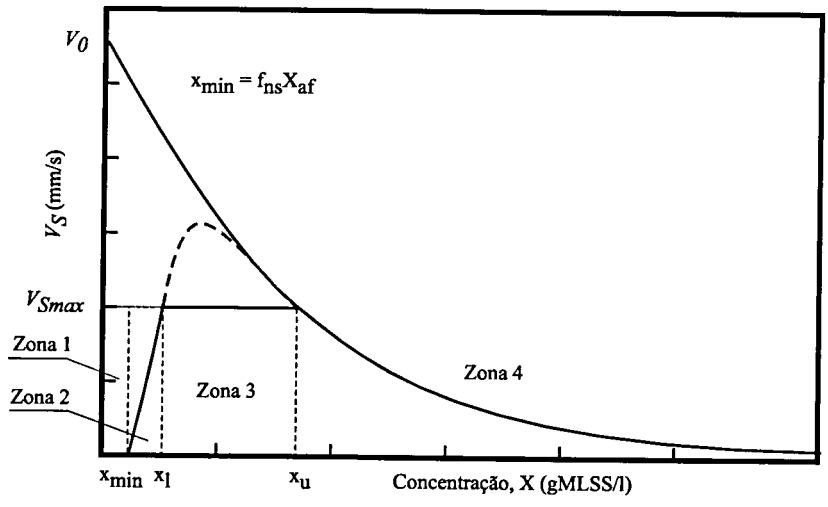


Figura 6–37 Diagrama da expressão de sedimentação de Takács (adaptado de Takács *et al.* 1991).

Nas zonas 2 e 4 é válida a equação (6.37) e nas zonas 1 e 3 a velocidade de sedimentação é constante e igual a zero e V_{Smax}, respectivamente.

Assim, o modelo de decantação exige a definição dos seguintes parâmetros:

- V_0. Parâmetro da teoria do fluxo, correspondendo à velocidade teórica máxima de sedimentação (m/h);
- n_4. Parâmetro da equação de Takács associado à sedimentação tipo zona (m^3/g);
- n_2. Parâmetro da equação de Takács associado à sedimentação discreta (m^3/g);
- f_{ns}. Fracção de sólidos não sedimentáveis nos SST afluentes à decantação secundária (-);
- V_{Smax}. Velocidade máxima de sedimentação (m/h).

Estes valores são fornecidos numa rotina específica que pode ser editável para alteração dos valores dos parâmetros.

O valores dos limites x_l e x_u, que definem a extensão da zona 3 (Figura 6–37) são avaliados em função do parâmetro V_{Smax} numa outra rotina que, basicamente, avalia os valores das concentrações x_l e x_u para as quais a expressão (6.37) assume um valor igual a V_{Smax}.

De posse deste conjunto de parâmetros, o modelo de sedimentação fica perfeitamente definido, possibilitando o cálculo da velocidade de sedimentação para qualquer valor da concentração de sólidos suspensos.

O algoritmo de modelação utiliza a equação geral 4.52, que governa o processo de sedimentação unidimensional, mas permite igualmente adoptar a variante proposta por Ozinsky *et al.* (1994) e que inclui um termo de pseudo-difusividade (equação 4.59). Desse modo, a rotina de definição dos parâmetros inclui ainda o coeficiente de pseudo-difusividade D_{df}.

Por defeito o algoritmo assume os valores dos parâmetros do modelo de decantação indicados no Quadro 6-11.

Parâmetro		Valor adoptado por defeito
V_0	(m/h)	8.9
n_4	(m^3/g)	3.6E-4
n_2	(m^3/g)	5.7E-3
f_{ns}	(-)	1.2E-3
V_{Smax}	(m/d)	6.25
D_{df}	(m^2/h)	0.5

Quadro 6-11 Valores adoptados por defeito para os parâmetros do modelo do sistema de decantação secundária.

6.3.4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES INICIAIS

As condições iniciais para o subsistema do reactor biológico são definidas de acordo com o definido em 6.3.2.3.

Para a decantação secundária as condições iniciais envolvem a definição do perfil de concentrações no decantador (estado do sistema), dos caudais entrados e saídos e da concentração de sólidos no afluente ao decantador (variáveis de entrada).

Os caudais de águas residuais, de recirculação de lamas e a concentração de SST no afluente ao decantador, são definidos pelas condições iniciais no reactor biológico.

O perfil de concentrações no decantador pode ser definido pelo utilizador ou ser o perfil correspondente à solução em regime permanente, para os caudais de águas residuais, de recirculação de lamas e a concentração de SST no afluente ao decantador correspondentes à solução em regime permanente no reactor biológico. Por defeito, o algoritmo adopta esta última hipótese.

A definição das condições iniciais pelo utilizador pode efectuar-se numa rotina que fornece, para cada faixa de discretização da profundidade útil do decantador, a respectiva concentração inicial de SST.

Para a adopção da solução em regime permanente como estado inicial do sistema, o algoritmo integra as equações diferenciais do modelo de decantação por um período de tempo suficientemente longo (≈ 2 dias). O algoritmo considera inicialmente um perfil de concentrações nulo ao longo de todo o decantador pelo que, no primeiro intervalo de integração, apenas a faixa de entrada contém uma concentração não nula de SST.

A equação diferencial adoptada pelo algoritmo é a equação mais genérica definida por Ozinsky *et al.* (1994) e que contém o termo de pseudo-difusão:

$$-\frac{\partial X}{\partial t} = V\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial (V_S X)}{\partial y} - D_{df}\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \tag{6.38}$$

Considerando um coeficiente de pseudo-difusividade nulo ($D_{df} = 0$) a equação anterior reduz-se à equação geral 4.52 pelo que, por simples manipulação do valor de D_{df} pode definir-se o tipo de expressão a utilizar.

A integração desta equação é efectuada pelo método das diferenças finitas, considerando diferenças avançadas no tempo e atrasadas no espaço para os termos de 1ª ordem e diferenças centradas, para o termo de 2ª ordem.

A discretização espacial do decantador indica-se na Figura 6–38 onde se representam igualmente as condições de restrição do fluxo de sedimentação referidas no Capítulo 4 e adoptadas no algoritmo.

A equação de balanço mássico aplicada à faixa de entrada, em regime permanente, permite obter a seguinte expressão para a avaliação da concentração em SST (a definição dos termos da equação foi efectuada no Capítulo 4):

$$X_{en} = \frac{(V_{as} + V_{des})X_{af} + V_{S,en-1} \cdot X_{en-1} + \frac{X_{en-1} + X_{en+1}}{\Delta h} D_{df}}{V_{as} + V_{des} + V_{S,en} + \frac{2D_{df}}{\Delta h}} \tag{6.39}$$

Para as faixas abaixo da faixa de entrada (excepto a última), o algoritmo adopta a seguinte expressão de diferenças finitas:

$$X_i^{t+1} = X_i^t + \Delta t \left[-V_{des} \frac{X_i^t - X_{i-1}^t}{\Delta h} - \frac{V_{S,i}^t \cdot X_i^t - V_{S,i-1}^t \cdot X_{i-1}^t}{\Delta h} + D_{df} \frac{X_{i-1}^t - 2X_i^t + X_{i+1}^t}{\Delta h^2} \right] \tag{6.40}$$

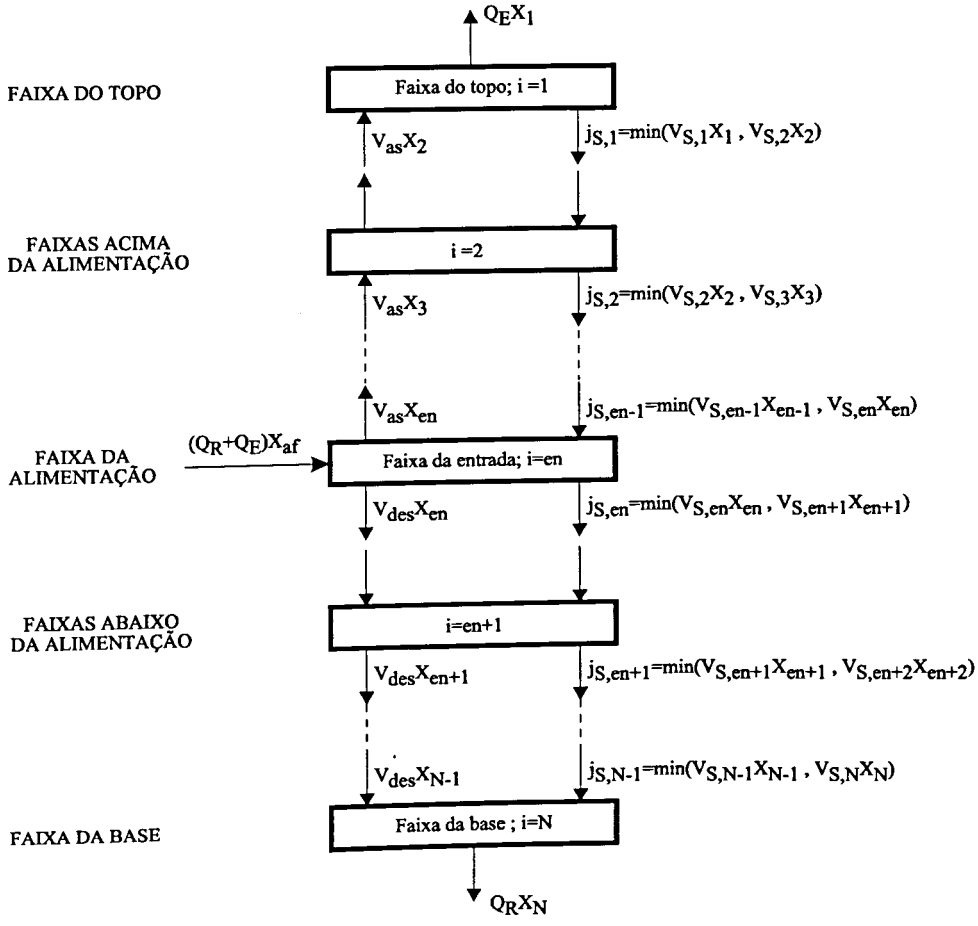


Figura 6–38 Discretização espacial do decantador.

Na última faixa, dado que o fluxo de sedimentação efluente se anula, a equação reduz-se a:

$$X_N^{t+1} = X_N^t + \Delta t\left[-V_{des}\frac{X_N^t - X_{N-1}^t}{\Delta h} - \frac{-V_{S,N-1}^t \cdot X_{N-1}^t}{\Delta h} + D_{df}\frac{X_{N-1}^t - 2X_N^t + X_N^t}{\Delta h^2}\right] \tag{6.41}$$

Para as faixas acima da entrada a equação de diferenças finitas assume a forma:

$$X_i^{t+1} = X_i^t + \Delta t\left[-V_{as}\frac{X_i^t - X_{i+1}^t}{\Delta h} - \frac{V_{S,i}^t \cdot X_i^t - V_{S,i-1}^t \cdot X_{i-1}^t}{\Delta h} + D_{df}\frac{X_{i-1}^t - 2X_i^t + X_{i+1}^t}{\Delta h^2}\right] \tag{6.42}$$

À semelhança do verificado para a faixa da base do decantador, na faixa do topo o fluxo de sedimentação afluente é nulo, pelo que a expressão anterior se reduz a:

$$X_1^{t+1} = X_1^t + \Delta t\left[-V_{as}\frac{X_1^t - X_2^t}{\Delta h} - \frac{V_{S,1}^t \cdot X_1^t}{\Delta h} + D_{df}\frac{X_1^t - 2X_1^t + X_2^t}{\Delta h^2}\right] \tag{6.43}$$

A resolução iterativa das expressões anteriores, por um período de tempo suficientemente longo, permite obter o estado do sistema em regime permanente.

A solução em regime permanente permite, por último, obter o caudal de lamas em excesso correspondente à idade de lamas do sistema.

Para um sistema constituído por n reactores, a idade global de lamas é dada por:

$$IL = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i \cdot X_{SST,i}}{QW \cdot X_W} \tag{6.44}$$

onde V_i, $X_{SST,i}$ representam os volumes e concentração de SST em cada reactor e QW,X_W o caudal e concentração de lamas em excesso (de valor igual à concentração de lamas na base do decantador).

A solução em regime permanente no reactor biológico e decantador secundário permite conhecer os termos $X_{SST,i}$ e X_W pelo que o caudal de lamas em excesso correspondente à idade de lamas IL será dado por:

$$QW = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i \cdot X_{SST,i}}{IL \cdot X_W} \tag{6.45}$$

Este é o procedimento adoptado por defeito para a definição do valor inicial do caudal de lamas em excesso (no entanto, o utilizador poderá fixar outro valor).

6.3.4.5 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DOS MODELOS

O processo de integração das equações do modelo do reactor biológico foi descrito em 6.3.2.4 pelo que não será novamente abordado.

Para o modelo da decantação secundária, o processo de integração das equações é idêntico ao definido na secção anterior, para a obtenção da solução em regime permanente. A única diferença na fase de simulação dinâmica resulta de as entradas no sistema serem variáveis no tempo, de acordo com a discretização temporal adoptada para os diagramas de caudais.

Na fase de simulação dinâmica do sistema reactor biológico/decantador secundário, estes grupos de equações têm de ser integrados de forma sincronizada no tempo, dado que as variáveis de saída do sistema reactor biológico constituem entradas no sistema de decantação secundária e vice-versa. As variáveis que estabelecem essa ligação são a concentração de SST no afluente ao decantador (X_{af}) e a concentração de lamas recirculadas (X_R).

Dado que ambas constituem concentrações de matéria particulada, o intervalo de tempo de integração da matéria particulada (Δt_1) deverá constituir uma unidade de tempo de integração comum aos 2 subsistemas. Desse modo garante-se que as variáveis de ligação entre os 2 subsistemas são avaliadas em instantes iguais, mantendo-se sincronizada a simulação nos 2 subsistemas. Assim, Δt_1 constitui um intervalo de tempo de integração com duração comum aos 2 subsistemas (Figura 6–39).

Outro período de integração com duração comum (com duração superior a Δt_1), constitui o período durante o qual os caudais são considerados constantes i.e., o período de discretização temporal dos diagramas de caudais (Δt). O período Δt_1 é um submúltiplo de Δt pelo que a integração no período Δt_1 repete-se várias vezes no período correspondente à discretização temporal dos diagramas de caudais (Figura 6–39).

Internamente, cada um dos subsistemas utiliza outros períodos de integração, submúltiplos de Δt_1. Para o reactor biológico são utilizados os passos de integração Δt_2 e Δt_3 para a integração da matéria solúvel e do oxigénio, conforme descrito em 6.3.2.4. Para o decantador secundário é utilizado o intervalo de integração Δt_4.

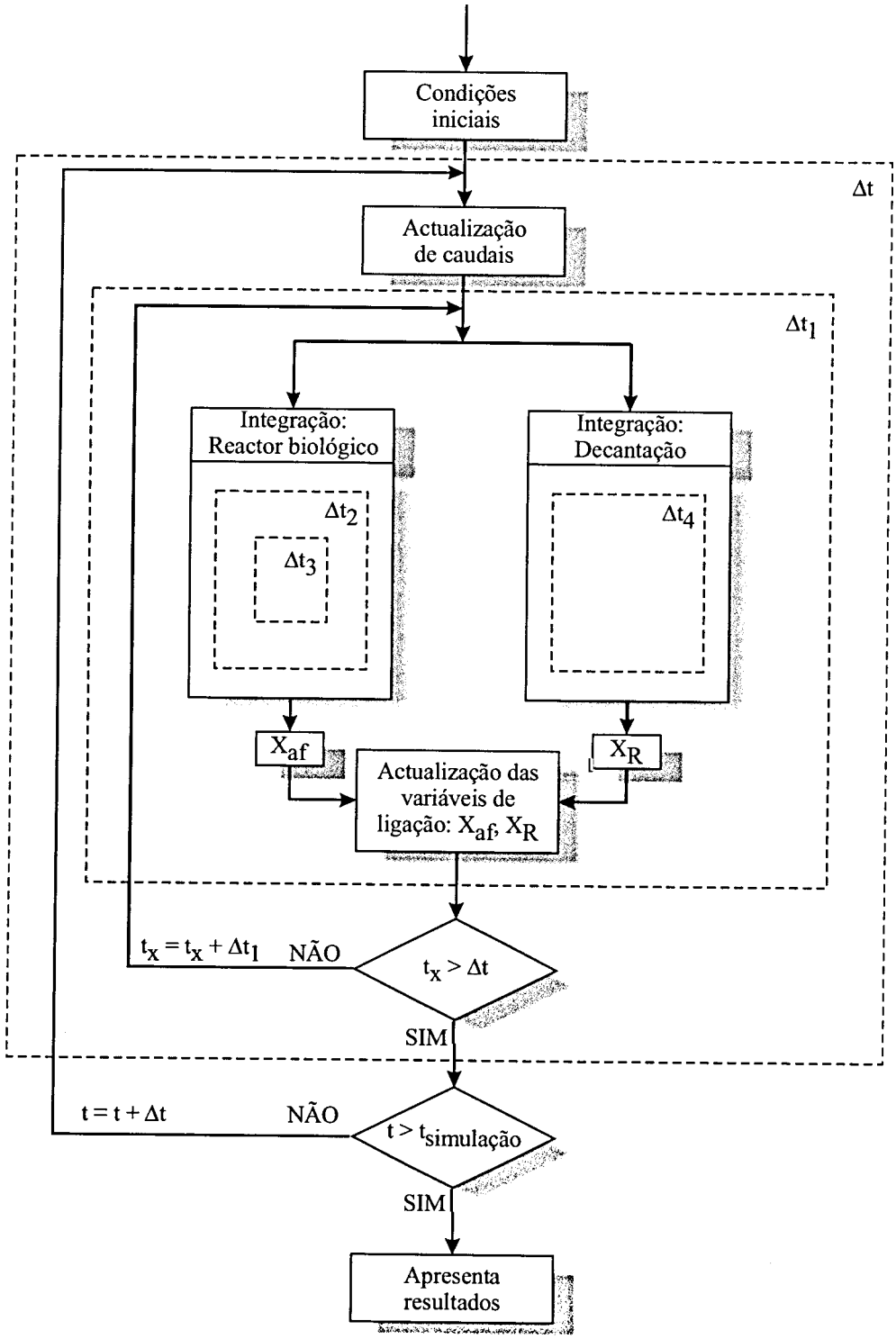


Figura 6–39 Fluxograma do processo de integração das equações diferenciais do modelo matemático do sistema reactor biológico/decantação secundária.

No final de cada período de integração Δt_1, os valores das variáveis de ligação (X_{af} e X_R) são actualizados e o processo é repetido durante o período de caudais constantes Δt.

Terminado o período Δt o algoritmo verifica se foi atingido o tempo de simulação. Em caso afirmativo o algoritmo passa à fase de apresentação de resultados. Caso contrário, os caudais são actualizados e todo o processo é repetido até se atingir o instante correspondente ao final do período de simulação.

Na Figura 6–39 apresenta-se o fluxograma do processo de integração das equações do sistema reactor biológico/decantação secundária.

6.3.4.6 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Concluída a fase de simulação, o algoritmo apresenta os resultados sob a forma gráfica.

Nas Figura 6–41 a Figura 6–45 apresentam-se os resultados da simulação dinâmica, durante 1 dia, para o sistema tipo MLE indicado na Figura 6–40 (semelhante ao utilizado na secção 6.3.2.5 mas agora com uma unidade de decantação representada por um modelo hidrodinâmico 1D). Nas Figura 6–41 a Figura 6–44 indicam-se os resultados para o reactor biológico e na Figura 6–45 os resultados para a decantação secundária, onde se faz a representação da evolução do perfil de concentrações de SST ao longo do tempo.

Como se pode observar, os resultados para o reactor biológico são muito próximos dos obtidos na secção 6.3.2.5, onde se considera o decantador secundário como um simples ponto de separação de biomassa.

Para o decantador secundário, verifica-se que o manto de lamas se mantém sensivelmente numa posição constante, a cerca de 2 metros de profundidade (zona do 1° incremento acentuado no perfil de concentrações - Figura 6–45). Sensivelmente entre os 2 e 3 metros localiza-se a faixa de sedimentação tipo zona, com uma concentração de lamas sensivelmente constante e próxima dos 1500 mg/l. Finalmente, entre os 3 e 4 metros situa-se a zona de espessamento, com um aumento significativo da concentração de lamas em profundidade.

O algoritmo apresenta igualmente a solução em regime permanente sob a forma tabular para o reactor biológico e sob a forma gráfica para o decantador secundário. Nas Figura 6–46 e Figura 6–47 apresentam-se os resultados em regime permanente para o sistema da Figura 6–40.

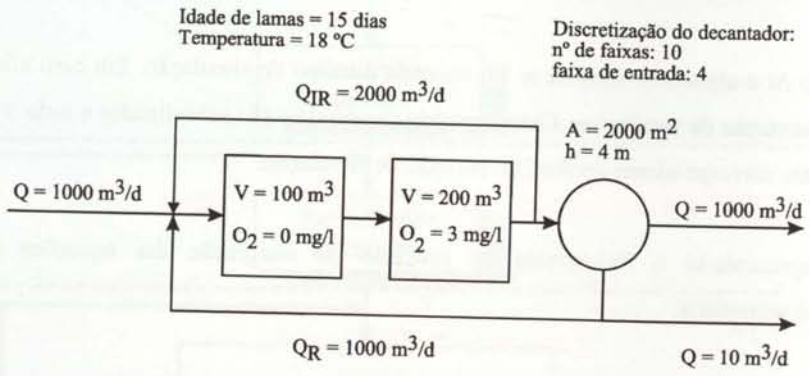


Figura 6–40 Sistema MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.

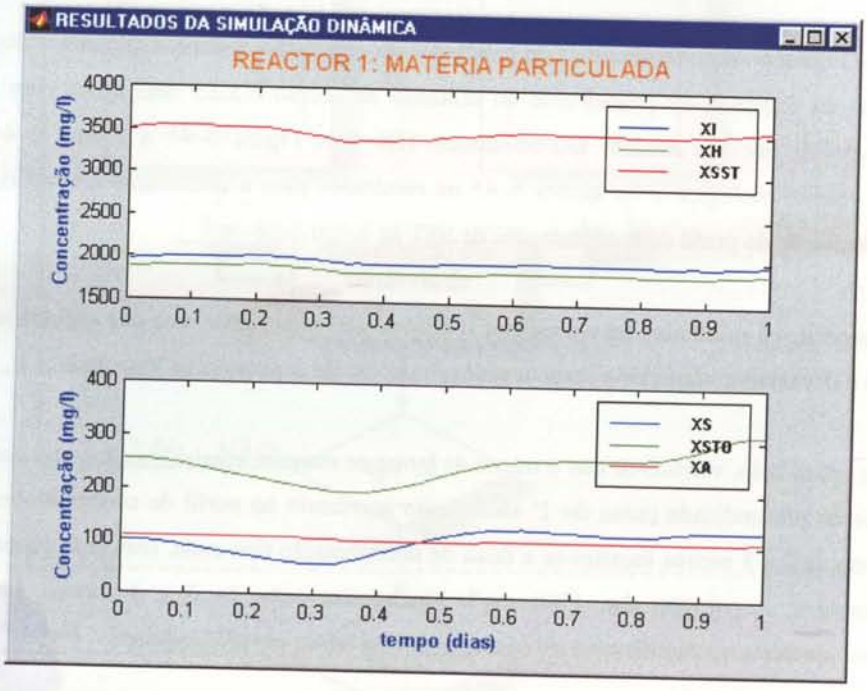


Figura 6–41 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE.

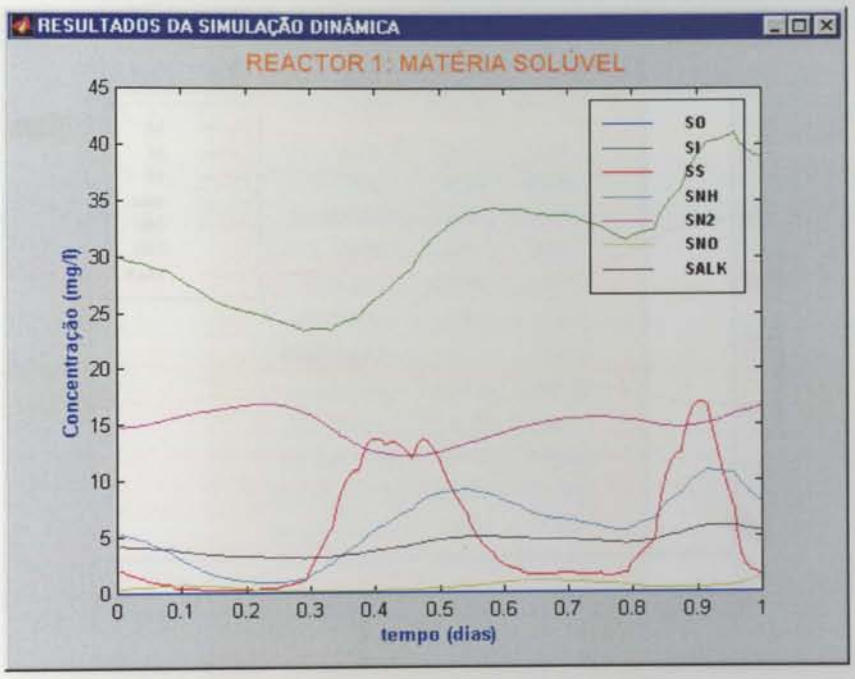


Figura 6–42 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 do sistema MLE.

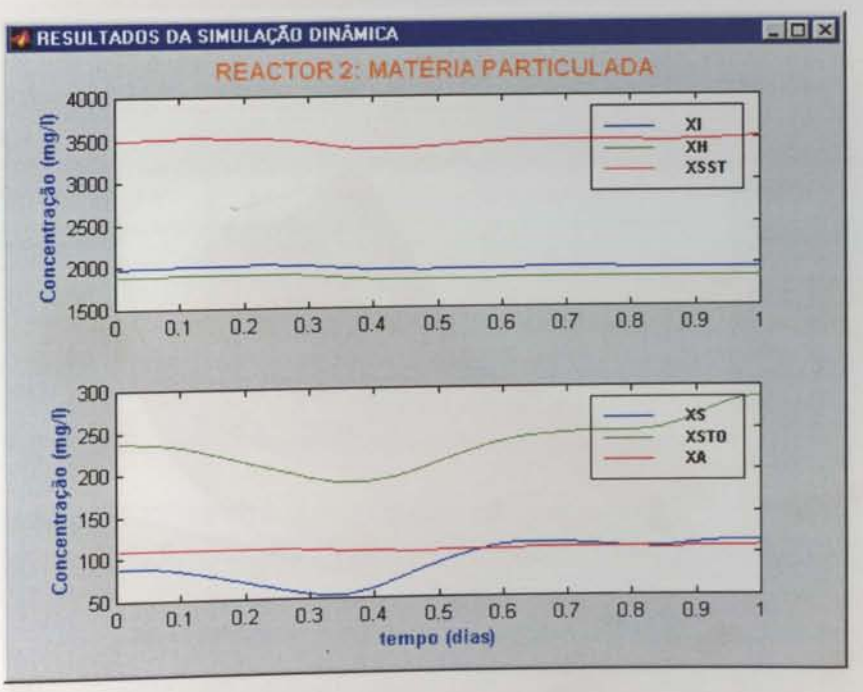


Figura 6–43 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE.

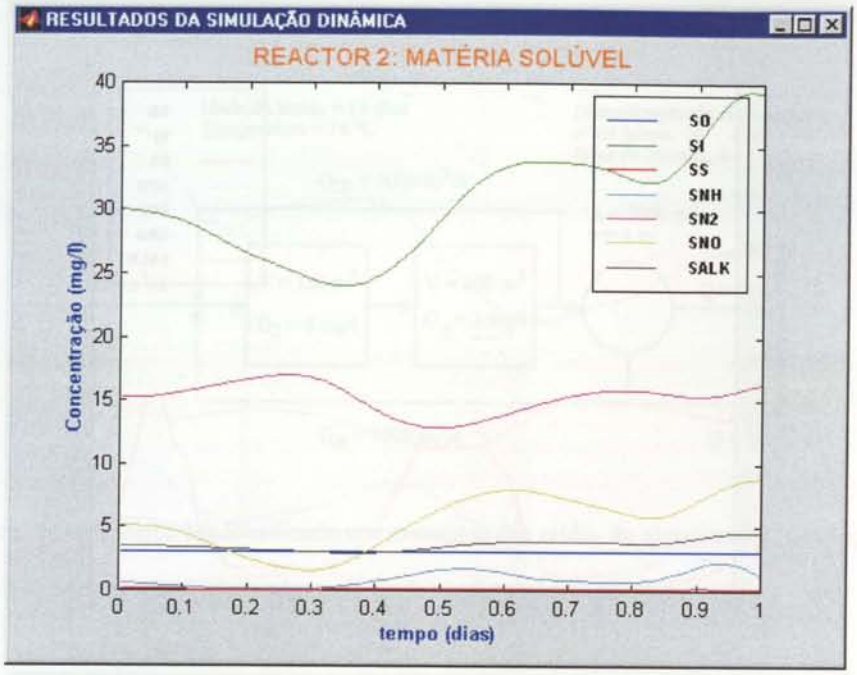


Figura 6–44 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE.

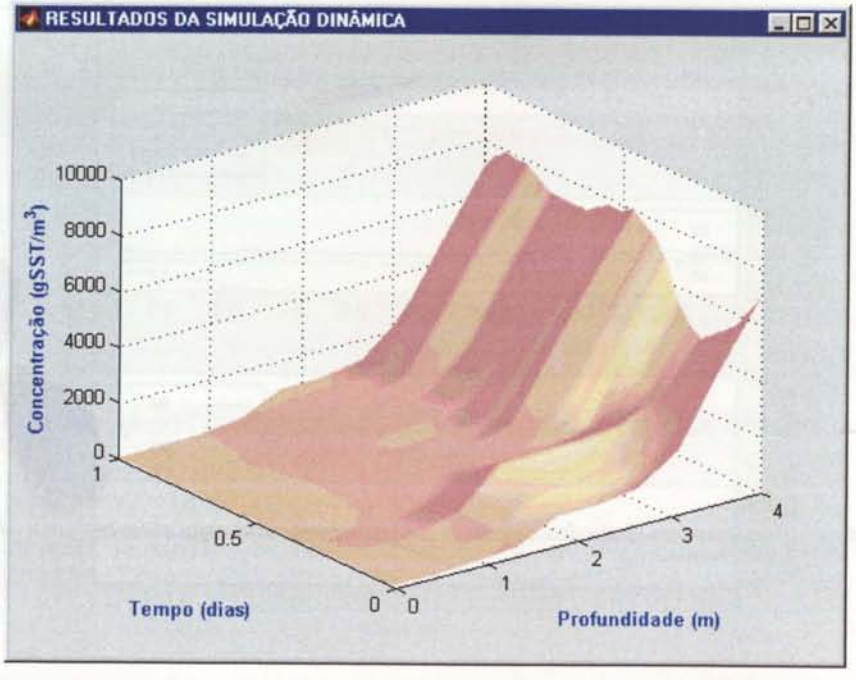


Figura 6–45 Resultados do algoritmo de simulação. Evolução no tempo do perfil de concentrações de SST no decantador secundário.



Figura 6–46 Reactor biológico. Resultados em regime permanente.

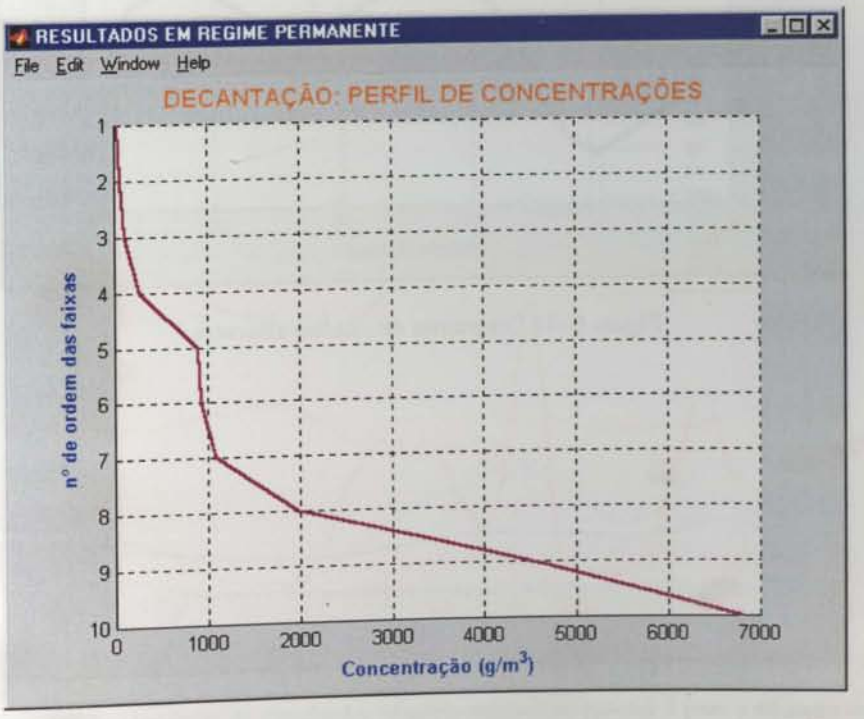


Figura 6–47 Decantador secundário. Perfil de concentrações em regime permanente.

O algoritmo permite analisar uma multiplicidade de outras situações. Assim, para analisar o comportamento do sistema durante a ocorrência de um pico acentuado de caudal, simulou-se o seu funcionamento para um diagrama de caudais semelhante ao anterior (diagrama 1 da Figura 6–48) mas com um pico de caudal entre as 14 e as 16 horas, que atinge um máximo de 300% do caudal médio afluente (diagrama 2 da Figura 6–48).

Os resultados apresentam-se nas Figura 6–49 a Figura 6–53.

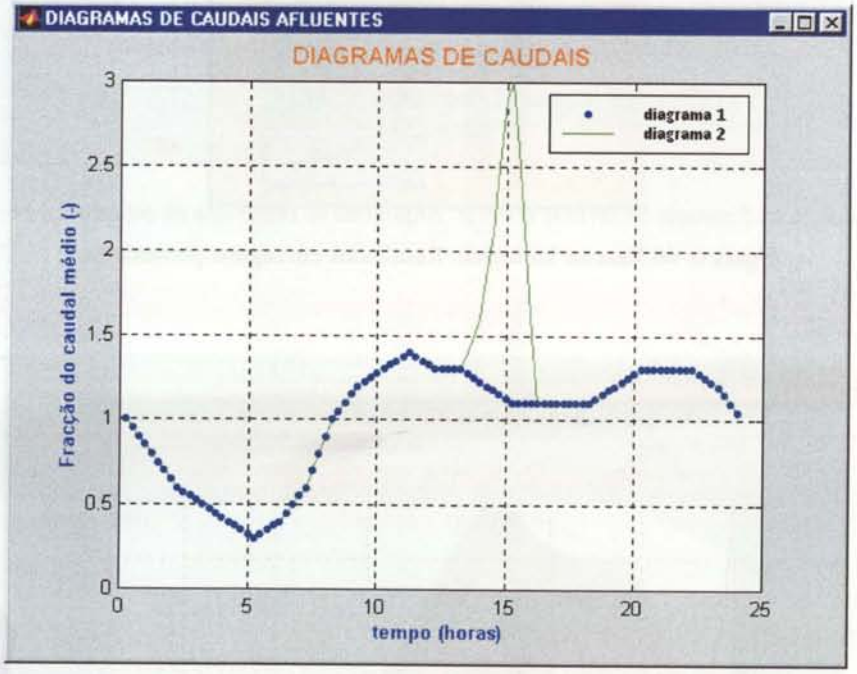


Figura 6–48 Diagramas de caudais afluentes.

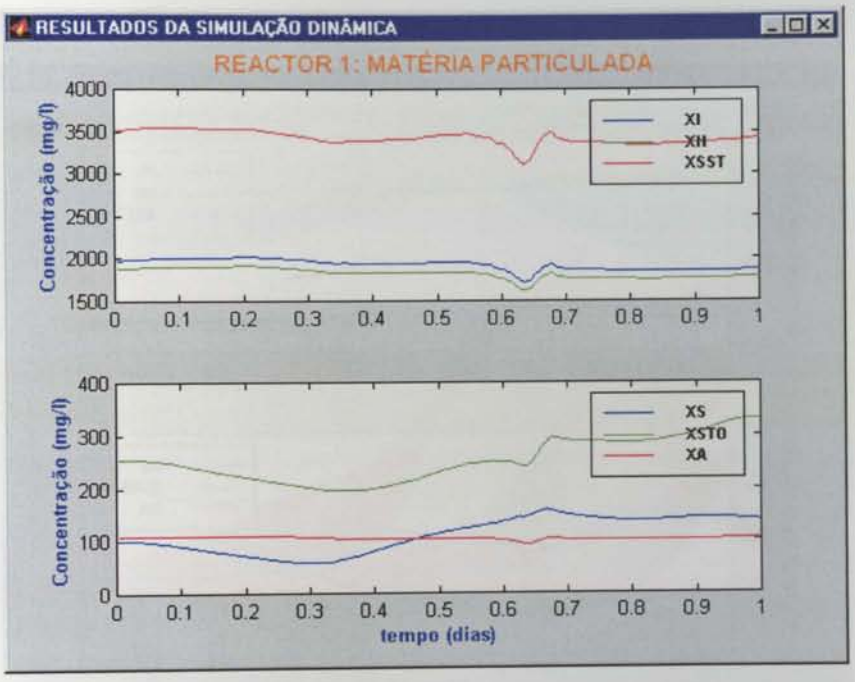


Figura 6–49 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.

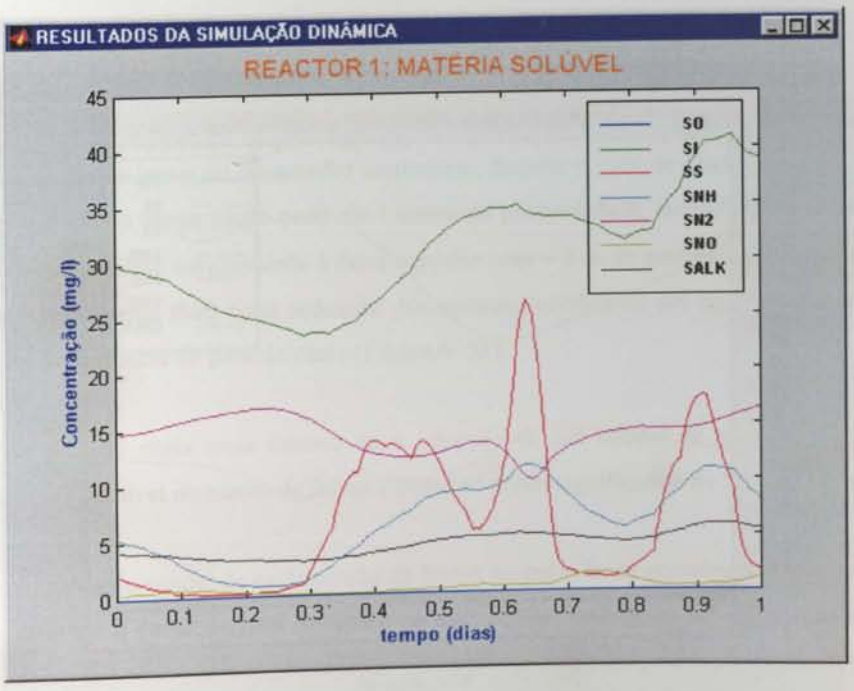


Figura 6–50 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.

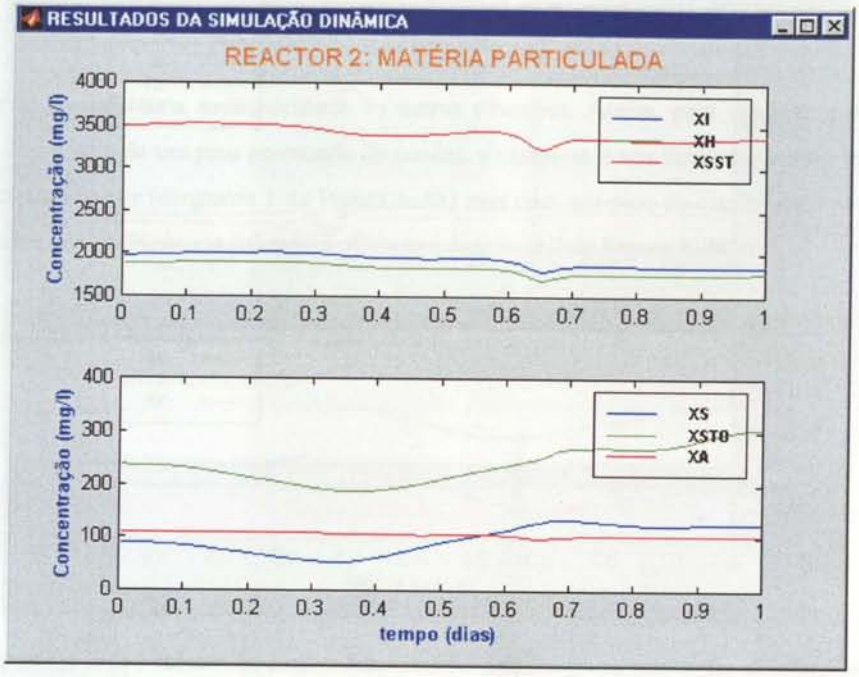


Figura 6–51 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.

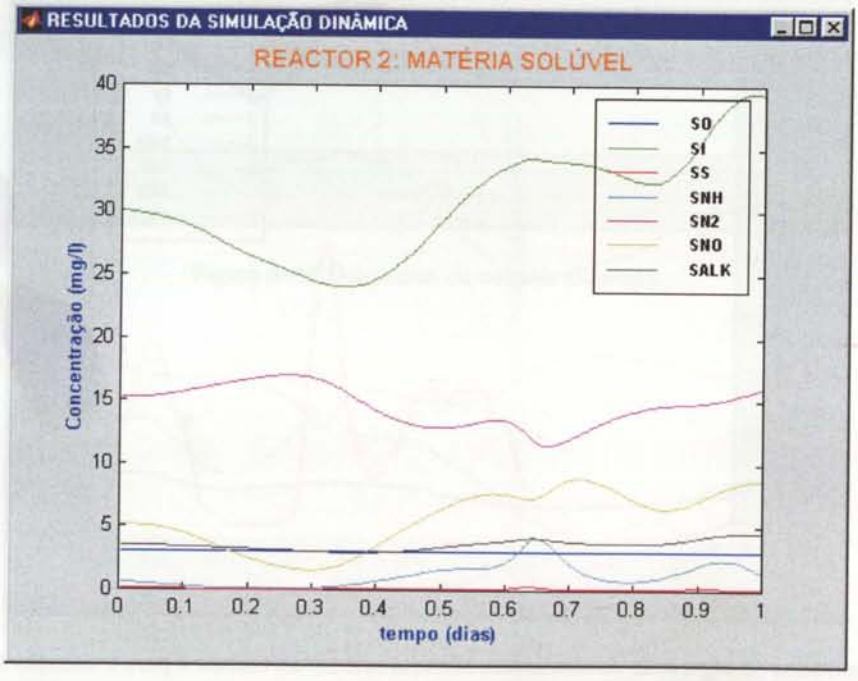


Figura 6–52 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.

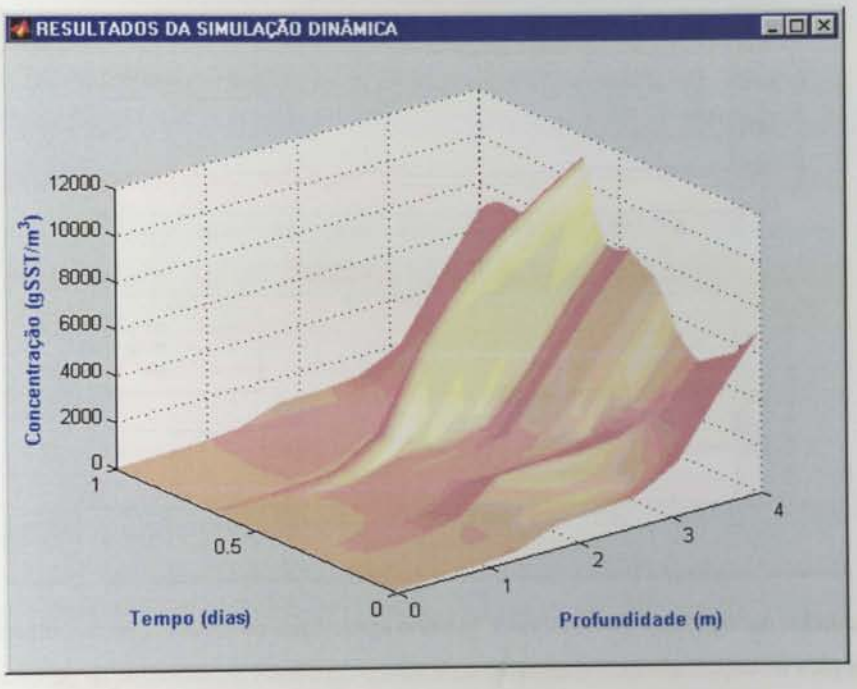


Figura 6–53 Resultados do algoritmo de simulação. Evolução do perfil de concentrações de SST no decantador secundário para a situação de ocorrência de um pico de caudal afluente.

Como se pode observar, o modelo permite simular o redução da concentração de licor misto no reactor biológico e o aumento do nível do manto de lamas no decantador secundário, durante o pico de caudal afluente. No caso presente, a ascensão do manto de lamas chega muito perto de 1 metro de profundidade, tocando a franja inferior do zona de clarificação (zona correspondente normalmente à faixa superior com ≈ 1 m de profundidade) mas sem a invadir pelo que a perda de SST no efluente final seria reduzida. No entanto, verifica-se um ligeiro crescimento dos SST no efluente final durante a ocorrência do pico de cheia (Figura 6–53).

A ocorrência de um pico de cheia mais intenso ou a adopção de um caudal de recirculação de lamas inferior conduziria a um aumento do nível do manto de lamas e possível perda significativa de SST no efluente final.

Pelo contrário, um aumento do caudal de recirculação de lamas no período de ocorrência do pico de caudal, reduz o nível do manto de lamas e o perfil de concentrações no decantador. Isso pode ser observado nas Figura 6–54 a Figura 6–58, que correspondem a uma simulação onde a recirculação de lamas foi aumentada 50% no período entre as 14 e as 16 horas, mantendo-se o diagrama 2 de caudais afluentes (Figura 6–48).

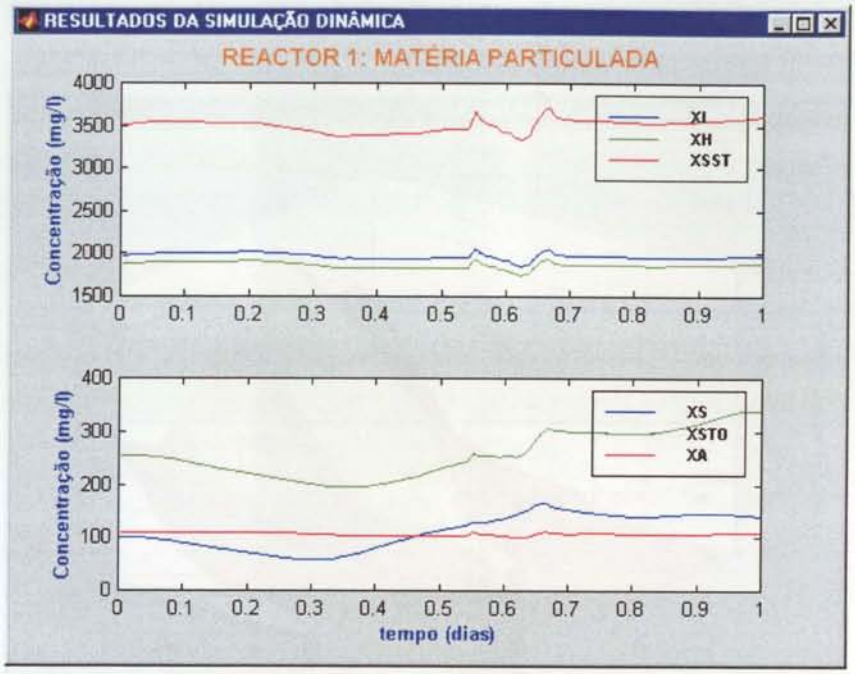


Figura 6–54 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.

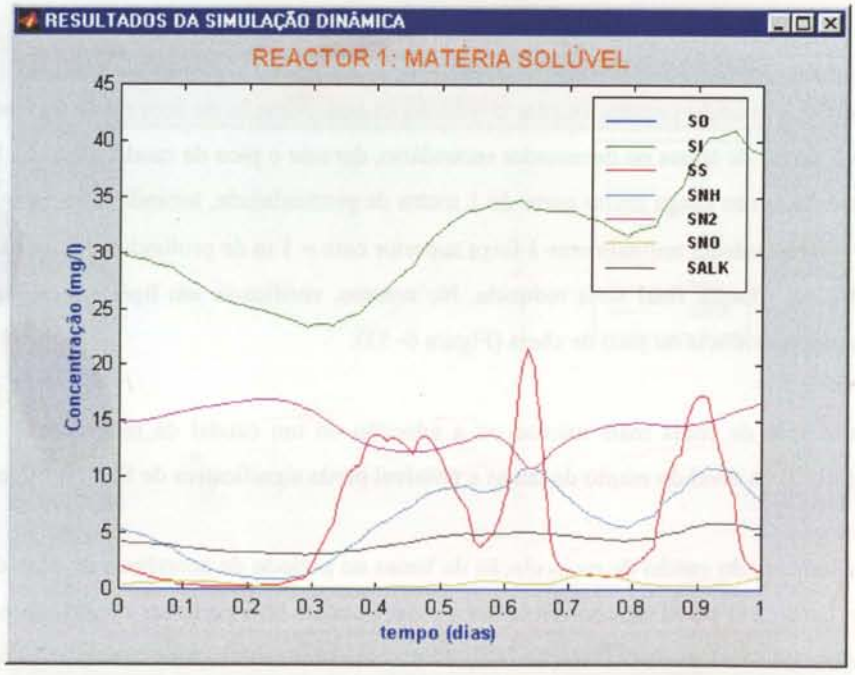


Figura 6–55 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.

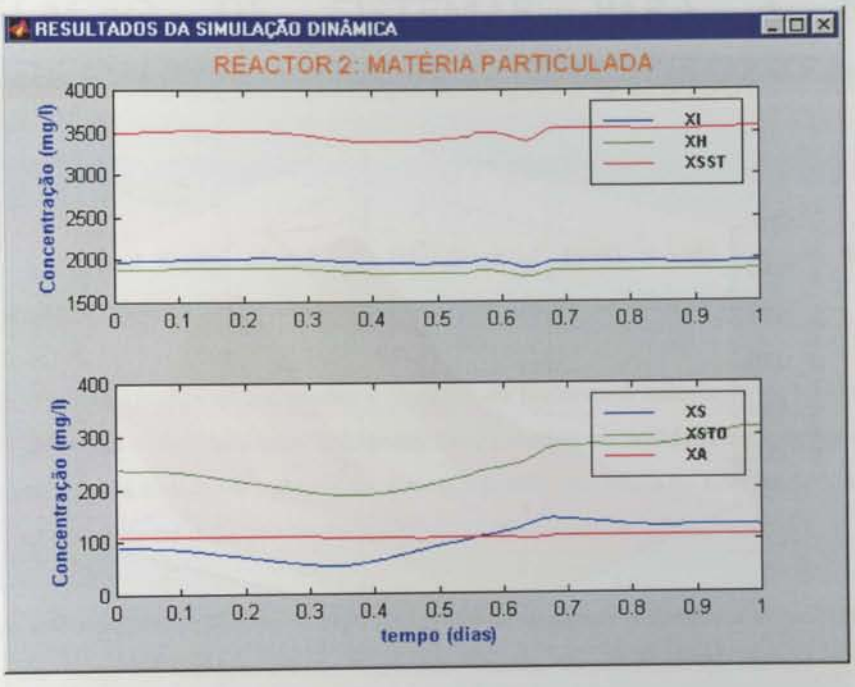


Figura 6–56 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.

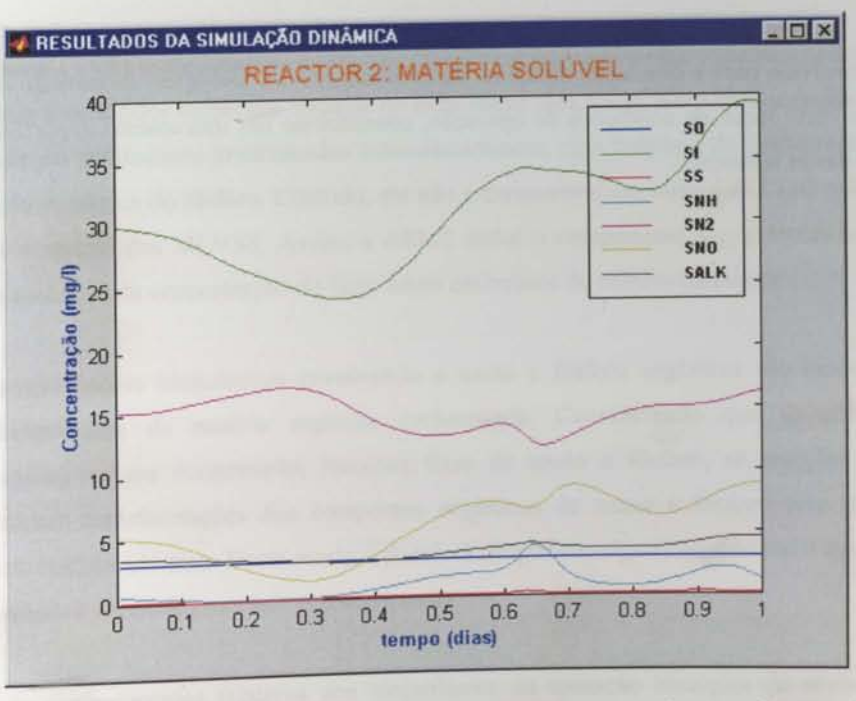


Figura 6–57 Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.

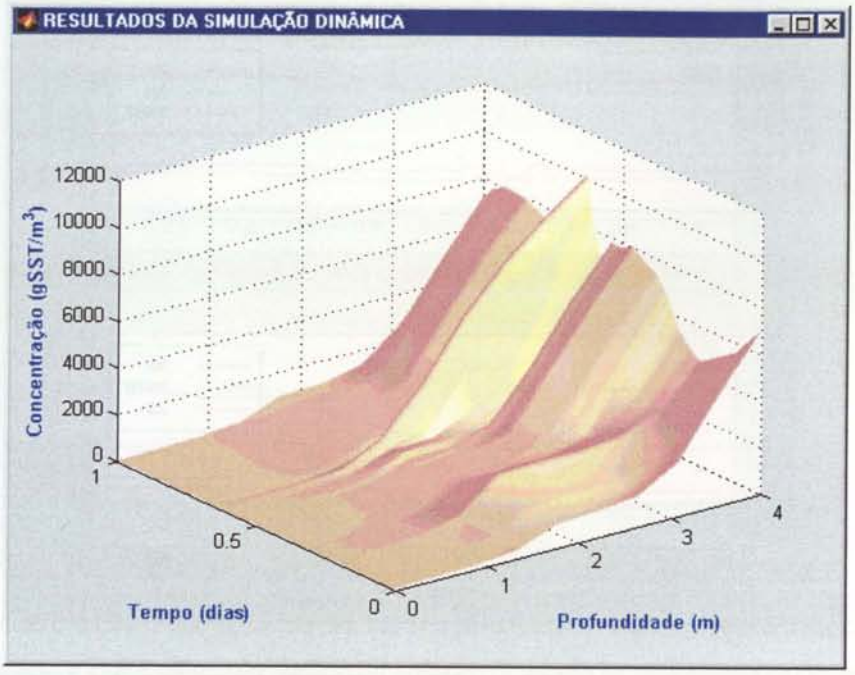


Figura 6–58 Resultados do algoritmo de simulação. Evolução do perfil de concentrações de SST para a situação de ocorrência de um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.

O algoritmo desenvolvido para a simulação dinâmica do conjunto reactor biológico/ decantação secundária, permite assim analisar um vasto leque de condições de operação, constituindo um instrumento importante na concepção e dimensionamento destes sistemas.

7 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DO AZOTO E FÓSFORO

7.1 O MODELO ASM2

O modelo ASM2 (Activated Sludge Model nº2) (Henze *et al.* 1995), é uma extensão do modelo ASM1, incorporando os processos relativos à remoção biológica e à precipitação química do fósforo.

Além da introdução de novos processos associados à remoção do fósforo e à introdução de ambientes anaeróbios no sistema, o modelo apresenta como principais diferenças relativamente ao ASM1 a consideração de uma estrutura interna compartimentada para os PAO's, a avaliação directa dos SST (ou SSV) do licor misto via estequiometria e a não inclusão das fracções de azoto e fósforo orgânicos como componentes individualizados.

De facto, dado que a remoção biológica do fósforo se faz por acumulação intracelular de polifosfatos, no ASM2, a fracção da biomassa heterotrófica efectuando o armazenamento intracelular de fósforo é considerada como possuindo uma estrutura interna compartimentada, formada por diferentes fracções. Assim, a concentração de biomassa acumuladora de fósforo, representada pelo componente X_{PAO}, refere-se apenas à massa de tecido celular dos microrganismos. Os produtos armazenados internamente, fazendo parte integrante da biomassa, são todavia considerados como componentes independentes.

No ASM1 adoptou-se a CQO como unidade de medida dos diferentes compostos orgânicos solúveis e particulados, incluindo a biomassa e os sólidos suspensos voláteis no licor misto (MLVSS). No ASM2 uma fracção importante da biomassa é formada por polifosfatos armazenados intracelularmente, cuja função é de fundamental importância nos sistemas de remoção biológica do fósforo. Contudo, ele não é mensurável em termos de CQO pelo que esta unidade não é adequada à avaliação dos MLVSS. Assim, o ASM2 inclui o componente X_{SST} (sólidos suspensos totais) de modo a permitir a avaliação da concentração do licor misto em termos de sólidos suspensos.

No ASM2, as transformações bioquímicas envolvendo o azoto e fósforo orgânicos são modeladas a partir das transformações bioquímicas da matéria orgânica carbonatada. Considerando que os compostos orgânicos carbonatados possuem, na sua constituição, fracções fixas de azoto e fósforo, as reacções envolvendo esses compostos determinam transformações dos compostos orgânicos de azoto e fósforo com uma estequiometria proporcional e uma cinética idêntica. Deste modo é possível simplificar significativamente o modelo, eliminando a necessidade de introduzir diversos processos e componentes.

O estado actual de conhecimentos relativos aos mecanismos da remoção biológica do fósforo, não permite o estabelecimento de um modelo definitivo de caracterização dos PAO's e dos diferentes processos bioquímicos desenvolvidos por este grupo de microrganismos. O ASM2 constitui uma representação possível desses

mecanismos, baseada num conjunto de hipóteses e simplificações que serão discutidas em 7.1.5. Essas hipóteses, sendo razoáveis para os sistemas de tratamento de águas residuais domésticas, podem tornar-se inaplicáveis para sistemas recebendo águas residuais industriais ou com uma componente predominantemente industrial. Por esse motivo, o domínio de aplicação do ASM2 restringe-se basicamente aos sistemas de tratamento de efluentes domésticos, não sendo apropriado à modelação de sistemas recebendo efluentes com uma significativa componente industrial.

7.1.1 OS COMPONENTES DO MODELO

Para a representação dos sistemas de remoção de nutrientes, o modelo adopta um total de 9 componentes solúveis, referenciados genericamente pelo símbolo $S_?$ e 10 componentes particulados, referenciados genericamente pelo símbolo $X_?$.

No ASM2, à semelhança do ASM1, o componente X_S não é necessariamente constituído exclusivamente por compostos particulados, podendo conter uma fracção solúvel lentamente biodegradável mais ou menos significativa.

Assim, a determinação da concentração de substrato solúvel rapidamente biodegradável deve ser efectuada com base em biotestes e não no procedimento simplificado de filtração em membranas de 0.45μm.

Definição dos componentes solúveis

1. S_A ($M_{CQO}L^{-3}$). *Produtos de fermentação.* Este componente representa a concentração em produtos finais do processo de fermentação ocorrido nos compartimentos anaeróbios do sistema. Para fixar as relações estequiométricas, o modelo assume que o S_A é constituído exclusivamente por acetato, apesar de, na realidade, ser provável a ocorrência de uma gama variada de outros produtos de fermentação. A introdução deste componente como uma fracção separada da CQO solúvel presente no sistema resulta de estes produtos desempenharem um papel determinante no processo de armazenamento intracelular de PHA, pelos PAO, e portanto no processo global de remoção biológica do fósforo.

2. S_{ALK} ($Mole_{HCO3}$). *Alcalinidade.* Este componente é introduzido no modelo com a finalidade, já referida para o ASM1 e ASM3, de alertar para possíveis quebras de pH. Nos sistemas de remoção do fósforo esse problema resulta fundamentalmente da redução de alcalinidade provocada pelos processos de precipitação química, que serão agravados, caso se efectue simultaneamente a nitrificação ou remoção biológica do azoto. Para definir as relações estequiométricas, o modelo considera S_{ALK} como sendo constituído exclusivamente por bicarbonatos (HCO_3^-).

3. S_F ($M_{CQO}L^{-3}$). *Produtos fermentáveis rapidamente biodegradáveis.* Esta fracção de matéria orgânica rapidamente biodegradável constitui um dos substratos utilizados pela biomassa heterotrófica nos processos de

crescimento em ambiente aeróbio e anóxico. Admite-se, também, que constitui o substrato utilizado no processo de fermentação. Desse modo, S_F não engloba produtos de fermentação (S_A).

4. S_I ($M_{CQO}L^{-3}$). *Matéria orgânica inerte solúvel.* Este componente é idêntico ao definido para o ASM1 e ASM3. Como no ASM3, assume-se que está presente no afluente ao sistema e pode ser produzido no âmbito do processo de hidrólise de substrato particulado (X_S).

5. S_{N2} (M_NL^{-3}). *Azoto gasoso.* Este componente é produzido no âmbito do processo de desnitrificação e pode ser utilizado para prever a ocorrência de problemas na decantação secundária, por sobressaturação do efluente final em N_2.

6. S_{NH} (M_NL^{-3}). *Azoto amoniacal* (tomada como a soma das concentrações de amónia (NH_3-N) e de amónio (NH_4^+-N)). Para efeito de definição das relações de conservação da carga iónica, o modelo assume que S_{NH} é constituído exclusivamente por (NH_4^+-N).

7. S_{NO} (M_NL^{-3}). *Azoto dos nitratos.* De modo idêntico ao definido para o ASM1 e ASM3, este componente engloba a soma das concentrações de nitratos (NO_3-N) e nitritos (NO_2-N) dado que não se justifica considerar separadamente estes 2 componentes. Para todas as relações estequiométricas, S_{NO} é considerado como sendo constituído apenas por nitratos.

8. S_O ($M_{O2}L^{-3}$). *Concentração de oxigénio dissolvido.*

9. S_{PO4} (M_PL^{-3}). *Fósforo orgânico solúvel.* Este componente é constituído basicamente por ortofosfatos. Nas relações de conservação da carga iónica, o modelo considera S_{PO4} como sendo constituído por 50% de $H_2PO_4^-$ e 50% de HPO_4^{2-}, independentemente do valor de pH no sistema.

10. S_S ($M_{CQO}L^{-3}$). *Substrato solúvel rapidamente biodegradável.* Introduzido nos modelos ASM1 e ASM3, no ASM2 este componente não é utilizado explicitamente em virtude de ser dado pela soma dos componentes S_A e S_F .

Componentes particulados

11. X_A ($M_{CQO}L^{-3}$). *Biomassa autotrófica.* Representa o grupo de microrganismos quimio-autotróficos responsáveis pelo processo de nitrificação. À semelhança do ASM1 e ASM3, o modelo considera implicitamente que este grupo de microrganismos efectua a oxidação directa do azoto amoniacal em nitratos (ignorando o carácter faseado do processo).

12. X_H ($M_{CQO}L^{-3}$). *Biomassa Heterotrófica.* Representa o grupo complexo de microrganismos quimio-heterotróficos responsáveis pela degradação da matéria orgânica em ambiente aeróbio ou anóxico, pela

hidrólise de substrato particulado e pela fermentação em ambiente anaeróbio. No ASM2, o crescimento da biomassa heterotrófica faz-se a partir da utilização directa de S_S (S_F e S_A) e não por consumo de substrato armazenado intracelularmente, como no ASM3.

13. X_I ($M_{CQO}L^{-3}$). *Matéria orgânica inerte particulada.* Representa os produtos orgânicos particulados não biodegradáveis (na escala temporal dos sistemas de tratamento de águas residuais) afluentes ao sistema ou produzidos internamente no âmbito do processo de decaimento da biomassa. Assim, este componente é conceptualmente idêntico ao definido no ASM3.

14. X_{MeOH} ($M_{SST}L^{-3}$). *Hidróxidos metálicos.* Este componente representa os hidróxidos metálicos formados no processo de precipitação química do fósforo. Para todas as relações estequiométricas, o modelo assume que este componente é constituído por $Fe(OH)_3$. Caso seja utilizado outro sal metálico (e.g. de alumínio), é necessário efectuar as devidas adaptações na estequiometria e cinética do modelo.

15. X_{MeP} ($M_{SST}L^{-3}$). *Fosfatos metálicos.* Este componente contém o fósforo ligado aos hidróxidos metálicos em solução, formando o composto de fósforo precipitado. Para definição das relações estequiométricas, o modelo assume que este componente é constituído exclusivamente por $FePO_4$. A utilização de outro sal metálico (e.g. de alumínio) implica as necessárias adaptações na estequiometria e cinética do modelo.

16. X_{PAO} ($M_{CQO}L^{-3}$). *Biomassa acumuladora de fósforo.* Este componente representa a concentração do grupo especial de microrganismos heterotróficos com a capacidade de acumular fósforo intracelularmente. Não inclui no entanto a concentração dos compostos armazenados internamente referindo-se exclusivamente à concentração efectiva de microrganismos.

17. X_{PHA} ($M_{CQO}L^{-3}$). *Produtos armazenados intracelularmente.* Este componente representa a concentração de produtos carbonatados armazenados intracelularmente pelos PAO's e que, de um modo geral, podem englobar poli-hidroxi-alcanoatos (PHA), glicogénio, hidratos de carbono, etc.. Todavia o modelo considera que toda a matéria carbonatada armazenada internamente se encontra sob a forma de PHA. Este aspecto tem implicações ao nível da modelação dos sistemas de remoção de nutrientes, que serão abordados em 7.1.5. Sendo um componente interno do PAO's, a sua massa é no entanto considerada separadamente da massa dos microrganismos. Para definição das relações estequiométricas, o modelo assume que o PHA tem a composição química do poli-hidroxi-butirato $(C_4H_6O_2)_n$.

18. X_{PP} (M_PL^{-3}). *Polifosfatos.* Este componente representa a concentração de polifosfatos armazenada intracelularmente pelos PAO's. Apesar de ser um composto interno dos microrganismos, a sua massa é considerada separadamente. Para efeito de estabelecimento das relações estequiométricas o modelo considera que os polifosfatos acumulados intracelularmente têm a composição $(K_{0.33}Mg_{0.33}PO_3)_n$.

19. X_S ($M_{CQO}L^{-3}$). *Substrato lentamente biodegradável.* Este componente representa a concentração de substrato lentamente biodegradável no sistema. Apesar de ser identificado pela referência genérica dos componentes particulados (X), pode conter uma fracção não desprezável de substrato solúvel. Este componente é assim conceptualmente idêntico ao definido no ASM1. O X_S está presente na água residual afluente e é produzido no contexto do decaimento da biomassa, sendo posteriormente solubilizado através do processo de hidrólise e transformado em produtos fermentáveis (S_F), utilizáveis como substrato no crescimento da biomassa heterotrófica (conceito lise/regeneração).

20. X_{SST} ($M_{SST}L^{-3}$). *Sólidos suspensos totais.* Este componente é utilizado de modo a permitir a avaliação dos sólidos suspensos totais (MLSS) ou voláteis (MLVSS) presentes no sistema. O modelo integra explicitamente os sólidos minerais produzidos no âmbito da precipitação química do fósforo. Para a modelação dos sólidos suspensos totais observados no sistema, deverá considerar-se igualmente a fracção de sólidos minerais presentes no afluente ao sistema.

7.1.2 OS PROCESSOS DO MODELO

1. *Hidrólise (processos 1, 2 e 3).* Dado que o ASM2 adopta o conceito de lise/regeneração, o processo de hidrólise passa a ter uma maior importância na modelação da degradação da matéria orgânica. Assim, o modelo adopta uma abordagem mais elaborada que a verificada no ASM3 e semelhante à do ASM1. Basicamente considera-se que o processo de hidrólise é um fenómeno superficial, i.e. controlado pela relação X_S/X_H, sendo igualmente influenciado pelo tipo de receptor de electrões presente no sistema. Sendo o ASM2 aplicável a sistemas contendo ambientes aeróbios, anóxicos e anaeróbios, o modelo considera 3 processos de hidrólise distintos (Quadro 7-9):
   - *Hidrólise aeróbia* que caracteriza a hidrólise de X_S em ambiente aeróbio;
   - *Hidrólise anóxica* que ocorre nos reactores anóxicos desenvolvendo-se com uma taxa tipicamente inferior à verificada em ambiente aeróbio;
   - *Hidrólise anaeróbia* que caracteriza a hidrólise de X_S em ambiente anaeróbio. Sendo um dos processos menos estudados no âmbito dos sistemas de tratamento de efluentes, parece apresentar uma taxa tipicamente inferior à verificada em ambientes aeróbios e anóxicos sendo essa a hipótese admitida no ASM2.

   O modelo contempla estes aspectos através da introdução de factores de redução para a hidrólise em ambientes anóxicos (η_{NO}) e anaeróbios (η_{fe}) (Quadro 7-9).

   No Quadro 7-1 apresenta-se a estequiometria destes processos. A reacção básica consiste na solubilização do X_S em S_F, sendo produzidas $(1-f_{SI})$ unidades de S_F por cada unidade de X_S. Deste processo resulta ainda a produção de uma pequena fracção de S_I (f_{SI} unidades de S_I).

   No ASM2 o azoto e fósforo orgânicos não são considerados como componentes individualizados, encontrando-se integrados na concentração dos componentes orgânicos carbonatados (S_F, S_A, X_I, X_S, etc.). Para modelar as

transformações bioquímicas desses componentes, o ASM2 considera que os compostos carbonatados contêm fracções fixas de azoto e fósforo, genericamente referenciadas pelos símbolos $i_{N?}$ e $i_{P?}$. Assim, as transformações operadas nesses compostos determinam transformações nas componentes orgânicas de azoto e fósforo cuja estequiometria pode ser avaliada com base nos parâmetros $i_{N?}$ e $i_{P?}$. Esta abordagem permite simplificar significativamente o modelo. Caso contrário seria necessário considerar 2 novos componentes (azoto e fósforo orgânico particulado) e 6 novos processos de hidrólise (1 por cada ambiente possível para cada 1 dos 2 novos componentes). Seria, ainda, necessário introduzir 2 novos componentes (azoto e fósforo orgânico solúvel) e 2 novos processos: amonificação e fosfatização i.e. conversão do azoto e fósforo orgânico solúvel a azoto amoniacal e fosfatos. Assim, a estequiometria dos processos de hidrólise, apresentada no Quadro 7-1, contém coeficientes estequiométricos relativos aos componentes S_{NH} e S_{PO4}, designados genericamente pelo símbolo ν, cuja avaliação se baseia nas fracções de N e P dos compostos carbonatados envolvidos nestes processos bioquímicos e.g. a hidrólise de 1 unidade de X_S em ambiente aeróbio, irá produzir $\nu_{1,NH}$ unidades de S_{NH}. O valor de $\nu_{1,NH}$ é determinado com base na fracção de N em X_S e na fracção de N nos componentes carbonatados produzidos no processo de hidrólise: S_F e S_I. Na secção 7.1.3 será apresentado o procedimento de avaliação desses coeficientes estequiométricos.

	Componentes	S_F	S_{NH}	S_{PO4}	S_I	S_{ALK}	X_S	X_{SST}
i↓	Processos							
1	Hidrólise aeróbia	$1-f_{SI}$	$\nu_{1,NH}$	$\nu_{1,PO4}$	f_{SI}	$\nu_{1,ALK}$	-1	$\nu_{1,SST}$
2	Hidrólise anóxica	$1-f_{SI}$	$\nu_{2,NH}$	$\nu_{2,PO4}$	f_{SI}	$\nu_{2,ALK}$	-1	$\nu_{2,SST}$
3	Hidrólise anaeróbia	$1-f_{SI}$	$\nu_{3,NH}$	$\nu_{3,PO4}$	f_{SI}	$\nu_{3,ALK}$	-1	$\nu_{3,SST}$

Quadro 7-1 Estequiometria dos processo de hidrólise. Os coeficientes ν são determinados pela equação de conservação (7.1).

2. *Processos da biomassa heterotrófica*

Crescimento da biomassa heterotrófica usando S_F e S_A (processos 4 e 5). No ASM2 os microrganismos heterotróficos utilizam S_F e S_A como substratos. Dado que estes componentes existem simultaneamente em solução, o modelo considera a existência de 2 processos de crescimento semelhantes ocorrendo em paralelo. As equações das taxas de reacção (Quadro 7-9) possuem uma estrutura semelhante, diferindo basicamente no termo de Monod relativo ao substrato utilizado. Os parâmetros estequiométricos e cinéticos são iguais nos 2 processos.

Os termos de Monod para o azoto amoniacal e fosfatos são relativos à utilização destes componentes como nutrientes. Os mecanismos da limitação do crescimento da biomassa, resultante de baixas concentrações de nutrientes, não se encontram ainda devidamente esclarecidos. O modelo adopta assim uma abordagem simplificada de representação deste mecanismo, introduzindo um termo de Monod que limita a taxa de crescimento à medida que a concentração de nutrientes se reduz. As constantes de semi-saturação para estes

termos têm um valor reduzido de modo a efectuarem a sua "activação" apenas em situações de reduzida concentração de nutrientes.

O termo de alcalinidade tem uma função semelhante reflectindo a influência de níveis de alcalinidade reduzida no sistema.

De modo a impedir que, na situação de plena abundância de S_F e S_A, se obtenha uma taxa de crescimento global superior ao seu valor máximo, as equações contêm os termos $S_F/(S_F+S_A)$ e $S_A/(S_F+S_A)$. Numa situação de plena abundância desses componentes, os termos anteriores assumem o valor 0.5, limitando a taxa de cada um dos processos de crescimento a 50% do seu valor máximo e a um crescimento global de 100% do seu valor máximo. A estequiometria destes processos apresenta-se no Quadro 7-2. Além dos componentes indicados, estes processos envolvem ainda a incorporação de pequenas quantidades de azoto e fósforo (como nutrientes), produção de alcalinidade e sólidos suspensos. Os coeficientes estequiométricos relativos a esses componentes (S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST}) obtêm-se por aplicação de equações de conservação da massa e carga iónica de acordo com o exposto em 7.1.3.

Crescimento anóxico da biomassa heterotrófica usando S_F e S_A (*processos 6 e 7*). Estes processos são semelhantes aos verificados em ambiente aeróbio diferindo apenas por utilizarem os nitratos como receptor terminal de electrões. As equações das taxas de reacção generalizada apresentam-se no Quadro 7-9. O menor crescimento da biomassa verificado em ambiente anóxico é reflectido pela introdução do coeficiente de redução η_{NO}. Dado que neste ambiente o oxigénio funciona como elemento inibidor, as expressões apresentam um termo de inibição correspondente.

Fermentação (*processo 8*). O processo de fermentação é realizado pela biomassa heterotrófica em ambiente anaeróbio, envolvendo reacções bioquímicas de oxidação redução onde a transferência de electrões se faz entre compostos orgânicos. A energia libertada nesse processo é bastante reduzida pelo que o crescimento da biomassa tende a ser insignificante. O ASM2 admite um crescimento nulo pelo que o processo envolve unicamente a fermentação do substrato rapidamente biodegradável i.e. a transformação de S_F em S_A. A taxa de reacção é de 1ª ordem relativamente a X_H tendo S_F como componente limitante. O processo é inibido pela presença de O_2 e NO_3 (processo anaeróbio) pelo que a taxa de reacção apresenta os correspondentes termos de inibição. É igualmente afectado por níveis reduzidos de alcalinidade, aspecto que é modelado pela introdução de um termo de Monod relativo à concentração desse componente.

Lise da biomassa heterotrófica (*processo 9*). O ASM2 adopta o modelo de decaimento baseado no conceito de lise/regeneração. Assim, este processo é modelado de forma análoga ao definido para o ASM1. A taxa de reacção do processo é de primeira ordem relativamente à concentração de biomassa (Quadro 7-9) e é independente da concentração e tipo de receptor de electrões presente no sistema.

i↓	Componentes / Processos	S_O	S_F	S_A	S_{NO}	S_{N2}	X_I	X_S	X_H
4	Crescimento aeróbio com S_F	$1-\frac{1}{Y_H}$	$\frac{-1}{Y_H}$						1
5	Crescimento aeróbio com S_A	$1-\frac{1}{Y_H}$		$\frac{-1}{Y_H}$					1
6	Crescimento anóxico com S_F		$\frac{-1}{Y_H}$		$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$	$\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$			1
7	Crescimento anóxico com S_A			$\frac{-1}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$	$\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$			1
8	Fermentação		-1	1					
9	Lise						f_{XI}	$1-f_{XI}$	-1

Quadro 7-2 Estequiometria dos processos da biomassa heterotrófica. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade.

3. *Processos da biomassa acumuladora de fósforo.*

Os mecanismos da remoção biológica do fósforo não se encontram ainda totalmente esclarecidos, não obstante a intensa investigação desenvolvida nesse domínio. Assim, ainda não é possível obter um consenso generalizado relativamente à modelação destes processos, sendo portanto prematura a adopção de um modelo mecanístico muito detalhado (Henze *et al.* 1995). O ASM2 constitui um compromisso entre complexidade e capacidade de modelar adequadamente os sistemas de remoção biológica do fósforo, abordando os mecanismos mais essenciais do processo, mas aceitando algumas simplificações, fundamentalmente em processos cujo impacto no sistema é reduzido. O ASM2 adopta basicamente o modelo de Comeau-Wentzel descrito no Capítulo 2. Complementarmente assume que os PAO não utilizam nitratos como receptor terminal de electrões e o seu crescimento processa-se exclusivamente por utilização de PHA armazenado intracelularmente. Estas simplificações do modelo introduzem algumas limitações no seu domínio de aplicação, que serão abordadas mais adiante (7.1.5).

Armazenamento de PHA. (processo 10). O modelo assume que os PAO hidrolisam os polifosfatos armazenados internamente (X_{PP}), libertando S_{PO4} para a solução e utilizando a energia assim obtida para o armazenamento intracelular de produtos de fermentação (S_A), sob a forma de PHA. Este processo é fundamental dado que os PAO utilizam o PHA como substrato nos processos de crescimento e armazenamento de polifosfatos, em meio aeróbio. O processo ocorre fundamentalmente em meio anaeróbio. Porém, dado que o processo foi igualmente observado em ambientes anóxicos e aeróbios, a taxa de reacção generalizada não apresenta qualquer termo de inibição para o S_O e S_{NO} (Quadro 7-9). O modelo admite assim, implicitamente, que o armazenamento de PHA pode igualmente ocorrer em ambiente anóxico ou aeróbio. No Quadro 7-3 apresenta-se a estequiometria dos

processos da biomassa acumuladora de fósforo.

Armazenamento de polifosfatos (*processo 11*). O modelo assume que este processo ocorre exclusivamente em meio aeróbio. O armazenamento dos polifosfatos (X_{PP}) efectua-se por assimilação dos ortofosfatos (S_{PO4}) presentes em solução. Este armazenamento de polifosfatos é fundamental para os PAO dado que constitui o substrato utilizado em meio anaeróbio para a assimilação dos produtos de fermentação (S_A). A remoção do fósforo resulta da particularidade de estes microrganismos, quando expostos alternadamente a ambientes anaeróbios e aeróbios, armazenarem fosfatos em quantidades superiores às suas necessidades metabólicas, retendo assim um excesso de fósforo no seu interior. Esse fósforo é finalmente retirado do sistema através do fluxo de lamas em excesso. A energia necessária ao armazenamento de X_{PP} resulta da utilização, como substrato, do PHA armazenado internamente (predominantemente na fase anaeróbia). Nesse processo, verifica-se que o armazenamento de X_{PP} tende a diminuir à medida que o armazenamento intracelular se aproxima da saturação. Assim, a taxa de reacção do processo apresenta um termo de inibição que se activa à medida que a relação X_{PP}/X_{PAO} atinge o seu valor limite K_{MAX} (Quadro 7-9).

Crescimento dos PAO (*processo 12*). O modelo assume que o crescimento destes microrganismos utiliza como único substrato o PHA acumulado internamente. É reconhecido que os PAO podem utilizar directamente substratos solúveis, nomeadamente S_A. No entanto, a concentração de S_A nos reactores aeróbios dos sistemas de remoção de nutrientes é normalmente tão reduzida que não justifica a introdução deste processo. O modelo considera igualmente que o crescimento dos PAO ocorre exclusivamente em ambiente aeróbio. Esta é uma simplificação importante do modelo, dado ser reconhecido que uma fracção dos PAO podem crescer em ambiente anóxico. Na secção 7.1.5 são discutidas as implicações desta abordagem.
Os termos de Monod relativos à concentração de S_{NH} e S_{PO4} referem-se à utilização destes componentes como nutrientes, tendo normalmente valores muito próximos da unidade. No Quadro 7-3 apresenta-se a estequiometria deste processo.

Lise dos PAO e produtos intracelulares (*processos 13, 14, 15*). Dado que os PAO possuem produtos acumulados internamente, cuja concentração é considerada separadamente da dos microrganismos, torna-se necessário considerar 3 processos de decaimento distintos: dos microrganismos (X_{PAO}), de X_{PP} e de X_{PHA}. O ASM2 inclui assim 3 processos distintos de lise, todos eles com taxas de 1ª ordem relativamente ao componente destruído (Quadro 7-9). Os valores considerados por defeito para os 3 coeficientes de lise são idênticos (Quadro 7-10) o que corresponde a considerar que a composição dos PAO não se altera durante o processo de decaimento. Porém, evidências experimentais apontam para uma taxa mais elevada na lise de X_{PP}, o que poderá ser modelado através de um coeficiente de lise mais elevado. No Quadro 7-3 apresenta-se a estequiometria destes processos. Assim, a lise de X_{PHA} e X_{PP} conduz à produção de uma quantidade equivalente de S_A e S_{PO4}, respectivamente. Para os PAO, a estequiometria do decaimento é idêntica à dos microrganismos heterotróficos i.e. segue o modelo de lise/regeneração.

i↓	Componentes / Processos	S_O	S_A	S_{PO4}	X_I	X_S	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}
10	Armazenamento de X_{PHA}		-1	Y_{PO4}				Y_{PO4}	1
11	Armazenamento de X_{PP}	$-Y_{PHA}$		-1				1	$-Y_{PHA}$
12	Crescimento aeróbio com X_{PAO}	$1-\frac{1}{Y_H}$		$-i_{PBM}$			1		$\frac{-1}{Y_H}$
13	Lise de X_{PAO}			$\nu_{13,PO4}$	f_{XI}	$1-f_{XI}$	-1		
14	Lise de X_{PP}			1				-1	
15	Lise de X_{PHA}		1						-1

Quadro 7-3 Estequiometria dos processos dos PAO. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade.

4. *Processos dos microrganismos autótrofos.*

À semelhança do ASM1 (e ASM3), o ASM2 modela o processo de nitrificação como sendo constituído por uma só fase, efectuando a conversão directa do S_{NH} em S_{NO}. A introdução da modelação dos nitritos iria introduzir um grau de complexidade adicional que, normalmente, não se justifica, face aos reduzidos níveis de nitritos nos sistemas de tratamento de efluentes domésticos, que constitui o domínio fundamental de aplicação do modelo. Assim, para a biomassa autotrófica o modelo contempla apenas 2 processos: o crescimento em ambiente aeróbio e o decaimento (Quadro 7-9).

Crescimento dos autótrofos (*processo 16*). O processo é modelado de forma idêntica à do ASM1 havendo apenas a introdução de um novo termo de Monod relativo à utilização do fósforo como nutriente e outro relativo à alcalinidade no sistema.

Decaimento dos autótrofos (*processo 17*). Este processo é modelado de forma análoga à definida para o ASM1 i.e. com base no conceito de lise/regeneração.

A estequiometria destes processos indica-se no Quadro 7-4.

i↓ Processos / Componentes	S_O	S_{NH}	S_{NO}	S_{PO4}	X_I	X_S	X_A
16 Crescimento de X_A	$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$-i_{NBM}-\frac{1}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{PB;M}$			1
17 Lise de X_A		$\nu_{17,NH}$		$\nu_{17,PO4}$	f_{XI}	$1-f_{XI}$	-1

Quadro 7-4 Estequiometria dos processos da biomassa autotrófica. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade.

5. *Precipitação química do fósforo*

A remoção do fósforo por precipitação química é um processo utilizado frequentemente nos sistemas de tratamento biológico de efluentes quer como principal processo de remoção desse componente quer como um complemento aos processos de remoção biológica, por forma a garantir níveis reduzidos de fósforo total no efluente final. Assim, o ASM2 apresenta um modelo de precipitação química que permite representar adequadamente essas situações. O modelo é constituído por 2 processos: precipitação e redissolução do fósforo e introduz 2 novos componentes (já definidos anteriormente): X_{MeOH} e X_{MeP}.

Precipitação e redissolução do fósforo (*processos 18 e 19*). O modelo assume que a precipitação e redissolução são processos reversíveis que, em situação de regime permanente, se encontram em equilíbrio: $X_{MeOH}+S_{PO4} \Leftrightarrow X_{MeP}$. No Quadro 7-9 indicam-se as expressões da taxa generalizada para estes processos. Dado que o processo de redissolução é afectado por baixos níveis de alcalinidade, a expressão da taxa de reacção possui um termo de Monod associado a este componente. A estequiometria destes processos indica-se no Quadro 7-5. Os valores indicados baseiam-se na hipótese de ser utilizado como precipitante o cloreto férrico, $FeCl_3$ e admitindo que a precipitação do fósforo se faz sob a forma de $FePO_4+Fe(OH)_3$.

Deste processo resulta a produção de sólidos suspensos totais e uma redução da alcalinidade, encontrando-se essas transformações reflectidas nos coeficientes estequiométricos apresentados no Quadro 7-5. Os coeficientes relativos à alcalinidade são avaliados com base no princípio da conservação da carga iónica, de acordo com o procedimento indicado na secção seguinte.

i↓ Processos / Componentes	S_{PO4}	S_{ALK}	X_{MeOH}	X_{MeP}	X_{SST}
18 Precipitação	-1	$\nu_{19,ALK}$	-3.45	4.87	1.42
19 Redissolução	1	$\nu_{20,ALK}$	3.45	-4.87	-1.42

Quadro 7-5 Estequiometria dos processos de precipitação química do fósforo. Os valores numéricos correspondem à hipótese de se utilizar cloreto férrico $FeCl_3$ para a precipitação do fósforo sob a forma de $FePO_4+Fe(OH)_3$.

7.1.3 ESTEQUIOMETRIA

A estequiometria traduz basicamente as proporções de combinação dos diferentes componentes intervenientes num dado processo bioquímico, reflectindo necessariamente o principio da conservação da massa e carga iónica. No ASM2, à semelhança do ASM3, as equações de conservação da massa e carga iónica são utilizadas para avaliação da alguns dos coeficientes estequiométricos do modelo.

No ASM2, os elementos relativamente aos quais é possível estabelecer equações da continuidade são a CQO, o azoto, o fósforo, a carga iónica e os sólidos totais.

A equação genérica da conservação para o elemento *k* (CQO, N, P, carga iónica e SST) tem a forma:

$$\sum_j \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0 \tag{7.1}$$

onde:

- $\nu_{i,j}$ representa o coeficiente estequiométrico do componente *j* no processo *i* $\left(M_j M_c^{-1}\right)$
- $\iota_{k,j}$ representa o factor de conversão das unidades do componente *j* nas unidades do elemento *k*, nas quais se estabelece a equação da continuidade $\left(M_k M_j^{-1}\right)$

No Quadro 7-6 indicam-se os factores de conversão a adoptar no estabelecimento das equações da continuidade. Os valores numéricos resultam das relações estequiométricas obtidas com base na composição química dos compostos. Assim, e.g. o coeficiente $\iota_{CQO,5} = -64/14$ resulta da estequiometria da reacção $NO_3^- + H_2O + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 2O_2$ que indica que uma mole de nitratos (14 g N) liberta 64 g O_2 i.e. uma CQO negativa de 64g.

Os coeficientes identificados com o símbolo $i_?$ não podem ser definidos por essa via dado não ser possível estabelecer relações estequiométricas exactas. Assim, estes coeficientes devem ser obtidos com base em análises químicas que permitam definir a fracção do elemento *k* no componente *j*.

No ASM2 as 5 equações da continuidade permitem avaliar os coeficientes estequiométricos para os componentes:

- S_O (e S_{NO}, S_{N2} na desnitrificação) com base na conservação da CQO;
- S_{NH} com base na conservação do N;
- S_{PO4} com base na conservação do P;
- S_{ALK} com base na conservação da carga iónica;
- X_{SST} com base na conservação dos sólidos totais

O processo é semelhante ao definido para o ASM3. Assim e.g. o coeficiente estequiométrico para o azoto amoniacal, no processo de crescimento de X_H com S_F, em ambiente aeróbio (Quadro 7-2), pode ser avaliado pela expressão:

$$\nu_{4,4} \cdot 1 + \left(-\frac{1}{Y_H} \right) \cdot i_{NSF} + (1) \cdot i_{NBM} = 0$$

e para os valores por defeito para os parâmetros estequiométricos e de composição definidos no Quadro 7-7 tem-se:

$$\nu_{4,4} - \frac{1}{0.63} \cdot 0.03 + 0.07 = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \nu_{4,4} = -0.022$$

ou, para o crescimento de X_H com S_A, em ambiente aeróbio:

$$\nu_{5,4} \cdot 1 + \left(-\frac{1}{Y_H} \right) \cdot 0 + (1) \cdot i_{NBM} = 0 \quad \Rightarrow \qquad \nu_{5,4} = -i_{NBM} = -0.07$$

Elemento conservativo → k			CQO	N	P	Carga iónica	SST
			$i_{CQO,j}$	$i_{N,j}$	$i_{P,j}$	$i_{Carga,j}$	$i_{SST,i}$
j ↓	Componentes	Unidades	gCQO	gN	gP	Mole	gSST
1	S_O	gO_2	-1				
2	S_F	gCQO	1	i_{NSF}	i_{PSF}		
3	S_A	gCQO	1			-1/64	
4	S_{NH}	gN		*1*		1/14	
5	S_{NO}	gN	-64/14	*1*		-1/14	
6	S_{PO4}	gP			*1*	-1.5/31	
7	S_I	gCQO	1	i_{NSI}	i_{PSI}		
8	S_{ALK}	Mole HCO_3^-				-1	
9	S_{N2}	gN	-24/14	1			
10	X_I	gCQO	1	i_{NXI}	i_{PXI}		i_{TSXI}
11	X_S	gCQO	1	i_{NXS}	i_{PXS}		i_{TSXS}
12	X_H	gCQO	1	i_{NBM}	i_{PBM}		i_{TSBM}
13	X_{PAO}	gCQO	1	i_{NBM}	i_{PBM}		i_{TSBM}
14	X_{PP}	gP			1	-1/31	3.23
15	X_{PHA}	gCQO	1				0.60
16	X_A	gCQO	1	i_{NBM}	i_{PBM}		i_{TSBM}
17	X_{SST}	gSST					-1
18	X_{MeOH}	gSST					1
19	X_{MeP}	gSST			0.205		1

Quadro 7-6 Matriz de composição para o ASM2. Os valores não indicados são nulos (adaptado de Henze *at al.* 1995).

No Quadro 7-7 apresentam-se valores típicos para os parâmetros estequiométricos no ASM2 bem como dos coeficientes $i_?$. Alguns destes valores, em particular os coeficientes de crescimento para os PAO são meramente indicativos dada a reduzida experiência neste domínio. Os valores dos coeficientes $i_?$ são igualmente indicativos, definindo fundamentalmente uma ordem de grandeza para esses parâmetros. A sua avaliação deve efectuar-se com base em análises químicas da composição dos diferentes componentes no sistema particular em análise.

Com base na metodologia exposta e nos valores por defeito dos parâmetros estequiométricos (Quadro 7-7), apresenta-se no Quadro 7-8 a correspondente matriz estequiométrica do ASM2.

7.1.4 CINÉTICA

As expressões que definem a cinética dos diversos processos considerados no ASM2 e apresentadas anteriormente, resumem-se no Quadro 7-9.

No Quadro 7-10 apresenta-se a definição e os valores por defeito para os parâmetros cinéticos do modelo, para as temperaturas de 10 e 20°C. Relativamente aos coeficientes de semi-saturação K_i, o seu valor, para um dado componente, varia com a espécie de microrganismos ou função que o componente desempenha no processo (e.g. K_O para os heterótrofos é bastante inferior ao valor encontrado para os autótrofos e K_{NH} é bastante inferior para a utilização de S_{NH} como nutriente que como substrato).

O conjunto de expressões das taxas de reacção generalizadas indicadas no Quadro 7-9 conjuntamente com os valores dos parâmetros cinéticos do modelo (e.g. os fornecidos por defeito no Quadro 7-10), resumem a cinética global do ASM2.

À semelhança do definido para o ASM1 e ASM3, a taxa de reacção global para o componente j (r_j) é dada pelo somatório dos produtos dos coeficientes estequiométricos pelas taxas de reacção generalizadas de todos os processo em que o componente participa:

$$r_j = \sum_i \nu_{i,j} \cdot \rho_i \qquad (7.2)$$

Símbolo	Designação	Valor	Unidades
	Valores típicos dos parâmetros estequiométricos		
Hidrólise			
f_{SI}	Fracção de S_I produzida por hidrólise	0.00	g CQO g^{-1} CQO
Heterótrofos: X_H			
Y_H	Coeficiente de crescimento heterotrófico	0.63	g CQO g^{-1} CQO
f_{XI}	Fracção de X_I produzida por lise da biomassa	0.10	g CQO g^{-1} CQO
Acumuladores de fósforo: X_{PAO}			
Y_{PAO}	Coeficiente de crescimento (biomassa/PHA)	0.63	g CQO g^{-1} CQO
Y_{PO4}	Consumo de PP (libertação de S_{PO4})para armazenamento de PHA	0.40	g P g^{-1}CQO
Y_{PHA}	Consumo de PHA para armazenamento de PP	0.20	g CQO g^{-1} CQO
f_{XI}	Fracção de X_I produzida por lise da biomassa	0.10	g CQO g^{-1} CQO
Autótrofos: X_A			
Y_A	Coeficiente de crescimento autotrófico	0.24	g CQO g^{-1}N
f_{XI}	Fracção de X_I produzida por lise da biomassa	0.10	g CQO g^{-1} CQO
	Valores típicos dos parâmetros de composição		
Azoto			
Material solúvel			
i_{NSI}	Fracção de N no S_I	0.01	g N g^{-1}CQO
i_{NSF}	Fracção de N no S_F	0.03	g N g^{-1} CQO
Material particulado			
i_{NXI}	Fracção de N no X_I	0.03	g N g^{-1} CQO
i_{NXS}	Fracção de N no X_S	0.04	g N g^{-1} CQO
i_{NBM}	Fracção de N na biomassa, X_H, X_A,X_{PAO}	0.07	g N g^{-1} CQO
Fósforo			
Material solúvel			
i_{PSI}	Fracção de P no S_I	0.00	g P g^{-1} CQO
i_{PSF}	Fracção de P no S_F	0.01	g P g^{-1} CQO
Material particulado			
i_{PXI}	Fracção de P no X_I	0.01	g P g^{-1} CQO
i_{PXS}	Fracção de P no X_S	0.01	g P g^{-1} CQO
i_{PBM}	Fracção de P na biomassa, X_H, X_A,X_{PAO}	0.02	g P g^{-1} CQO
Sólidos suspensos totais			
i_{TSXI}	Relação SST/CQO para o X_I	0.75	g SST g^{-1} CQO
i_{TSXS}	Relação SST/CQO para o X_S	0.75	g SST g^{-1} CQO
i_{TSBM}	Relação SST/CQO na biomassa, X_H, X_A, X_{PAO}	0.90	g SST g^{-1} CQO

Quadro 7-7 Valores por defeito para os parâmetros estequiométricos e de composição para o ASM2.

MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA PARA OS COMPONENTES SOLÚVEIS										
	Processos	S_O	S_F	S_A	S_{NH}	S_{NO}	S_{PO}	S_I	S_{ALK}	S_{N2}
1	Hidrólise aeróbia		1.00		0.01			0.00	0.001	
2	Hidrólise anóxica		1.00		0.01			0.00	0.001	
3	Hidrólise anaeróbia		1.00		0.01			0.00	0.001	
Microrganismos Heterotróficos										
4	Crescimento aeróbio com S_F	-0.59	-1.59		-0.022		-0.004		-0.001	
5	Crescimento aeróbio com S_A	-0.59		-1.59	-0.07		-0.02		0.021	
6	Crescimento anóxico com S_F		-1.59		-0.022	-0.21	-0.004		0.014	0.21
7	Crescimento anóxico com S_A			-1.59	-0.07	-0.21	-0.02		0.036	0.21
8	Fermentação		-1	1.00	0.03		0.01		0.014	
9	Lise				0.031		0.01		0.002	
Microrganismos acumuladores de fósforo										
10	Armazenamento de X_{PHA}			-1.00			0.40		-0.004	
11	Armazenamento de X_{PP}	-0.20					-1.00		0.048	
12	Crescimento aeróbio com X_{PHA}	-0.60			-0.07		-0.02		-0.004	
13	Lise de X_{PAO}				0.031		0.01		0.002	
14	Lise de X_{PP}						1.00		-0.048	
15	Lise de X_{PHA}			1.00					-0.016	
Microrganismos autotróficos										
16	Crescimento de X_A	-18.0			-4.24	4.17	-0.02		-0.600	
17	Lise de X_A				0.031		0.01		0.002	
Precipitação química do fósforo com $Fe(OH)_3$										
18	Precipitação						-1.00		0.048	
19	Redissolução						1.00		-0.048	

MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA PARA OS COMPONENTES PARTICULADOS										
		X_I	X_S	X_H	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_A	X_{SST}	X_{MeOH}	X_{MeP}
1	Hidrólise aeróbia		-1						-0.75		
2	Hidrólise anóxica		-1						-0.75		
3	Hidrólise anaeróbia		-1						-0.75		
Microrganismos Heterotróficos											
4	Crescimento aeróbio com S_F			1					0.90		
5	Crescimento aeróbio com S_A			1					0.90		
6	Crescimento anóxico com S_F			1					0.90		
7	Crescimento anóxico com S_A			1					0.90		
8	Fermentação										
9	Lise	0.10	0.90	-1					-0.15		
Microrganismos acumuladores de fósforo											
10	Armazenamento de X_{PHA}					-0.40	1.00		-0.69		
11	Armazenamento de X_{PP}					1.00	-0.20		3.11		
12	Crescimento aeróbio com X_{PHA}				1		-1.60		-0.06		
13	Lise de X_{PAO}	0.10	0.90		-1				-0.15		
14	Lise de X_{PP}					-1			-3.23		
15	Lise de X_{PHA}						-1		-0.60		
Microrganismos autotróficos											
16	Crescimento de X_A							1	0.90		
17	Lise de X_A	0.10	0.90					-1	-0.15		
Precipitação química do fósforo com $Fe(OH)_3$											
18	Precipitação								1.42	-3.45	4.87
19	Redissolução								-1.42	3.45	-4.87

Quadro 7-8 Matriz estequiométrica do ASM2 para os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e de composição.

i↓	PROCESSOS	TAXA DE REACÇÃO GENERALIZADA ρ_i
Hidrólise		
1	Hidrólise aeróbia	$K_h \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
2	Hidrólise anóxica	$K_h \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
3	Hidrólise anaeróbia	$K_h \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
Microrganismos Heterotróficos		
4	Crescimento aeróbio com S_F	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
5	Crescimento aeróbio com S_A	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
6	Crescimento anóxico com S_F	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot X_H$
7	Crescimento anóxico com S_A	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot X_H$
8	Fermentação	$q_{fe} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_F}{K_{fe} + S_F} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
9	Lise	$b_H \cdot X_H$
Microrganismos acumuladores de fósforo		
10	Armazenamento de X_{PHA}	$q_{PHA} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
11	Armazenamento de X_{PP}	$q_{PP} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PS} + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
12	Crescimento aeróbio com X_{PHA}	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
13	Lise de X_{PAO}	$b_{PAO} \cdot X_{PAO} \cdot S_{ALK}/(K_{ALK} + S_{ALK})$
14	Lise de X_{PP}	$b_{PP} \cdot X_{PP} \cdot S_{ALK}/(K_{ALK} + S_{ALK})$
15	Lise de X_{PHA}	$b_{PHA} \cdot X_{PHA} \cdot S_{ALK}/(K_{ALK} + S_{ALK})$
Microrganismos autotróficos		
16	Crescimento de X_A	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_A$
17	Lise de X_A	$b_A \cdot X_A$
Precipitação química do fósforo com $Fe(OH)_3$		
18	Precipitação	$k_{PRE} \cdot S_{PO4} \cdot X_{MeOH}$ $\quad k_{PRE}$=1 m^3 (gFe(OH)$_3$)$^{-1}$ d^{-1}
19	Redissolução	$k_{RED} \cdot X_{MeP} \cdot S_{ALK}/(K_{ALK} + S_{ALK})$ $\quad k_{RED}$ = 0.6 d^{-1}

Quadro 7-9 Taxas de reacção generalizadas para o ASM2.

Símbolo	Designação	Valores típicos 10°C	20 °C	Unidades
HIDRÓLISE				
K_h	Taxa máxima específica de hidrólise	2.00	3.0	g X_S g^{-1} X_H d^{-1}
η_{NO}	Factor de redução da hidrólise anóxica	0.60	0.60	-
η_{fe}	Factor de redução da hidrólise anaeróbia	0.10	0.10	-
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0.20	0.20	g O_2 m^{-3}
K_{NO}	Constante de semi-saturação para o S_{NO}	0.50	0.50	g N m^{-3}
K_X	Constante de semi-saturação da hidrólise	0.30	0.10	g X_S g^{-1} X_H
ORGANISMOS HETEROTRÓFICOS				
μ_H	Taxa específica máxima de crescimento	3.00	6.00	g S_S g^{-1} X_H d^{-1}
q_{fe}	Taxa específica máxima de fermentação	1.50	3.00	g S_F g^{-1} X_H d^{-1}
η_{NO}	Factor de redução anóxico	0.80	0.80	-
b_H	Coeficiente de lise de X_H	0.20	0.40	d^{-1}
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0.20	0.20.	g O_2 m^{-3}
K_F	Constante de semi-saturação para o crescimento com S_F	4.00	4.00	gCQO m^3
K_{fe}	Constante de semi-saturação para a fermentação de S_F	20.00	20.00	gCQO m^3
K_A	Constante de semi-saturação para o S_A	4.00	4.00	gCQO m^3
K_{NO}	Constante de semi-saturação para o S_{NO}	0.50.	0.50.	g NO_3—N m^{-3}
K_{NH}	Constante de semi-saturação para o S_{NH} (nutriente)	0.05	0.05	g N m^{-3}
K_P	Constante de semi-saturação para o S_{PO4} (nutriente)	0.01	0.01	gN m^{-3}
K_{ALK}	Constante de semi-saturação para a S_{ALK}	0.10	0.10	mole HCO_3^- m^{-3}
ORGANISMOS ACUMULADORES DE FÓSFORO				
q_{PHA}	Constante de armazenamento de PHA	2.00	3.00	gX_{PHA} $g^{-1}X_{PAO\,d}$ $^{-1}$
q_{PP}	Constante de armazenamento de PP	1.00	1.50	gX_{PP} $g^{-1}X_{PAO\,d}$ $^{-1}$
μ_{PAO}	Taxa específica máxima de crescimento PAO's	0.67	1.00	d^{-1}
b_{PAO}	Coeficiente de lise de PAO's	0.10	0.20	d^{-1}
b_{PP}	Coeficiente de lise de X_{PP}	0.10	0.20	d^{-1}
b_{PHA}	Coeficiente de lise de X_{PHA}	0.10	0.20	d^{-1}
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0.20	0.20	g O_2 m^{-3}
K_A	Constante de semi-saturação para o S_A	4.00	4.00	gCQO m^3
K_{NH}	Constante de semi-saturação para o S_{NH} (nutriente)	0.05	0.05	gN m^3
K_{PS}	Constante de semi-saturação para o S_{PO4} no armazenamento de X_{PP}	0.20	0.20	gP m^{-3}
K_P	Constante de semi-saturação para o S_{PO4} (nutriente)	0.01	0.01	gP m^{-3}
K_{ALK}	Constante de semi-saturação para a S_{ALK}	0.10	0.10	mole HCO_3^- m^{-3}
K_{PP}	Coeficiente de semi-saturação para a hidrólise de X_{PP}	0.01	0.01	gX_{PP} $g^{-1}X_{PAO}$
K_{MAX}	Limite máximo da relação X_{PP}/X_{PAO}	0.34	0.34	gX_{PP} $g^{-1}X_{PAO}$
K_{IPP}	Coeficiente de inibição para o armazenamento de X_{PP}	0.02	0.02	gX_{PP} $g^{-1}X_{PAO}$
K_{PHA}	Constante de semi-saturação para o X_{PHA}	0.01	0.01	gX_{PHA} $g^{-1}X_{PAO}$
ORGANISMOS AUTOTRÓFICOS, NITRIFICAÇÃO				
μ_A	Taxa específica máxima de crescimento	0.35	1.00	d^{-1}
b_A	Coeficiente de decaimento	0.05	0.15	d^{-1}
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0.50	0.50	g O_2 m^{-3}
K_{NH}	Constante de semi-saturação para o S_{NH}	1.00	1.00	g N m^{-3}
K_{ALK}	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0.50	0.50	mole HCO_3^- m^{-3}
K_P	Constante de semi-saturação para o S_{PO4} (nutriente)	0.01	0.01	gP m^{-3}
PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DO FÓSFORO				
k_{PRE}	Constante de precipitação do fósforo	1.00	1.00	$m^3(Fe(OH)_3)^{-1}d^{-1}$
k_{RED}	Constante de redissolução do fósforo	0.60	0.60	d^{-1}
K_{ALK}	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0.50	0.50	mole HCO_3^- m^{-3}

Quadro 7-10 Valores por defeito para os parâmetros cinéticos do ASM2.

7.1.5 LIMITAÇÕES DO ASM2

Conforme referido anteriormente, o ASM2 assume um conjunto de hipóteses relativas à modelação dos mecanismos da remoção biológica do fósforo que introduzem algumas limitações no seu campo de aplicação.

As hipóteses consideradas e as suas implicações ao nível da modelação dos sistemas de remoção biológica do fósforo são basicamente as seguintes:

1. *Os PAO não utilizam o NO_3 como receptor de electrões.* Esta hipótese tem implicações significativas na modelação dos processos em ambiente anaeróbio e anóxico, designadamente:
    a. *Ambiente anaeróbio.* É um facto reconhecido que o presença de nitratos no compartimento anaeróbio reduz a eficiência dos sistemas de remoção biológica da fósforo. Existem basicamente 3 mecanismos para explicar este comportamento. O primeiro admite uma competição directa por substrato (S_A) entre os PAO e os (restantes) heterótrofos que possuem a capacidade de desnitrificar. A redução do S_A disponível para os PAO traduz-se num menor armazenamento de PHA e consequentemente numa menor assimilação de fosfatos na zona aeróbia. O 2° mecanismo resulta da diminuição da taxa de fermentação provocada pelo facto de os microrganismos heterótrofos que utilizam o metabolismo da desnitrificação não participarem na fermentação de S_F em S_A. A redução na produção de S_A na fase anaeróbia conduz a um menor armazenamento de PHA com a consequente redução no substrato disponível na fase aeróbia para o armazenamento de polifosfatos. O 3° mecanismo admite que uma parte dos PAO possui a capacidade de desnitrificar. Ao passar para um metabolismo de utilização dos nitratos, esta fracção dos PAO deixa de utilizar a hidrólise dos polifosfatos armazenados intracelularmente como fonte de energia. Assim, desaparece a necessidade de efectuar o armazenamento de polifosfatos na fase aeróbia, com a consequente deterioração da remoção de fósforo no sistema. O ASM2 permite modelar o 2 primeiros mecanismos. Contudo o 3° mecanismo não é considerado no modelo. Assim, o modelo é aplicável em situações onde ocorram reduzidas concentrações de nitratos no reactor anaeróbio dado que o impacto no sistema é pouco significativo e o modelo considera parte dos mecanismos desencadeados pela presença desse componente. Para sistemas com elevadas concentrações de nitratos no compartimento anaeróbio, o modelo deixa de ser aplicável.

    b. *Ambiente anóxico.* A hipótese de que os PAO não podem desnitrificar significa que, para este grupo de microrganismos, os compartimento anóxicos funcionam como se fossem anaeróbios. Na realidade há evidências experimentais que uma fracção dos PAO apresenta a capacidade de desnitrificar. Contudo, o ASM2 não contempla esse mecanismo em virtude de este não se encontrar devidamente compreendido na fase em que o modelo foi apresentado. Assim, no ASM2, a modelação do mecanismo de desnitrificação, possivelmente desenvolvido por uma fracção dos PAO, só poderá ser efectuada através de um incremento da taxa de desnitrificação dos (outros)

heterótrofos (X_H) i.e. através de um aumento do factor de redução anóxico (η_{NO}) para os processos da biomassa heterotrófica.

2. *O modelo não inclui um grupo de microrganismos com a capacidade de armazenar PHA intracelularmente sem recorrer à hidrólise de polifosfatos como fonte de energia* i.e. microrganismos com as características dos MAG (microrganismos acumuladores de glicogénio), propostos por Mino *et al.* (1987). Estes microrganismos armazenam S_A intracelularmente, na fase anaeróbia, utilizando como fonte de energia a hidrólise do glicogénio armazenado na fase aeróbia. Ao armazenarem S_A este microrganismos entram em competição com os PAO reduzindo assim a sua taxa de crescimento. Dado que não utilizam os polifosfatos como fonte de energia, não efectuam o seu armazenamento na fase aeróbia i.e. não promovem a remoção de fosfatos do sistema contribuindo assim para a deterioração do processo de remoção biológica do fósforo. Todavia, este tipo de ocorrência não é frequente nos sistemas de tratamento de águas residuais domésticas pelo que este aspecto não constitui uma limitação importante do ASM2.

3. *O modelo assume que os PAO crescem em meio aeróbio utilizando exclusivamente PHA.* Sendo reconhecido que os PAO possuem a capacidade de utilizar directamente substratos solúveis (e.g. S_A), o modelo não contempla essa utilização directa. Admite todavia a utilização de S_A, em meio aeróbio, para o armazenamento de PHA, mas sem crescimento da biomassa. O PHA armazenado pode em seguida ser utilizado como substrato no processo de crescimento aeróbio dos PAO. Contempla assim, de forma indirecta, o crescimento dos PAO em meio aeróbio a partir da utilização de outros substratos. Contudo, este mecanismo não é suficiente para modelar correctamente a possibilidade de utilização directa de substratos solúveis, em ambiente aeróbio, particularmente em situações de elevada concentração desses componentes. Assim, o ASM2 não permite a correcta modelação de sistemas com elevada concentração de S_A no reactor aeróbio. No entanto, nos sistemas de tratamento de águas residuais domésticas, a ocorrência de elevadas concentrações de S_A nos reactores aeróbios é pouco provável pelo que esta não constitui uma limitação importante do modelo.

7.2 O MODELO ASM2d

O ASM2d constitui uma extensão do ASM2 e apresenta como diferença básica o facto de considerar que os microrganismos acumuladores de fósforo possuem a capacidade de desnitrificar.

No ASM2 é admitido que os PAO não podem desnitrificar. À data da apresentação do modelo esta questão não se encontrava suficientemente esclarecida admitindo-se esta hipótese simplificativa mas reconhecendo todavia que poderia conduzir a resultados menos correctos em situações de elevada concentração de nitratos nos compartimentos anaeróbios ou na modelação dos processos anóxicos.

Desde a data de apresentação do ASM2 (Henze *et al.* 1995), foi possível demonstrar (Mino *et al.* 1995, Meinhold *et al.* 1999), que os PAO, no contexto da modelação de sistemas de remoção de nutrientes, podem considerar-se como sendo formados por 2 fracções, uma das quais com capacidade de desnitrificar.

Estes resultados conduziram à revisão do ASM2 e ao desenvolvimento do ASM2d, que contempla uma nova abordagem de modelação do comportamento dos PAO.

Assim, o ASM2d constitui uma pequena modificação do ASM2, incluindo 2 novos processos de modo a modelar a possibilidade de os PAO crescerem e armazenarem polifosfatos intracelularmente, em ambiente anóxico.

Na modelação dos restantes processos o ASM2d é idêntico ao ASM2. Assim, o domínio de aplicação do ASM2d continua a restringir-se aos sistemas de tratamento de águas residuais predominantemente domésticas.

7.2.1 OS COMPONENTES DO MODELO

A abordagem utilizada para a introdução da capacidade dos PAO desnitrificarem consistiu na adopção de um factor de redução anóxico (η_{NO}) que multiplica a concentração de PAO e determina que apenas uma fracção η_{NO} desses microrganismos pode desnitrificar. Com esta abordagem não é necessária a introdução de novos componentes no modelo (e.g. considerando 2 fracções distintas de PAO's). Assim, a estrutura de componentes do ASM2d mantém a forma e significado definidos no ASM2.

7.2.2 OS PROCESSOS DO MODELO

Os processos que integram o ASM2d são análogos aos do ASM2, havendo apenas a inclusão de 2 novos processos associados ao crescimento e armazenamento de polifosfatos, pelos PAO, em ambiente anóxico:

Armazenamento anóxico de polifosfatos (*processo 12*). O modelo assume que o armazenamento de polifosfatos pode ocorrer em ambiente anóxico. O armazenamento de (X_{PP}) efectua-se por assimilação dos ortofosfatos (S_{PO4}) presentes em solução, sendo a energia necessária a esse processo obtida por respiração anóxica do X_{PHA} armazenado intracelularmente. Em meio anóxico verifica-se uma redução da taxa de armazenamento de X_{PP}. O ASM2d modela essa situação adoptando um factor de redução da actividade em ambiente anóxico (η_{NO}). Esta redução de actividade é atribuída ao facto de apenas uma fracção dos PAO poderem desnitrificar. No entanto ela também pode ser explicada considerando que todos os PAO podem desnitrificar mas apenas a uma taxa reduzida. O parâmetro η_{NO} permite modelar qualquer das situações.

Crescimento anóxico dos PAO (processo 14). O modelo assume que o crescimento destes microrganismos pode efectuar-se em meio anóxico, utilizando como único substrato o PHA acumulado internamente. Em ambiente anóxico verifica-se uma redução na taxa de crescimento dos PAO que é modelada pela introdução de um factor de redução da actividade η_{NO} (idêntico ao definido para o processo 12). Este parâmetro reflecte o facto de apenas uma fracção dos PAO apresentar a capacidade de desnitrificar ou que a desnitrificação dos PAO se processa a uma taxa reduzida.

No quadro seguinte apresenta-se a estequiometria dos processos da biomassa acumuladora de fósforo.

i↓	Componentes / Processos	S_O	S_A	S_{N2}	S_{NO}	S_{PO}	X_I	X_S	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}
10	Armazenamento de X_{PHA}		-1			Y_{PO4}				$-Y_{PO4}$	1
11	Armazenamento aeróbio de X_{PP}	$-Y_{PHA}$				-1				1	$-Y_{PHA}$
12	Armazenamento anóxico de X_{PP}			$-\nu_{12,NO}$	$\nu_{12,NO}$	-1				1	$-Y_{PHA}$
13	Crescimento aeróbio com X_{PAO}	$1-\frac{1}{Y_H}$				$-i_{PBM}$			1		$-1/Y_H$
14	Crescimento anóxico com X_{PAO}			$-\nu_{14,NO}$	$\nu_{14,NO}$	$-i_{PBM}$			1		$-1/Y_H$
15	Lise de X_{PAO}					$\nu_{15,PO4}$	f_{XI}	$1-f_{XI}$	-1		

Quadro 7-11 Estequiometria dos processos dos PAO. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade.

7.2.3 ESTEQUIOMETRIA

A definição da estequiometria do ASM2d faz-se de modo análogo ao definido para o ASM2 (7.1.3). A única diferença reside na introdução da estequiometria associada aos 2 novos processos dos PAO. Assim, a partir dessa estequiometria base, nas equações da continuidade definidas pela expressão geral (7.1), nos valores do factores ι_{ki} (Quadro 7-6) e dos parâmetros estequiométricos, é possível definir a matriz estequiométrica para o ASM2d. No Quadro 7-12 apresenta-se esta matriz para os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e de composição do ASM2d (idênticos aos do ASM2 e definidos no Quadro 7-7).

7.2.4 CINÉTICA

As expressões que definem a cinética dos diversos processos considerados no ASM2d, resumem-se no Quadro 7-13.

Relativamente aos parâmetros cinéticos do ASM2d, há apenas a assinalar 2 novos parâmetros associados aos processos anóxicos dos PAO's: o factor de redução anóxico (η_{NO}) e a constante de semi-saturação para a utilização de S_{NO} (K_{NO}). Os restantes parâmetros são idênticos ao definido para o ASM2.

Os valores por defeito para os parâmetros cinéticos são idênticos ao definido para o ASM2 (Quadro 7-10) e para os 2 novos parâmetros do ASM2d podem adoptar-se valores idênticos aos dos parâmetros homónimos da biomassa heterotrófica no ASM2.

Finalmente, à semelhança do definido para os modelos anteriores, a taxa de reacção global para o componente j (r_j) é dada pelo somatório dos produtos dos coeficientes estequiométricos, pelas taxas de reacção generalizadas do todos os processo em que o componente participa:

$$r_j = \sum_i \nu_{i,j} \cdot \rho_i \tag{7.3}$$

7.2.5 LIMITAÇÕES DO ASM2d

As limitações do ASM2d são basicamente as mesmas do ASM2 com excepção das relativas à modelação dos reactores anóxicos e à presença de nitratos nos reactores anaeróbios i.e. as situações associadas à desnitrificação pelos PAO.

Assim, no ASM2d mantêm-se as hipóteses simplificativas definidas nos pontos 2 e 3 da secção 7.1.5, pelo que o modelo mantém um domínio de aplicação limitado aos sistemas de tratamento de águas residuais predominantemente domésticas.

MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA PARA OS COMPONENTES SOLÚVEIS

	PROCESSOS	S_O	S_F	S_A	S_{NH}	S_{N2}	S_{NO}	S_{PO}	S_I	S_{ALK}
1	Hidrólise aeróbia		1.00		0.01				0.00	0.001
2	Hidrólise anóxica		1.00		0.01				0.00	0.001
3	Hidrólise anaeróbia		1.00		0.01				0.00	0.001
MICRORGANISMOS HETEROTRÓFICOS										
4	Crescimento aeróbio com S_F	-0.60	-1.60		-0.022			-0.004		-0.001
5	Crescimento aeróbio com S_A	-0.60		-1.60	-0.070			-0.02		0.021
6	Crescimento anóxico com S_F		-1.60		-0.022	0.21	-0.21	-0.004		0.014
7	Crescimento anóxico com S_A			-1.60	-0.07	0.21	-0.21	-0.02		0.036
8	Fermentação		-1	1.00	0.03			0.01		-0.014
9	Lise				0.031			0.01		0.002
MICRORGANISMOS ACUMULADORES DE FÓSFORO										
10	Armazenamento de X_{PHA}			-1.00				0.40		-0.009
11	Armazenamento aeróbio de X_{PP}	-0.20						-1.00		0.016
12	Armazenamento anóxico de X_{PP}					0.07	-0.07	-1.00		0.021
13	Crescimento aeróbio com X_{PHA}	-0.60			-0.07			-0.02		-0.004
14	Crescimento anóxico com X_{PHA}				-0.07	0.21	-0.21	-0.02		0.011
15	Lise de X_{PAO}				0.031			0.01		0.002
16	Lise de X_{PP}							1.00		-0.016
17	Lise de X_{PHA}			1.00						-0.016
MICRORGANISMOS AUTOTRÓFICOS										
18	Crescimento de X_A	-18.0			-4.24		4.17	-0.02		-0.600
19	Lise de X_A				0.031			0.01		0.002
PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DO FÓSFORO COM FE(OH)$_3$										
20	Precipitação							-1.00		0.048
21	Redissolução							1.00		-0.048

MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA PARA OS COMPONENTES PARTICULADOS

		X_I	X_S	X_H	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_A	X_{SST}	X_{MeOH}	X_{MeP}
1	Hidrólise aeróbia		-1						-0.75		
2	Hidrólise anóxica		-1						-0.75		
3	Hidrólise anaeróbia		-1						-0.75		
MICRORGANISMOS HETEROTRÓFICOS											
4	Crescimento aeróbio com S_F			1					0.90		
5	Crescimento aeróbio com S_A			1					0.90		
6	Crescimento anóxico com S_F			1					0.90		
7	Crescimento anóxico com S_A			1					0.90		
8	Fermentação										
9	Lise	0.10	0.90	-1					-0.15		
MICRORGANISMOS ACUMULADORES DE FÓSFORO											
10	Armazenamento de X_{PHA}					-0.40	1.00		-0.69		
11	Armazenamento aeróbio de X_{PP}					1.00	-0.20		3.11		
12	Armazenamento anóxico de X_{PP}					1.00	-0.20		3.11		
13	Crescimento aeróbio com X_{PHA}				1		-1.60		-0.06		
14	Crescimento anóxico com X_{PHA}				1		-1.60		-0.06		
15	Lise de X_{PAO}	0.10	0.90		-1				-0.15		
16	Lise de X_{PP}					-1.00			-3.23		
17	Lise de X_{PHA}						-1		-0.60		
MICRORGANISMOS AUTOTRÓFICOS											
18	Crescimento de X_A							1	0.90		
19	Lise de X_A	0.10	0.90					-1	-0.15		
PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DO FÓSFORO COM FE(OH)$_3$											
20	Precipitação								1.42	-3.45	4.87
21	Redissolução								-1.42	3.45	-4.87

Quadro 7-12 Matriz estequiométrica do ASM2d para os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e de composição.

i↓	PROCESSOS	TAXA DE REACÇÃO GENERALIZADA ρ_i
Hidrólise		
1	Hidrólise aeróbia	$K_h \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
2	Hidrólise anóxica	$K_h \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
3	Hidrólise anaeróbia	$K_h \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
Microrganismos Heterotróficos		
4	Crescimento aeróbio com S_F	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
5	Crescimento aeróbio com S_A	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
6	Crescimento anóxico com S_F	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot X_H$
7	Crescimento anóxico com S_A	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot X_H$
8	Fermentação	$q_{fe} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_F}{K_{fe} + S_F} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
9	Lise	$b_H \cdot X_H$
Microrganismos acumuladores de fósforo		
10	Armazenamento de X_{PHA}	$q_{PHA} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
11	Armazenamento aeróbio de X_{PP}	$q_{PP} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PS} + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
12	Armazenamento anóxico de X_{PP}	$\rho_{12} = \rho_{11} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
13	Crescimento aeróbio com X_{PHA}	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
14	Crescimento anóxico com X_{PHA}	$\rho_{14} = \rho_{13} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
15	Lise de X_{PAO}	$b_{PAO} \cdot X_{PAO} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
16	Lise de X_{PP}	$b_{PP} \cdot X_{PP} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
17	Lise de X_{PHA}	$b_{PHA} \cdot X_{PHA} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
Microrganismos autotróficos		
18	Crescimento de X_A	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_A$
19	Lise de X_A	$b_A \cdot X_A$
Precipitação química do fósforo com $Fe(OH)_3$		
20	Precipitação	$k_{PRE} \cdot S_{PO4} \cdot X_{MeOH}$ $\quad k_{PRE} = 1\ m^3 \left(gFe(OH)_3\right)^{-1} d^{-1}$
21	Redissolução	$k_{RED} \cdot X_{MeP} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK}) k_{RED} = 0.6\ d^{-1}$

Quadro 7-13 Taxas de reacção generalizadas para o ASM2d.

7.3 DESENVOLVIMENTO DOS ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO BASEADOS NO ASM2 E ASM2d

Em virtude de o ASM2d constituir, basicamente, uma segunda versão do ASM2, onde é admitida a hipótese de os PAO desnitrificarem, a estrutura dos algoritmos de simulação baseados nestes 2 modelos é muito semelhante. Por esse motivo, optou-se por fazer a sua apresentação conjunta.

Em todos os algoritmos, considera-se que os órgãos de decantação secundária funcionam apenas como unidades de separação de biomassa i.e. assume-se que nestes órgãos, a taxa de reacção dos diversos processos biológicos é nula. A modelação de situações onde se considerem taxas de reacção não nulas nos órgãos de decantação é efectua considerando reactores adicionais fictícios.

7.3.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS

Os algoritmos de simulação baseados no ASM2 e ASM2d apresentam uma estrutura idêntica à definida no Capítulo 6, para os algoritmos baseados no ASM1 e ASM3 (Figura 7–1). Desse modo serão apresentados apenas os aspectos particulares dos algoritmos desenvolvidos para o ASM2/2d, mantendo-se válido, nos restantes aspectos, o definido no Capítulo 6.



Figura 7–1 Estrutura dos algoritmos de simulação baseados no ASM2/2d.

Os algoritmos desenvolvidos são aplicáveis a sistemas de reactores de mistura completa sendo a modelação de reactores tipo êmbolo realizada através de um sistema equivalente de *n* reactores de mistura completa em série.

Nestes algoritmos adopta-se um modelo para os órgãos de decantação secundária do tipo "*black box*", considerando que a massa de lamas sedimentada é igual à massa de lamas afluente ou a uma fracção desse valor (deduzindo os SST perdidos no efluente final). Todos os algoritmos foram desenvolvidos na linguagem de programação Matlab

7.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

A caracterização do sistema é feita de modo idêntico ao exposto no Capítulo 6, adoptando a mesma estrutura de interfaces gráficas. A única diferença resulta da adaptação da interface gráfica de alteração das características da água residual afluente, à estrutura de componentes do ASM2.

Na Figura 7–2 apresenta-se a IG adoptada para a alteração das características do afluente nos algoritmos do ASM2/2d.



Figura 7–2 Interface gráfica de alteração das cargas orgânicas afluentes ao sistema.

7.3.3 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

A estequiometria e cinética dos processos biológicos considerados nos modelos fica perfeitamente estabelecida uma vez definidos os valores dos correspondentes parâmetros. Assim, o algoritmo de simulação contém uma rotina de entrada destes parâmetros, que servirá de base ao cálculo da matriz estequiométrica e matriz das taxas de reacção dos diversos processos.

Esta rotina possui uma estrutura idêntica à definida no Capítulo 6 com as necessárias adaptações à estequiometria e cinética do ASM2/2d.

Na Figura 7–3 apresenta-se a IG de alteração dos parâmetros estequiométricos e cinéticos do ASM2d.

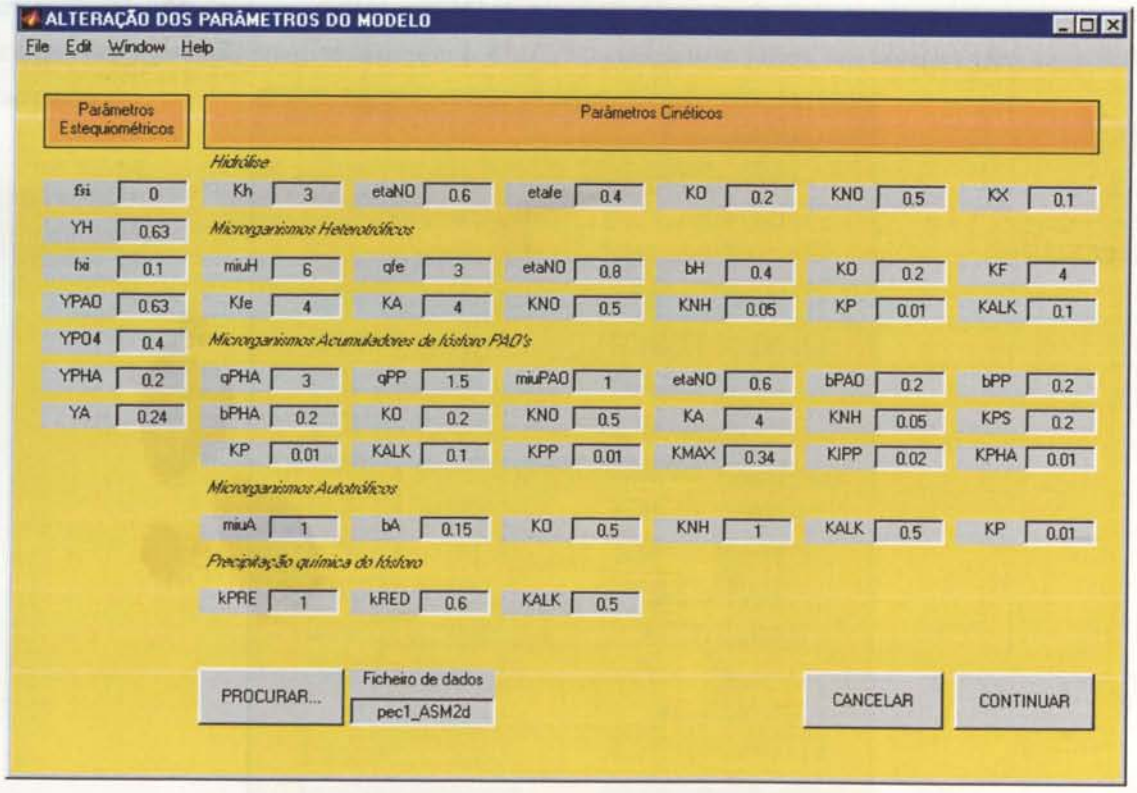


Figura 7–3 Interface gráfica para alteração dos parâmetros do modelo ASM2d.

Esta interface contém 2 blocos básicos, um relativo aos parâmetros estequiométricos e outro relativo aos parâmetros cinéticos. O bloco relativo aos parâmetros cinéticos está subdividido em 5 zonas contendo os parâmetros correspondentes aos processos de hidrólise, microrganismos heterotróficos, PAO's, microrganismos autotróficos e precipitação química do fósforo.

Quando é criada, apresenta, nas diversas caixas de edição, os valores dos parâmetros contidos no arquivo indicado na caixa de edição com o título "Ficheiro de dados". Este arquivo contém os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e cinéticos do modelo.

Os valores fornecidos nesta fase serão utilizados, após a conclusão da IG principal, para definição das matrizes estequiométrica e das taxas de reacção generalizadas.

Dado que a matriz estequiométrica é uma matriz escalar, definida exclusivamente em função dos valores dos parâmetros, o algoritmo faz a sua avaliação logo após a definição dos valores dos parâmetros estequiométricos.

De acordo com o definido em 7.1.3, a matriz estequiométrica é calculada com base nas equações (7.1) e nas relações estequiométricas conhecidas à partida e definidas nos quadros da estequiometria dos diversos processos. Essas equações permitem calcular, para cada processo (i) 5 coeficientes estequiométricos, x_i, y_i, z_i, w_i e t_i, com base no principio da conservação para os constituintes CQO, N, P, carga iónica e SST.

Para os processos de hidrólise, o Quadro 7-1 indica os coeficientes estequiométricos conhecidos e relativos ao constituinte CQO. Para cada um destes processos, as equações de conservação permitem determinar 4 outros coeficientes estequiométricos associados aos componentes S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK}, X_{SST}.

Para a hidrólise em ambiente aeróbio (processo 1) tem-se:

Equação de conservação relativa ao azoto:

$$\sum_j \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 1$ índice do processo

$j = 1...19$ índice dos componentes do modelo

$k = 2$ índice da coluna da matriz de composição relativa ao constituinte azoto (Quadro 7-6)

O coeficiente estequiométrico do componente S_{NH} ($j = 5$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{1,5}$:

$$\nu_{1,5} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 5}}^{19} \nu_{i,j} \cdot \iota_{2,j}}{\iota_{2,5}}$$

Equação de conservação relativa ao fósforo:

$$\sum_{j} \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 1$ índice do processo

$j = 1...19$ índice dos componentes do modelo

$k = 3$ índice da coluna da matriz de composição relativa ao constituinte fósforo.

O coeficiente estequiométrico do componente S_{PO4} ($j = 8$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{1,8}$:

$$\nu_{1,8} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 8}}^{19} \nu_{i,j} \cdot \iota_{3,j}}{\iota_{3,8}}$$

Equação de conservação relativa à carga iónica:

$$\sum_{j} \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 1$ índice do processo

$j = 1...19$ índice dos componentes do modelo

$k = 4$ índice da coluna da matriz de composição relativa ao constituinte carga iónica.

O coeficiente estequiométrico do componente S_{ALK} ($j = 9$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{1,9}$:

$$\nu_{1,9} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 9}}^{19} \nu_{i,j} \cdot \iota_{4,j}}{\iota_{4,9}}$$

Equação de conservação relativa aos SST:

$$\sum_{j} \nu_{i,j} \cdot \iota_{k,j} = 0$$

com

$i = 1$ índice do processo

$j = 1...19$ índice dos componentes do modelo

$k = 5$ índice da coluna da matriz de composição relativa ao constituinte sólidos totais.

O coeficiente estequiométrico do componente X_{SST} ($j = 17$) obtém-se por resolução da equação anterior em ordem a $\nu_{1,17}$:

$$\nu_{1,17} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 17}}^{19} \nu_{i,j} \cdot \iota_{5,j}}{\iota_{5,17}}$$

Estas equações permitem definir os coeficientes estequiométricos para o primeiro processo do modelo. O estabelecimento de equações semelhantes para os restante 20 processos, conduz à definição da matriz estequiométrica para o ASM2d.

Para o cálculo desta matriz foram desenvolvidas rotinas específicas que têm como entradas os parâmetros estequiométricos e coeficientes de conversão considerados em cada utilização do algoritmo.
A matriz das taxas de reacção contém nas suas colunas, para cada um dos reactores do sistema, as taxas de reacção dos processos do modelo (19 no ASM2, 21 no ASM2d). Dado que as taxas de reacção são função, não só do valor dos parâmetros cinéticos mas igualmente da concentração dos diferentes componentes, o seu valor é sucessivamente actualizado ao longo do processo de integração das equações do modelo.

Para introduzir a influência da temperatura nos valores dos parâmetros cinéticos, o algoritmo efectua uma correcção desses valores para a temperatura definida na fase de caracterização do sistema, com base numa expressão do tipo exponencial (referida em 3.2.6.1). Na ausência de melhor informação, o algoritmo adopta os coeficientes de temperatura definidos implicitamente nos modelos ASM2 e ASM2d, com base nos valores propostos para os parâmetros cinéticos a 10°C e 20 °C (Quadro 7-14)

Parâmetro	ASM2 e ASM2d Coeficiente de Temperatura ($°C^{-1}$)
Heterótrofos	
K_h	0.04
μ_H	0.07
q_{fe}	0.07
b_H	0.07
Microrganismos acumuladores de fósforo PAO's	
q_{PHA}	0.04
q_{PP}	0.04
μ_{PAO}	0.04
b_{PAO}	0.07
b_{PP}	0.07
b_{PHA}	0.07
Autótrofos	
μ_A	0.10
b_A	0.11

Quadro 7-14 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros do ASM2 e 2d. Para os parâmetros não indicados no quadro considera-se um coeficiente de temperatura nulo.

7.3.4 CONDIÇÕES INICIAIS

Relativamente ao estabelecimento das condições iniciais, à semelhança do definido no Capítulo 6, os algoritmos permitem optar por 2 situações:

- Definir as concentrações iniciais dos 19 componentes do modelo em cada um dos *n* reactores do sistema;
- Adoptar para condições iniciais as condições verificadas em regime permanente, para o caudal e cargas orgânicas médias afluentes ao sistema.

Optando pela 1ª situação, é possível definir as condições iniciais a partir do menu "ALTERAR" da interface gráfica principal, de modo análogo ao exposto no Capítulo 6. Na Figura 7–4 apresenta-se a interface gráfica para a definição das condições iniciais no sistema.

Caso não se opte pela definição das condições iniciais, o algoritmo assume para condições iniciais os valores correspondentes à solução em regime permanente.

A obtenção da solução em regime permanente faz-se de modo semelhante ao exposto no Capítulo 6, havendo apenas 2 aspectos particulares a assinalar.

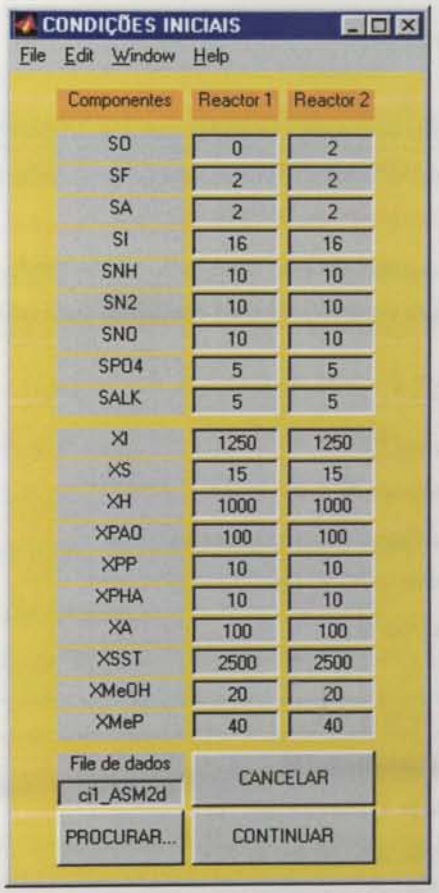


Figura 7–4 Interface gráfica para a definição das condições iniciais no sistema.

O primeiro é relativo à avaliação da concentração dos componentes particulados na recirculação de lamas. A massa de um componente particulado genérico C é dada pela expressão definida em 6.3.2.3:

$$MCR_k = (Q+Q_R)C_n - \left(\frac{\sum_{k=1}^{n} V_k C_{T,k}}{IL} \right) \left(\frac{C_n}{C_{T,n}} \right)$$

Contudo, dado que no ASM2/2d os componentes particulados são medidos em diferentes unidades ($gCQO/m^3$, gP/m^3, $gSST/m^3$), a aplicação da equação anterior exige a redução de todos os componentes a uma unidade de medida comum.

Isso é efectuado através dos factores de conversão $\iota_{k,j}$, que permitem reduzir todos os componentes particulados a unidades de SST e portanto, garantir a homogeneidade dimensional da equação anterior. Após avaliação de *MCR* em

termos de SST, os coeficientes $\iota_{k,j}$ permitem efectuar a reconversão para os componentes particulados medidos em termos de CQO ou P ($gCQO/m^3$, gP/m^3).

O segundo aspecto refere-se ao procedimento de definição das estimativas iniciais das concentrações dos componentes para a inicialização do método iterativo de resolução do sistema de equações de balanço mássico.

A abordagem utilizada é semelhante à adoptada no Capítulo 6, considerando que o reactor biológico é constituído por um único reactor aeróbio de mistura completa. Nessas condições pode admitir-se que não ocorrerão os seguintes processos do ASM2/2d:

Biomassa heterotrófica

- Hidrólise anóxica (processo 2)
- Hidrólise anaeróbia (processo 3)
- Desnitrificação dos X_H utilizando S_F (processo 6)
- Desnitrificação dos X_H utilizando S_A (processo 7)
- Fermentação de S_F (processo 8)

Biomassa acumuladora de fósforo X_{PAO}

- Armazenamento de X_{PHA} (processo 10)
- Armazenamento aeróbio de X_{PP} (processo 11)
- Armazenamento anóxico de X_{PP} (processo 12)
- Crescimento anóxico dos PAO (processo 14)
- Lise de X_{PP} (processo 16)
- Lise de X_{PHA} (processo 17)

A cinética dos diversos processos do modelo pode assim estabelecer-se de forma simplificada através das expressões lineares indicadas no Quadro 7-15.

Contudo, a abordagem anterior não permite considerar o mecanismo natural de crescimento de PAO's e respectiva acumulação intracelular de X_{PHA} e X_{PP}, que exige a exposição da biomassa a ciclos alternados de ambientes anaeróbios e aeróbios. Essa problema é resolvido considerando que o crescimento de PAO's se efectua em ambiente aeróbio, com uma cinética de 1ª ordem em relação à concentração de fosfatos em solução S_{PO4}. Esta hipótese permite obter uma boa estimativa para a concentração de PAO's. As estimativas das concentrações dos componentes X_{PHA} e X_{PP} podem então obter-se com base na concentração de X_{PAO}, admitindo que estes acumulam intracelularmente fracções fixas de X_{PHA} e X_{PP}. Nos algoritmos considerou-se que essas fracção se fixava em 20% da concentração de X_{PAO}.

ASM2 e ASM2d	
Taxas de reacção generalizadas	Processos
$\rho_1 = k_1 X_S$	Hidrólise aeróbia
$\rho_4 = k_4 S_F$	Crescimento de heterótrofos utilizando S_F
$\rho_5 = k_5 S_A$	Crescimento de heterótrofos utilizando S_A
$\rho_9 = b_H X_H$	Lise da biomassa heterotrófica
$\rho_{13} = k_{13} S_{PO4}$	Crescimento aeróbio de PAO's
$\rho_{15} = b_{PAO} X_{PAO}$	Lise de PAO's
$\rho_{18} = k_{18} S_{NH}$	Crescimento de autótrofos
$\rho_{19} = b_A X_A$	Lise de autótrofos
$\rho_{20} = k_{PRE} \cdot X_{MeOH}$	Precipitação
$\rho_{21} = k_{RED} \cdot X_{MeP}$	Redissolução

Quadro 7-15 Expressões simplificadas de linearização das taxas de reacção generalizadas para o ASM2 e ASM2d.

Com base nestes critérios, a aplicação das equações de balanço mássico aos 19 componentes do modelo, para um único reactor de mistura completa, conduz a um sistema de equações lineares que se apresenta em forma matricial no Quadro 7-16.

A solução desse sistema de equações é então utilizada para inicializar as concentrações dos componentes nos vários reactores do sistema, de forma idêntica à definida no Capítulo 6.

7.3.5 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO

O procedimento adoptado para a integração das equações de balanço mássico é em tudo semelhante ao definido no Capítulo 6, pelo que não se repete a sua apresentação.

$$
\begin{bmatrix}
-D_h & & &

7.3.6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Após a conclusão da simulação, os algoritmos apresentam os resultados sob a forma gráfica, indicando a evolução temporal das concentrações dos diversos componentes nos diversos reactores do sistema.

Nas Figura 7–6 a Figura 7–11 apresenta-se um exemplo das saídas obtidas para um sistema do tipo A^2/O cujas características se indicam na Figura 7–5. Dada a diferença de ordem de grandeza entre os componentes particulados e solúveis, os resultados são apresentados em diagramas separados, de modo a permitir uma melhor leitura dos valores. Pelos mesmos motivos, os resultados relativos aos componentes particulados são apresentados em 2 eixos distintos. Caso se tenha efectuado a avaliação da solução em regime permanente, esses resultados são igualmente apresentados sob a forma tabular representando-se na Figura 7–12 a saída correspondente à solução em regime permanente.

Neste exemplo considerou-se um reforço da capacidade de remoção do fósforo através da introdução da co-precipitação química por adição de cloreto férrico à entrada do reactor biológico. A dosagem de cloreto férrico considerada foi de 5 mg$FeCl_3$/l (3.29 mg/l como $Fe(OH)_3$).

Como se pode observar pela avaliação dos resultados em regime permanente (Quadro 7-12), a combinação da remoção química e biológica permite atingir níveis muito reduzidos de fosfatos no efluente final (S_{PO4} = 0.77 mg/l) e uma concentração de fósforo solúvel de apenas 0.775 mgP/l (para os valores dos parâmetros de composição indicados no Quadro 7-7):

$$\text{Fósforo solúvel} = i_{PSF} \cdot S_F + S_{PO4} + i_{PSI} \cdot S_I = 0.775 \text{ mg/l}$$

Para a avaliação do fósforo total é necessário entrar em consideração com o fósforo contido nos SST do efluente final, dependendo essa concentração de SST da eficiência de clarificação dos órgãos de decantação secundária. Admitindo um valor médio para os SST no efluente final da ordem dos 25 mg/l, facilmente se poderia conclui que o valor médio do fósforo total no efluente final seria da ordem dos 2 mg/l. Esse valor pode ser obtido a partir da equação (7.4) onde as concentrações dos diversos componentes particulados no efluente final ($X_{I,ef}$,L $X_{MeP,ef}$) se obtêm considerando que a partição dos SST no efluente final pelos vários componentes do modelo, é igual à verificada no reactor 3 e adoptando os valores dos parâmetros de composição indicados no Quadro 7-6 e Quadro 7-7:

$$\begin{aligned}\text{Fósforo total} = \text{Fósforo solúvel} + \\ i_{PXI} \cdot X_{I,ef} + i_{PXS} \cdot X_{S,ef} + i_{PBM} \cdot \left(X_{H,ef} + X_{A,ef} + X_{PAO,ef}\right) + X_{PP,ef} + 0.205 \cdot X_{MeP,ef}\end{aligned} \tag{7.4}$$

Verifica-se igualmente uma concentração reduzida de azoto amoniacal e nitratos no efluente final, com valores de 1.5 mgN/l e 4.36 mgN/l, para a situação de regime permanente. Para a concentração de azoto solúvel e total na situação de regime permanente têm-se valores de 6.2 mgN/l e 8.0 mgN/l, obtidos a partir das expressões (7.5) e considerando igualmente um valor médio de 25 mg/l para os SST no efluente final:

$$\begin{aligned} &\text{Azoto solúvel} = i_{NSF} \cdot S_F + S_{NH} + S_{NO} + i_{NSI} \cdot S_I \\ &\text{Azoto total} = \text{Azoto solúvel} + i_{NXI} \cdot X_{I,ef} + i_{NXS} \cdot X_{S,ef} + i_{NBM} \cdot \left(X_{H,ef} + X_{PAO,ef} + X_{A,ef} \right) \end{aligned} \tag{7.5}$$

As Figura 7–6 a Figura 7–11 permitem apreciar a evolução da concentração dos diferentes componentes do modelo, nos diversos reactores do sistema, face ao padrão de variação dos caudais e cargas orgânicas considerados no período de simulação. Os resultados obtidos permitem e.g. determinar os valores máximos de azoto e fósforo total no efluente final, verificando se são compatíveis com os níveis de tratamento pretendidos ou determinando a necessidade de alterar as condições de exploração (dosagem de coagulante, caudais de recirculação, etc.) e/ou as características do sistema (volumes dos reactores). Os algoritmos desenvolvidos permitem avaliar um vasto leque de condições de operação e de características do sistema, constituindo assim um instrumento muito importante no processo de dimensionamento e apoio à exploração destes sistemas.

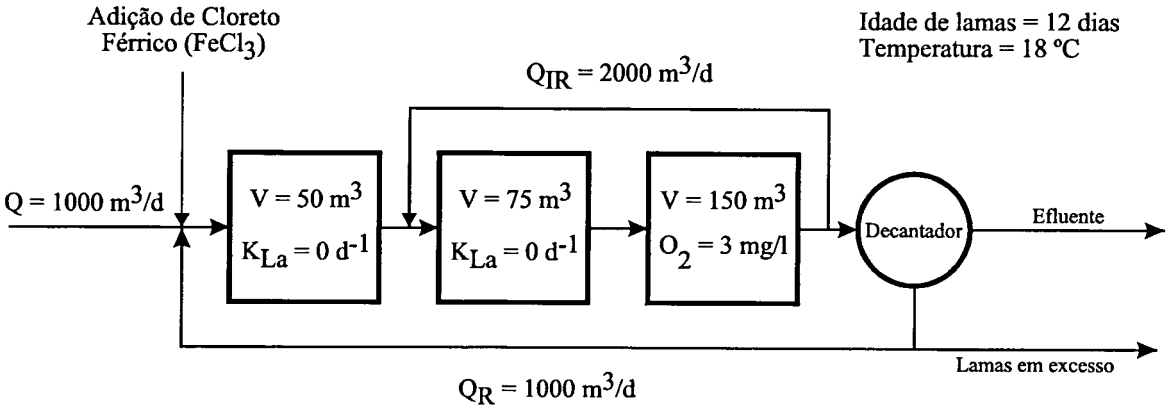


Figura 7–5 Sistema tipo A^2/O para a remoção biológica do azoto e fósforo.

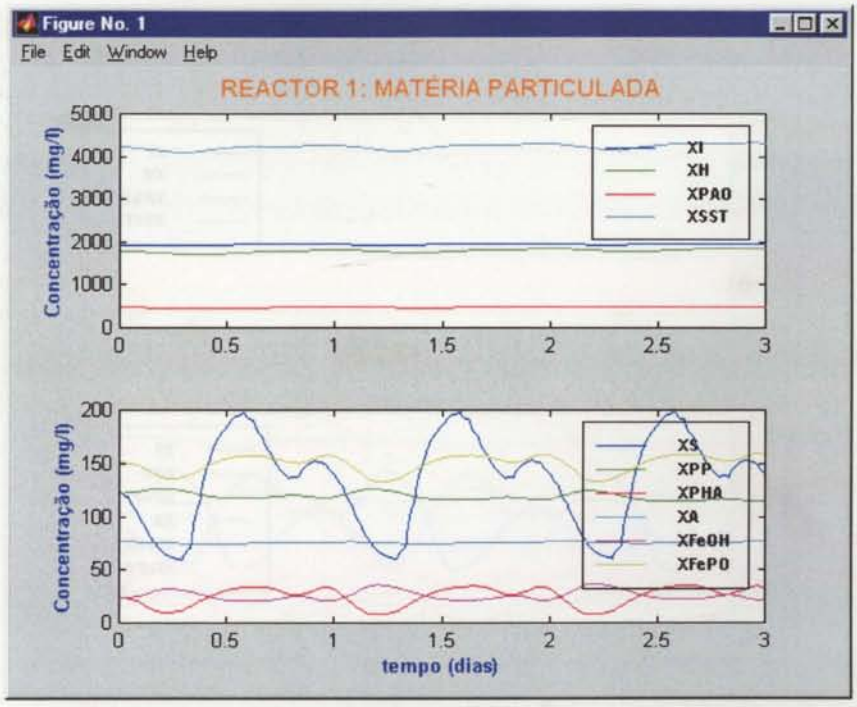


Figura 7–6 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 1 de um sistema tipo A^2/O.

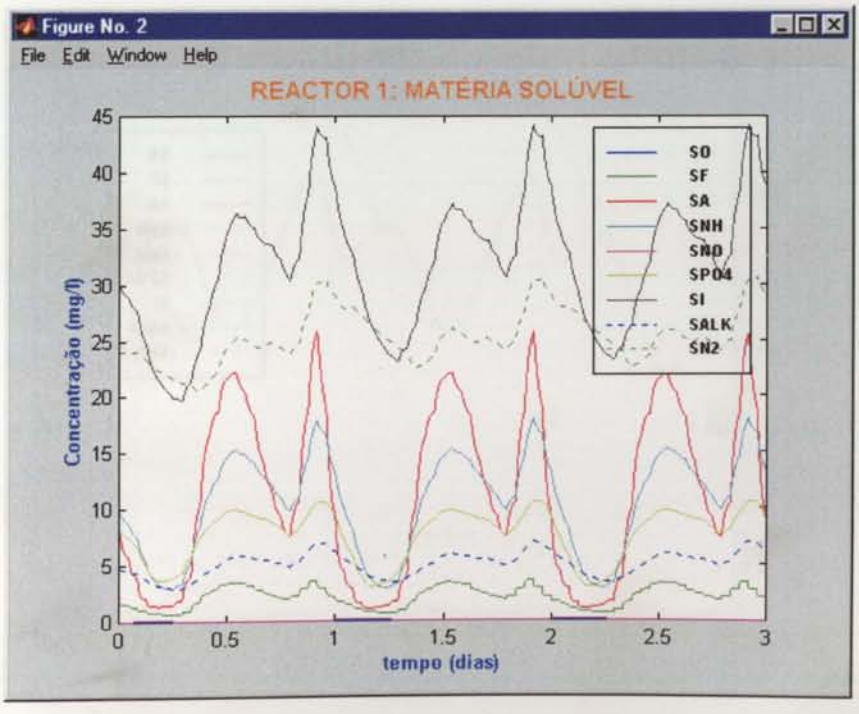


Figura 7–7 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 1 de um sistema tipo A^2/O.

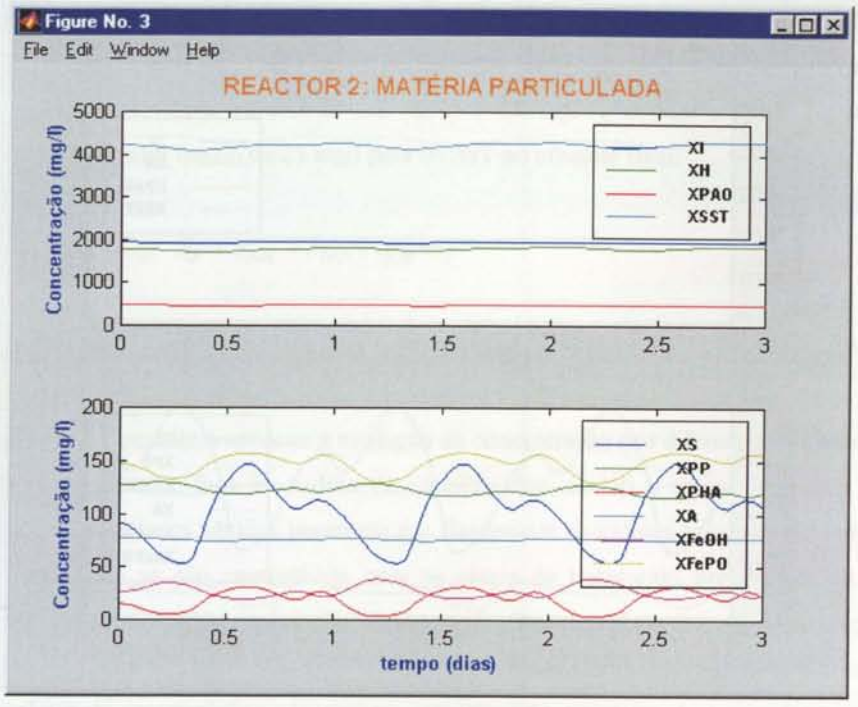


Figura 7–8 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 2 de um sistema tipo A^2/O.

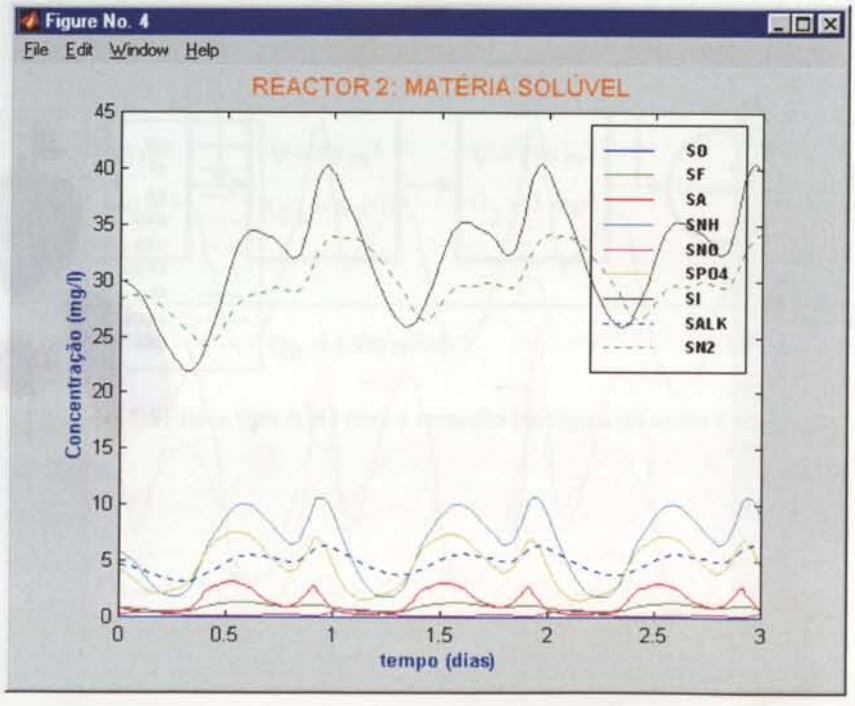


Figura 7–9 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 2 de um sistema tipo A^2/O.

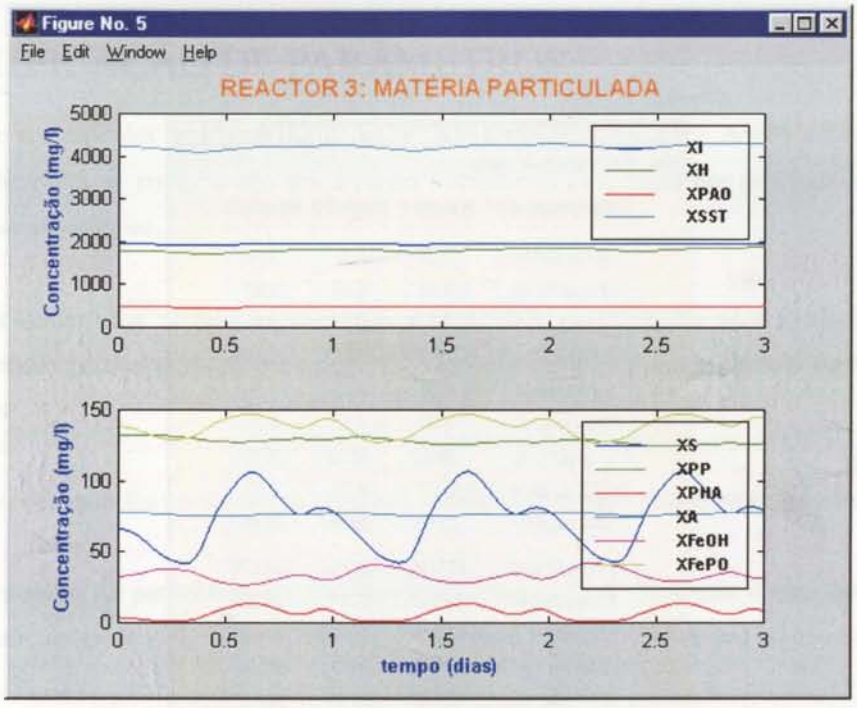


Figura 7–10 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 3 de um sistema tipo A^2/O.

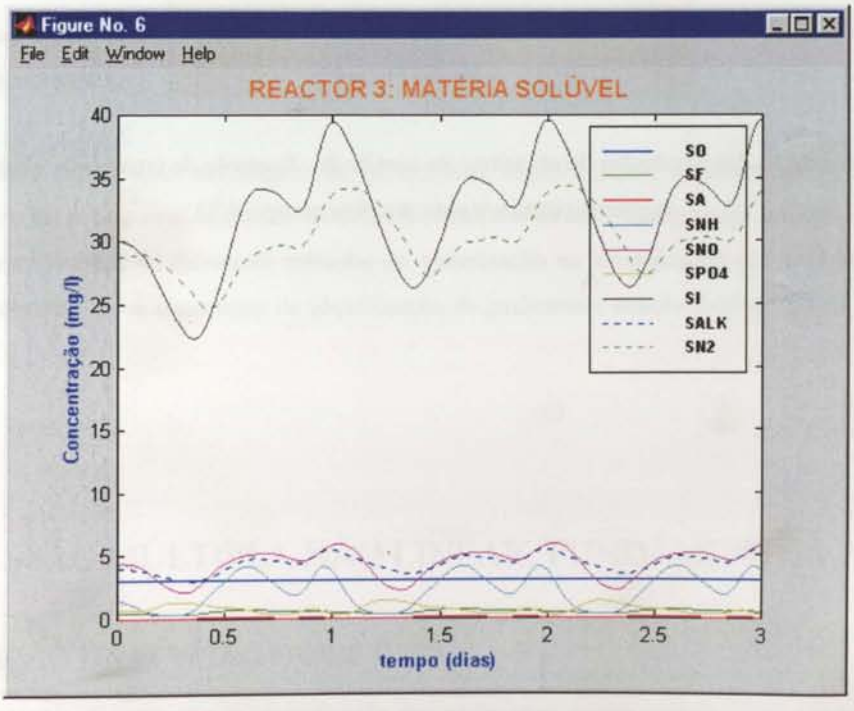


Figura 7–11 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 3 de um sistema tipo A^2/O.



Figura 7–12 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Exemplo de uma saída relativa à solução em regime permanente para um sistema tipo A^2O.

8 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

Conforme referido nos capítulos anteriores, os modelos biocinéticos ASM1, ASM2, ASM3 e ASM2d são modelos mecanísticos i.e. baseados na compreensão dos diversos mecanismos envolvidos nos processos que decorrem nos sistemas de tratamento biológico.

Esta característica confere aos modelos mecanísticos a capacidade de extrapolar para condições diferentes das verificadas na situação particular usada para a sua calibração, tornando-os assim bastante mais eficazes que os modelos empíricos.

Contudo, para que estes modelos possuam uma efectiva utilidade prática é necessário proceder à sua calibração.

Face ao elevado número de parâmetros dos modelos biocinéticos, a sua calibração é uma tarefa relativamente complexa de realizar, exigindo o concurso de diferentes técnicas que, no essencial, podem dividir-se em 2 grandes grupos:

- Técnicas baseadas na regressão múltipla não linear;
- Técnicas baseadas em procedimentos experimentais.

No primeiro grupo, a identificação dos parâmetros do modelo faz-se, procurando minimizar a diferença entre a resposta observada no sistema e a resposta fornecida pelo modelo. No segundo grupo, são realizados ensaios onde as condições são manipuladas de modo a favorecer a identificação de um ou mais parâmetros, através da aplicação de relações matemáticas simples.

No presente capítulo faz-se uma abordagem destas técnicas de calibração, apresentando-se uma metodologia específica desenvolvida para a calibração dos modelos biocinéticos através da regressão múltipla não linear. Faz-se ainda um estudo comparativo de diferentes métodos de optimização na identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos e apresentam-se os algoritmos de identificação de parâmetros desenvolvidos para os modelos ASM1 e ASM3.

8.1 REGRESSÃO MÚLTIPLA NÃO LINEAR. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

8.1.1 DEFINIÇÃO DA FUNÇÃO OBJECTIVO

A aplicação dos métodos de regressão na identificação dos parâmetros de um modelo, baseia-se na utilização de um algoritmo de optimização que minimize os desvios observados entre a resposta prevista pelo modelo ($f(x,\theta)$) e a resposta observada no sistema (y).

A equação geral de regressão tem a forma:

$$y_i = f(x_i,\theta) + z_i \tag{8.1}$$

onde f representa a resposta do modelo que pode ser uma função empírica ou um modelo mecanístico, x_i o vector das variáveis de regressão ou variáveis independentes para a i-ésima observação, θ o vector dos parâmetros do modelo e z_i o termo de erro ou "ruído" observado na i-ésima observação.

O termo de erro é de natureza estocástica e pode resultar de flutuações não explicadas pelo modelo ou de erros de medição na resposta do sistema.

O estimador normalmente utilizado para os parâmetros do modelo é o dos mínimos quadrados e consiste em minimizar a soma do quadrado dos desvios observados:

$$\text{minimizar} \quad S(\theta) = \sum_{i=1}^{N} (y_i - f(x_i,\theta))^2 = \sum_{i=1}^{N} z_i^2 \tag{8.2}$$

A estimativa de mínimos quadrados dos parâmetros do modelo ,$\hat{\theta}$, corresponde ao conjunto de parâmetros que minimizam o somatório do quadrado dos desvios entre as respostas do sistema e do modelo.

Regra geral, a distribuição probabilística dos z_i é desconhecida. No entanto, em numerosas situações, é correcto admitir que os termos de erro são variáveis aleatórias independentes, com igual distribuição probabilística, com média zero e variância σ^2 i.e. definindo Z como o vector dos termos de erro tem-se:

$$\begin{aligned} E[Z] &= E[y - f(x,\theta)] = 0 \\ VAR[Z] &= E\left[ZZ^T\right] = \sigma^2 I \end{aligned} \tag{8.3}$$

onde I representa a matriz identidade.

Nesta hipótese demonstra-se que a estimativa de mínimos quadrados dos parâmetros do modelo , $\hat{\theta}$, e $s^2 = \frac{S(\hat{\theta})}{N-p}$ (onde p representa o número de parâmetros estimados) são estimativas consistentes dos valores reais dos parâmetros θ^* e de σ^2, respectivamente.

Se além disso os z_i forem normalmente distribuídos, então $\hat{\theta}$ é a estimativa de máxima verosimilhança de θ^*. Esta garantia de consistência sob as hipóteses acima enunciadas, conduz à preferência do estimador de mínimos quadrados em detrimento de outras funções de estimação possíveis tais como:

A função baseada na norma 1:

$$\text{minimizar} \quad S(\theta) = \sum_{i=1}^{N} |y_i - f(x_i, \theta)| \tag{8.4}$$

ou a função baseada na norma ∞:

$$\text{minimizar} \quad S(\theta) = \max \ |y_i - f(x_i, \theta)| \tag{8.5}$$

As considerações anteriores são aplicáveis quando se efectua o controle de uma só resposta do sistema (e.g. a concentração de oxigénio no reactor). Esses sistemas podem designar-se por sistemas uniresposta.

Em diversas situações é possível controlar em simultâneo mais de uma resposta obtendo-se mais informação sobre o comportamento do sistema e possibilitando efectuar estimativas mais rigorosas dos parâmetros do modelo matemático.

Num reactor biológico é perfeitamente viável, ainda que exija algum trabalho laboratorial adicional, efectuar o controle de diversas respostas do sistema:

- a concentração de oxigénio;
- a concentração de CBO5 ou CQO;
- a concentração de SST ou SSV;
- a concentração de diversos componentes azotados;
- a concentração de diversos componentes fosfatados.

Considerando que são controladas M respostas do sistema, são realizadas N medições para cada uma das respostas e que o modelo para as M respostas depende de um total de p parâmetros θ, a equação de regressão tem a forma:

$$y_{ij} = f_j(x_i, \theta) + z_{ij} \qquad i = 1,...,N \qquad j = 1,...,M \tag{8.6}$$

onde y_{ij} é o valor da variável controlada j na medição i, f_j representa a previsão do modelo para a variável controlada j e z_{ij} é o termo de erro da variável controlada j na medição i.

Usando a forma matricial e designando Y a matriz NxM dos valores observados com y_{ij} no seu ij-ésimo elemento e $R(\theta)$ a matriz NxM das respostas do modelo com $f_j(x_i, \theta)$ no seu ij-ésimo elemento, podemos criar a matriz dos resíduos:

$$Z(\theta) = Y - R(\theta) \tag{8.7}$$

A estimativa dos parâmetros do modelo $\hat{\theta}$, para um sistema multiresposta, deverá basear-se em algum critério de minimização de $Z(\theta)$.

Se for admitido que os z_{ij} são independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância, σ^2, então é adequado utilizar o método dos mínimos quadrados e determinar $\hat{\theta}$ como o conjunto de valores que minimizam o quadrado dos desvios observados nas NxM respostas do sistema i.e., minimizam o traço da matriz Z^TZ (tr(Z^TZ)).

Por vezes as hipóteses de independência e igual variância dos resíduos não são realistas. Pode ser razoável admitir que a variância dos resíduos para cada uma das respostas do sistema seja constante. Contudo pode ser irrealista admitir que a variância dos resíduos seja igual para todas as respostas do sistema.

Box e Drapper (1965) propõem um critério para a identificação de parâmetros em sistemas multiresposta partindo das seguintes hipóteses:

- os resíduos são normalmente distribuídos com média zero;
- os resíduos associados a diferentes medições são independentes e os resíduos de diferentes respostas para uma mesma medição, têm uma dada matriz de variâncias-covariâncias:

$$\begin{aligned} &E\left[z_{ij}\right] = 0 \\ &E\left[z_{ij}z_{rl}\right] = \begin{cases} V_{jl} & i = r \\ 0 & i \neq r \end{cases} \end{aligned} \tag{8.8}$$

onde V é uma matriz MxM de covariâncias.

Nestas condições demonstra-se (Bates e Watts 1988) que as estimativas de máxima verosimilhança obtêm-se por minimização do determinante do produto Z^TZ:

Assim, neste caso, a formulação do problema de identificação de parâmetros deverá assumir a forma:

$$\text{minimizar} \quad \det\left(Z^TZ\right) \tag{8.9}$$

Geometricamente $\det\left(Z^TZ\right)$ corresponde ao quadrado do volume de um paralelepípedo M-dimensional formado pelos vectores de resíduos Z_j, j = 1,...,M, no espaço de dimensão N.

A minimização do determinante corresponde a minimizar o volume formado pelos vectores dos resíduos.

8.1.2 OS MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO

Para a resolução das equações estimadoras dos parâmetros podem usar-se diversos métodos de optimização. Sendo a função objectivo uma função contínua tanto nos parâmetros como nas variáveis independentes do modelo, são aplicáveis à partida 2 tipos de algoritmos:

- Os métodos directos que usam apenas a informação resultante de avaliações da função objectivo e não recorrem ao uso das suas derivadas;
- Os métodos de gradiente que utilizam a informação do gradiente da função objectivo (e eventualmente da matriz Hessiana).

À partida, os métodos de gradiente apresentam a vantagem de possuírem uma taxa de convergência superior. A sua utilização pode no entanto ser inviável quando a informação das derivadas não estiver disponível ou verem a sua eficiência comprometida quando a obtenção das derivadas tiver de ser efectuada por via numérica e for susceptível de contaminação com erros de aproximação numérica.

No presente caso, a resposta do modelo resulta da integração de um conjunto de equações diferenciais ordinárias não lineares. Esta integração tem necessariamente de efectuar-se através de técnicas de integração numérica sendo por isso susceptível de contaminação com erros de aproximação. Por seu turno, as derivadas da função objectivo têm igualmente de obter-se por técnicas de derivação numérica, conduzindo a uma 2ª fonte potencial de introdução de erros de aproximação.

Os métodos directos permitem evitar as potenciais dificuldades resultantes da obtenção das derivadas da função objectivo por via numérica.

Por este motivo decidiu-se fazer um estudo comparativo destes 2 tipos de métodos com vista a verificar a sua aplicabilidade e comparar desempenhos.

Uma dificuldade frequente nos métodos de optimização tradicionalmente aplicados à resolução de problemas de regressão não linear é o da obtenção de soluções que correspondem a mínimos locais da função objectivo. Isto resulta da estrutura desses métodos que impõe à função objectivo um decréscimo continuo ao longo do processo de optimização. Para minimizar este problema opta-se normalmente por correr repetidas vezes o algoritmo, com diferentes estimativas iniciais para os parâmetros.

Uma alternativa a esta metodologia consiste em utilizar um método que adopte uma estratégia onde seja possível, sob determinadas condições, aceitar aumentos da função objectivo. Um método que utiliza este conceito e que conduz potencialmente à obtenção de mínimos globais é o "Simulated Annealing".

Por este motivo decidiu-se igualmente fazer um estudo da aplicabilidade e comportamento deste método na resolução do presente problema.

8.1.3 MÉTODOS DE GRADIENTE PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

8.1.3.1 MÉTODO DE GAUSS-NEWTON

O método de Gauss-Newton (G-N) pode incluir-se na classe de algoritmos designados por Quasi-Newton onde a direcção de busca é dada por uma expressão semelhante à do método de Newton mas onde a matriz Hessiana é aproximada por uma expressão que usa apenas as 1ª derivadas da função objectivo:

$$B_k p_k = -\nabla S(\theta_k) \tag{8.10}$$

onde

- B_k é uma aproximação da matriz Hessiana na iteração k;
- p_k direcção de busca na iteração k;
- $\nabla S(\theta_k)$ o Jacobiano da função objectivo em ordem aos parâmetros θ na iteração k.

Para simplificar a exposição do método considera-se a situação da identificação de parâmetros num sistema uniresposta.

A generalização do método para sistemas multiresposta é imediata, desde que sejam asseguradas as hipóteses de normalidade e igual variância para os resíduos referidas em 8.1.1.

Para um sistema uniresposta a equação dos mínimos quadrados tem a forma:

$$S(\theta) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(y_i - f(x_i,\theta))^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} z_i(\theta)^2 = \frac{1}{2} Z(\theta) Z(\theta)^T \tag{8.11}$$

onde $Z(\theta)$ é o vector dos resíduos:

$$Z(\theta) = \left[z_1(\theta), z_2(\theta), \mathrm{L}\ , z_N(\theta)\right] \tag{8.12}$$

Os componentes da matriz das derivadas da função objectivo em ordem aos parâmetros obtém-se por diferenciação da equação dos mínimos quadrados:

$$\nabla S(\theta) = \nabla Z(\theta) Z(\theta) \tag{8.13}$$

Para a matriz Hessiana obtém-se de igual modo:

$$\nabla^2 S(\theta) = \nabla Z(\theta) \nabla Z(\theta)^T + \sum_{i=1}^{N} z_i(\theta) \nabla^2 z_i(\theta) \tag{8.14}$$

Para as situações em que se verifica um ajustamento perfeito entre as respostas do modelo e as respostas observadas, a solução dos mínimos quadrados coincide com os valores reais dos parâmetros do modelo ($\hat{\theta} = \theta^*$) e o vector dos resíduos é nulo: $Z(\theta^*) = 0$. Nestas condições $\nabla S(\theta^*) = 0$ confirmando a condição de necessária para a existência de um posto estacionário (mínimo, máximo ou ponto sela). Também resulta que $\sum_{i=1}^{N} z_i(\theta^*) = 0$ de onde $\nabla^2 S(\theta^*) = \nabla Z(\theta^*) \nabla Z(\theta^*)^T$ o que garante que a matriz Hessiana na solução é positiva semi-definida garantindo as condições necessárias para a existência de um mínimo local.

Se o Jacobiano $\nabla Z(\theta^*)$ tiver característica igual ao número de parâmetros então a matriz Hessiana é positiva definida garantindo as condições suficientes para a existência de um mínimo local em θ^*.

Se para os valores reais dos parâmetros $Z(\theta^*) = 0$ então, para $\theta \approx \theta^*$ é razoável admitir que $Z(\theta) \approx 0$ e que

$$\nabla^2 S(\theta) = \nabla Z(\theta) \nabla Z(\theta)^T + \sum_{i=1}^{N} z_i(\theta) \nabla^2 z_i(\theta) \approx \nabla Z(\theta) \nabla Z(\theta)^T \tag{8.15}$$

Esta expressão é uma aproximação à matriz Hessiana que envolve apenas o cálculo das primeiras derivadas dos resíduos e constitui a base de um conjunto de métodos específicos de regressão não linear pelo método dos mínimos quadrados.

Um desses métodos é o de Gauss-Newton que usa a expressão geral do método de Newton para a definição da direcção de busca ($\nabla^2 S(\theta) p = -\nabla S(\theta)$) mas substitui a matriz Hessiana pela aproximação referida anteriormente, conduzindo ao algoritmo geral:

Resolver iterativamente até atingir critério de convergência :

$$\begin{aligned} &a) \quad \nabla Z(\theta_k)\nabla Z(\theta_k)^T p_k = -\nabla Z(\theta_k) Z(\theta_k) \\ &b) \quad \theta_{k+1} = \theta_k + p_k \end{aligned} \tag{8.16}$$

Nas situações em que os valores dos resíduos se aproximam de zero, o método de Gauss-Newton apresenta um comportamento semelhante ao de Newton.

No entanto pode apresentar uma taxa de convergência bastante inferior, ou mesmo divergir, se os resíduos são significativos, afastando-se da hipótese formulada para a aproximação da matriz Hessiana.

Nos problemas de mínimos quadrados não lineares é frequente o termo $\sum_{i=1}^{N} z_i(\theta)\nabla^2 z_i(\theta)$, da equação (8.14), atingir valores elevados, pelo que a convergência do método pode ser afectada.

Na realidade a formulação anterior do método de G-N só é válida se a estimativa inicial for suficientemente próxima da solução e os resíduos forem próximos de zero, garantindo as condições admitidas para a aproximação da matriz Hessiana.

Para conferir robustez ao método é necessário introduzir um factor de correcção α_k com o objectivo de manter a validade da aproximação à matriz Hessiana.

A expressão geral do método de Gauss-Newton assume então a forma:

Repetir até atingir critério de convergência:

$$\begin{aligned} &a) \text{ Resolver:} \quad \nabla Z(\theta_k)\nabla Z(\theta_k)^T p_k = -\nabla Z(\theta_k) Z(\theta_k) \\ &b) \text{ Definir:} \quad \theta_{k+1} = \theta_k + \alpha_k p_k \end{aligned} \tag{8.17}$$

O termo α_k é determinado por um processo adequado de pesquisa linear ('line search') que minimize a função objectivo ao longo da direcção descendente definida por p_k :

$$\text{minimizar} \qquad S(\alpha_k) = S(\theta_k + \alpha_k p_k) \tag{8.18}$$

A designação de pesquisa linear resulta do facto de a minimização se efectuar ao longo da linha $S(\alpha_k)=\theta_k+\alpha_k p_k$ função apenas de α_k, sendo os restantes termos constantes. Resulta assim num problema de optimização unidimensional.

Existem diversos métodos que permitem efectuar uma pesquisa linear exacta (e.g. Bisecção, Fibonacci, Golden Section). No entanto dado que a determinação de α_k constitui um subproblema, que tem de ser resolvido iterativamente em cada iteração do problema principal, normalmente não compensa implementar uma pesquisa linear exacta, devido ao aumento do tempo de cálculo que essa opção implicaria. Dá-se preferência à utilização de algoritmos de pesquisa linear aproximados que fornecem soluções de menor precisão para o subproblema, mas garantem, sob determinadas condições, a convergência global do problema principal.

As condições gerais de garantia de convergência que devem ser observadas durante a implementação de um algoritmo de pesquisa linear aproximada são:

a) α_k deve produzir um "*decréscimo suficiente*" no valor da função objectivo;

b) α_k não deve ser "*muito pequeno*".

De entre os critérios existentes para a satisfação das condições anteriores destaca-se o critério de Wolfe que estabelece (Nash e Sofer 1996, Fletcher 1999):

Critérios de Wolfe:

$$S(\theta_k+\alpha_k p_k)\le S(\theta_k)+\mu\alpha_k p_k^T\nabla S(\theta_k) \qquad (8.19)$$
$$\left|S'(\alpha_k)\right|\le\eta\left|S'(0)\right|$$

sendo:

- μ e η constantes satisfazendo $0<\mu<1$ e $0<\eta<1$
- $S'(\alpha_k)$, $S'(0)$ as derivadas da função objectivo em ordem a α nos pontos $\theta_k+\alpha_k p_k$ e θ_k respectivamente.

O método de pesquisa linear envolve 2 fases:

- A 1ª fase consiste em definir um intervalo $[\alpha_L,\alpha_U]$ que contenha um mínimo, α_k, para $S(\alpha)$;
- A 2ª fase consiste em determinar α_k por minimização de uma aproximação polinomial do 2º ou 3º grau, da função $S(\alpha)$ nesse intervalo. Caso a estimativa obtida satisfaça as condições de Wolfe a pesquisa é terminada. No caso contrário um dos valores α_L,α_U é substituído pela estimativa α_k (dependendo do sinal de $S'(\alpha_k)$) e o processo é repetido. A pesquisa é terminada quando se obtém um valor de α_k que satisfaça as condições de Wolfe.

Com esta estrutura, o método de Gauss-Newton dá garantias de convergência na generalidade das situações.

Exceptuam-se no entanto as situações em que se verifique a singularidade da aproximação à matriz Hessiana. Apesar de pouco frequentes nos problemas de regressão, esta situação pode ocorrer quando se verifique uma forte correlação entre os parâmetros conduzindo pontualmente a gradientes idênticos e portanto à colinearidade entre linhas da matriz Hessiana.

8.1.3.2 MÉTODO DE LEVEMBERG-MARQUARDT

O método de Levenberg-Marquardt (L-M) é igualmente bastante eficiente nos algoritmos de regressão não linear sendo por isso um método bastante divulgado neste domínio de aplicação.

O método apresenta bastantes semelhanças com o de Gauss-Newton diferindo deste por efectuar uma aproximação ao segundo termo da fórmula de aproximação à matriz Hessiana dado por:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i(\theta)\nabla^2 z_i(\theta) \approx \lambda I \tag{8.20}$$

O método permite assim definir uma melhor aproximação da matriz Hessiana, o que lhe confere uma robustez superior à do método de G-N quando os resíduos têm um valor significativo.

Assim a direcção de busca no método de Levenberg-Marquardt é dada pela solução do sistema de equações:

$$\left[\nabla Z(\theta_k)\nabla Z(\theta_k)^T + \lambda_k I\right] p_k = -\nabla Z(\theta_k) Z(\theta_k) \tag{8.21}$$

onde λ_k é um escalar que controla a amplitude e direcção de busca p_k.

Quando λ_k é nulo, a direcção p_k é idêntica à definida pelo método de G-N. À medida que λ_k tende para infinito, p_k tende para um vector de zeros e para a direcção definida pelo método do máximo declive ("steepest-descent method"). O método de L-M tem assim uma direcção de busca que se situa entre os valores definidos pelo método de G-N e do máximo declive.

Para $\lambda_k > 0$ o termo $\left[\nabla Z(\theta_k)\nabla Z(\theta_k)^T + \lambda_k I\right]$ é positivo definido, dado que I é positiva definida, o que permite garantir que a direcção p_k dada pela expressão (8.21), é uma direcção descendente (Seber e Wild 1988).

Conforme referido, à medida que $\lambda_k \to \infty$, $p_k \to 0$ e para a direcção de máximo declive. Assim, escolhendo um λ_k suficientemente elevado é possível garantir uma redução no valor da função objectivo: $Z(\theta_k + p_k) < Z(\theta_k)$ (contudo à medida que λ_k cresce o algoritmo tenderá a dar muitos passos de reduzida dimensão, convergindo lentamente).

O termo λ_k pode assim ser controlado de modo a garantir uma redução da função objectivo mesmo quando o termo de 2ª ordem da aproximação à matriz Hessiana tem um valor significativo, circunstância que reduz a eficiência do método de G-N.

A implementação do método é no entanto relativamente mais complexa que a do método de Gauss-Newton, existindo para o efeito diferentes estratégias possíveis para a definição do valor de λ_k (Nash e Sofer 1996, Seber e Wild 1988).

A estratégia utilizada na rotina de optimização dos algoritmos desenvolvidos para a identificação dos parâmetros bocinéticos baseia-se numa avaliação do grau de não linearidade da função objectivo a partir de uma aproximação linear de $S(\theta)$ e uma estimativa do mínimo $S_k(\theta^*)$ obtido por interpolação cúbica.

A aproximação linear da função objectivo é dada por

$$S_L(\theta_k) = \left(\nabla Z(\theta_{k-1})\right)^T \cdot p_{k-1} + Z(\theta) \tag{8.22}$$

O mínimo $S_k(\theta^*)$ é obtido por interpolação cúbica no intervalo $[\theta_{k-1}, \theta_k]$ obtendo-se igualmente nesse processo o valor do passo α^*. Se $S_L(\theta_k)$ é superior a $S_k(\theta^*)$ então λ_k é reduzido, caso contrário é aumentado.

A justificação para este procedimento resulta de a diferença entre $S_L(\theta_k)$ e $S_k(\theta^*)$ ser uma medida da linearidade do problema determinando se deve adoptar-se uma direcção de busca mais próxima da definida pelo método de G-N ou da definida pelo método do máximo declive.

As fórmulas utilizadas pelo algoritmo para actualizar λ_k indicam-se na Figura 8–1.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

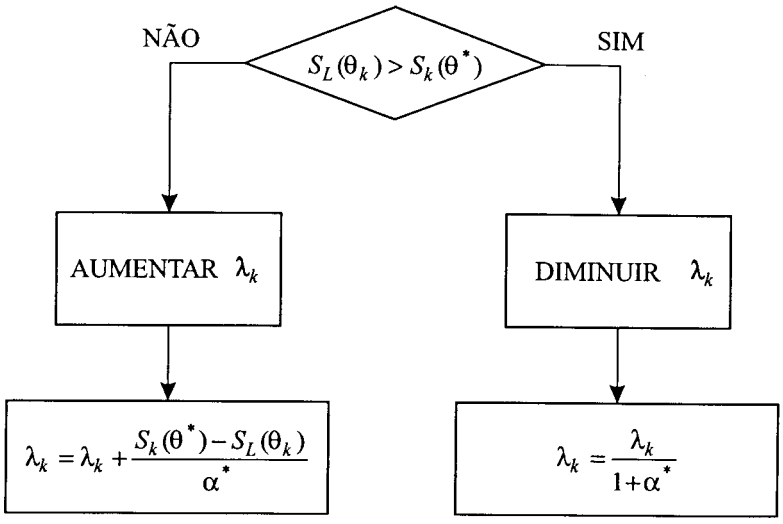


Figura 8–1 Metodologia de actualização de λ_k no método de L-M.

Após a actualização de λ_k, a equação (8.21) é resolvida para definir a direcção de busca p_k. Seguidamente, à semelhança o definido para o método de G-N, uma pesquisa linear é efectuada para determinar o passo α_k que garante uma redução no valor da função objectivo (equação (8.18))

Finalmente, o valor das estimativas dos parâmetros é actualizado, de acordo com a expressão (8.17) e o processo é repetido até à obtenção do critério de convergência ou de paragem do algoritmo.

8.1.4 MÉTODOS DIRECTOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

8.1.4.1 MÉTODO DE NELDER MEAD

O método de Nelder Mead (N-M) apresenta um mecanismo de determinação do mínimo de uma função de n variáveis, baseado nas propriedades geométricas do espaço n-dimensional.

Num espaço n-dimensional, n+1 pontos constituem um simplex. Um tetraedro (4 pontos) constitui um simplex no espaço tridimensional.

O método inicia-se com a formação de um simplex constituído pela origem dos eixos coordenados e n pontos localizados nos eixos a uma distância c da origem (Figura 8–2).

Para este poliedro as arestas ao longo dos eixos coordenados têm dimensão c e as arestas maiores têm dimensão $c\sqrt{2}$

Um novo simplex com arestas de igual dimensão c pode ser formado mantendo o vértice da origem e rodando os restantes n vértices para as coordenadas:

$$\begin{array}{ll} (a,b,b,\mathrm{L}\ ,b) & i=1 \\ (b,a,b,\mathrm{L}\ ,b) & i=2 \\ \mathrm{M} & \\ (b,b,b,\mathrm{L}\ ,a) & i=n \end{array} \tag{8.23}$$

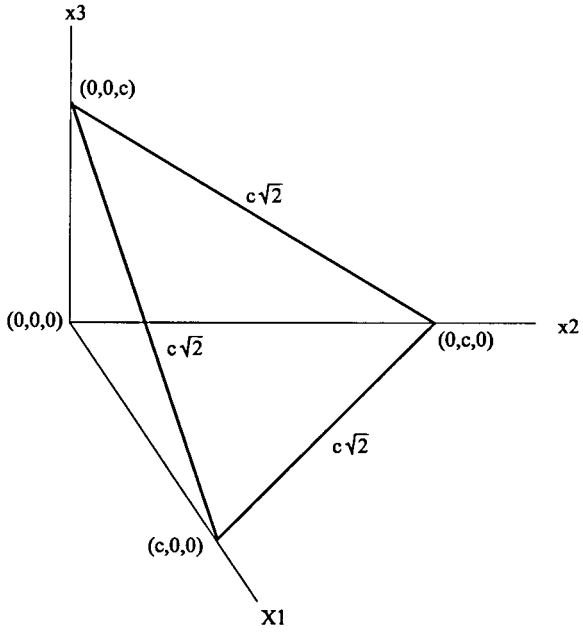


Figura 8–2 Simplex no espaço tridimensional

Sendo c a dimensão das arestas do novo simplex, a e b são dados por (Figura 8–3)

$$\begin{aligned} b &= \frac{c}{n\sqrt{2}}\left(\sqrt{n+1}-1\right) \\ a &= b+\frac{c}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{8.24}$$

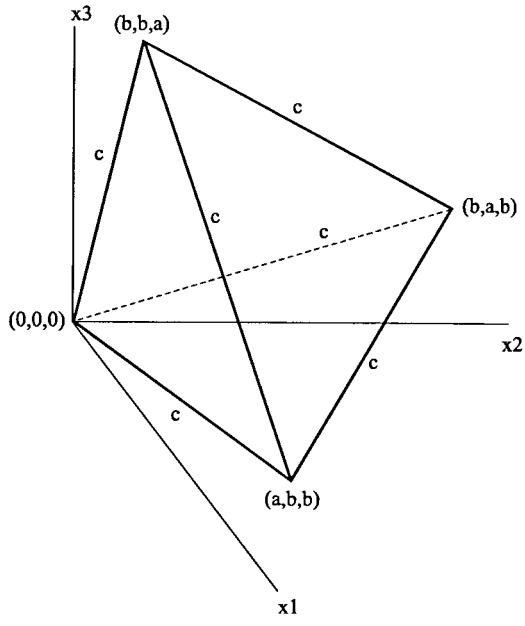


Figura 8–3 Simplex de arestas de igual dimensão: C.

O simplex de iniciação do processo de minimização da função objectivo é então formado por adição das estimativas iniciais dos parâmetros a estimar a cada um dos n+1 pontos, colocando assim na origem do simplex a solução inicial do problema.

Na fase seguinte do método, procede-se ao cálculo da função objectivo nos n+1 vértices do simplex.

O vértice com maior valor da função objectivo (nos problemas de minimização) é então substituído por um novo vértice cujas coordenadas são determinadas por um conjunto de operações de *reflexão*, *expansão* e *contracção* , a seguir descritas.

Sendo S_M S_S e S_m o valor máximo, 2º máximo e mínimo da função objectivo nos n+1 vértices e θ_M θ_S e θ_m as respectivas coordenadas, define-se o ponto θ_B de coordenadas médias dos n vértices do simplex, excluindo θ_M (Figura 8–4):

$$\theta_B = \frac{1}{n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq M}}^{n+1} \theta_i \tag{8.25}$$

A linha que une os pontos θ_M e θ_B é descendente pelo que o novo ponto do simplex é determinado nessa linha por *reflexão*.

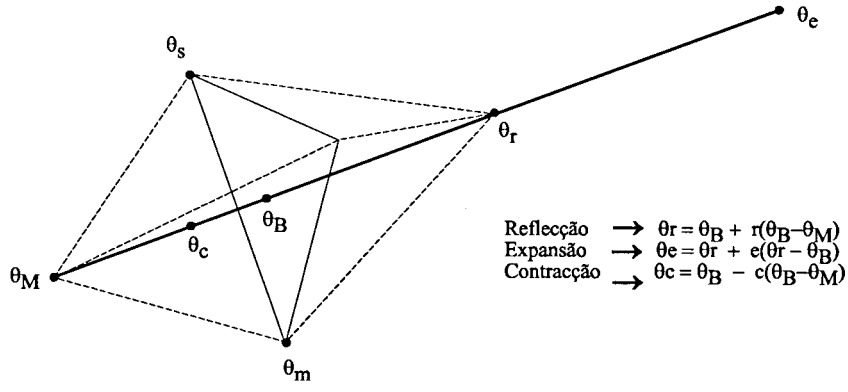


Figura 8–4 Operações de reflexão, expansão e contracção.

Definindo um parâmetro de reflexão r, o novo ponto reflectido θ_r é dado por (Figura 8–4):

$$\theta_r = \theta_B + r(\theta_B - \theta_M) \tag{8.26}$$

sendo o respectivo valor da função objectivo S_r.

Caso $S_r < S_m$ conclui-se que o processo de *reflexão* foi especialmente bem sucedido na redução do valor da função objectivo pelo que se explora esta direcção de busca através de uma operação de *expansão*.

Definindo o parâmetro de expansão e, o novo ponto expandido θ_e é dado por (Figura 8–4):

$$\theta_e = \theta_r + e(\theta_r - \theta_B) \tag{8.27}$$

sendo o respectivo valor da função objectivo Se.

O novo ponto expandido é aceite se $S_e < S_r$ caso contrário aceita-se o ponto reflectido θ_r.

Caso $S_r > S_M$ então considera-se que o novo vértice do simplex se situa entre θ_M e θ_B e processa-se uma operação de *contracção*.

Definindo o parâmetro de contracção ct, o novo ponto contraído é dado por:

$$\theta_c = \theta_B - ct(\theta_B - \theta_M) \tag{8.28}$$

Caso as operações de *reflexão, expansão* e *contracção* falhem, efectua-se uma operação de *redução* do simplex (Figura 8–5).

A operação de redução retém θ_m e reduz o simplex por deslocação dos restantes vértices usando a expressão genérica:

$$\theta_i = \theta_m + rs(\theta_i - \theta_m) \tag{8.29}$$

onde *rs* é o parâmetro de redução do simplex.

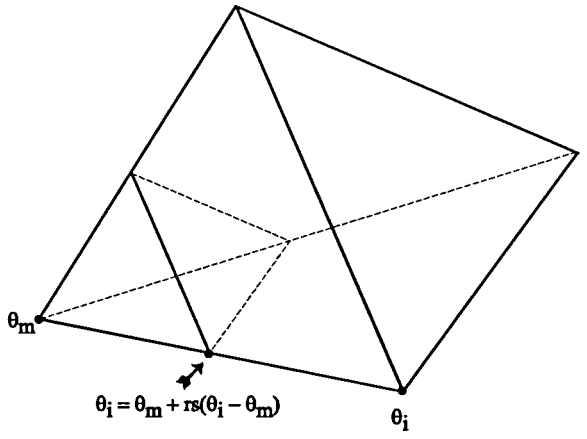


Figura 8–5 Operação de redução do simplex.

Os parâmetros *r, e, ct, rs* podem assumir valores constantes (situação mais frequente) ou serem avaliados em cada situação por um algoritmo de pesquisa linear.

Nesta última hipótese a taxa de convergência do método pode ser substancialmente melhorada dado que as operações de reflexão, expansão e contracção se adaptam melhor à forma da função objectivo.

No entanto, o número de avaliações da função objectivo é igualmente aumentado pelo que, no cômputo final, esta estratégia poderá não apresentar vantagens significativas.

No caso de se adoptarem valores fixos para os parâmetros, normalmente utilizam-se os valores: $r = 1$, $e = 1$, $ct = 0.5$, $rs = 0.5$.

8.1.4.2 SIMULATED ANNEALING

Nos métodos abordados anteriormente a estratégia de obtenção do mínimo da função objectivo passa pela obtenção de uma redução do valor da função em cada iteração. Em nenhuma circunstância o algoritmo aceita um acréscimo da função objectivo. Desse modo, esta estratégia garante apenas a obtenção de mínimos locais.

Para a Figura 8–6 o mínimo global só seria atingido se o método fosse iniciado à direita do ponto A ou à esquerda do ponto B. Na hipótese de ser iniciado à esquerda de A ou de C, terminaria necessariamente no mínimo local 1 e 2 respectivamente.

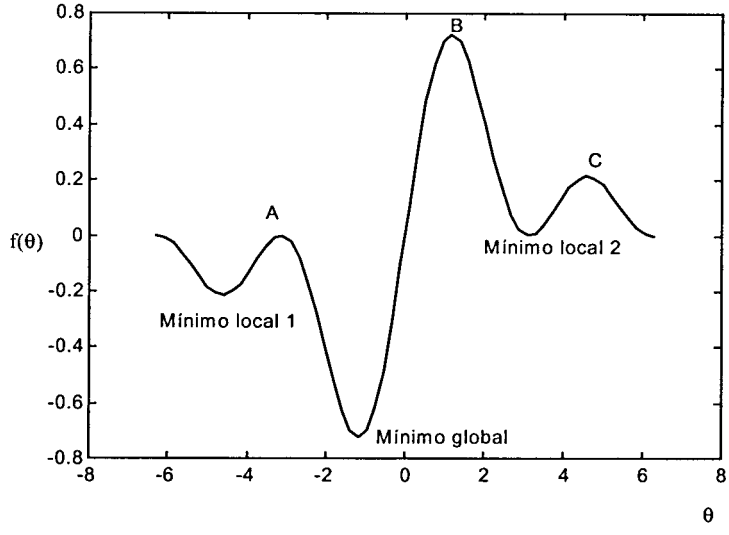


Figura 8–6 Função multimodal.

Para permitir a obtenção de um mínimo global é necessário adoptar uma estratégia que aceite, sob determinadas condições, acréscimos no valor da função objectivo.

O Simulated Annealing (SA) é um método que possui essas características.

Em traços muito gerais o SA é um método heurístico que utiliza um algoritmo de pesquisa aleatória, aceitando uma nova solução sempre que esta corresponda a uma redução da função objectivo mas aceitando igualmente, com probabilidade não nula , uma solução que corresponda a um acréscimo do seu valor. Deste modo, o algoritmo tem a capacidade de ultrapassar soluções correspondentes a mínimos locais e obter o mínimo global do problema.

O SA foi desenvolvido por Kirkpatrick *et al.* (1983) baseado nas ideias apresentadas por Metropolis *et al.* (1953) num algoritmo de simulação do arrefecimento lento e controlado de um material. Este processo, designado por

"annealing", é utilizado para a eliminação das tensões internas geradas num material durante o processo de arrefecimento. Desse modo a estrutura molecular do material pode adaptar-se de uma forma gradual aos sucessivos decréscimos do seu estado de energia, evitando o desenvolvimento de tensões internas.

De acordo com as leis da termodinâmica, a uma dada temperatura T, a probabilidade de ocorrer um acréscimo de energia ΔE é dada por:

$$P(\Delta E) = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \tag{8.30}$$

onde k é a constante de Boltzmann.

O algoritmo de simulação do annealing desenvolvido por Metropolis gerava uma perturbação i.e. um novo estado do sistema e calculava a respectiva variação de energia ΔE. Se a energia diminuísse o sistema movia-se para o novo estado. No caso contrário, o novo estado era aceite com uma probabilidade dada pela equação (8.30). O processo era repetido para um determinado número de iterações em cada valor de temperatura, após o que a temperatura era diminuída. Todo este processo era repetido até o sistema estabilizar num estado de energia mínimo.

Kirkpatrick *et al.*(1983) demostraram que o algoritmo de Metropolis podia ser utilizado na resolução de problemas de optimização fazendo corresponder de forma adequada os conceitos do sistema físico a conceitos do algoritmo de optimização (Quadro 8-1).

Desse modo, pode estabelecer-se o paralelismo entre a estrutura básica do algoritmo de Metropolis e o algoritmo do Simulated Annealing apresentado no Quadro 8-2.

ALGORITMO DE OPTIMIZAÇÃO	SISTEMA FÍSICO
Soluções possíveis	Estados do sistema
Valor da função objectivo	Energia
Nova solução	Mudança de estado
Parâmetro de controle	Temperatura
Solução	Estado de energia mínima

Quadro 8-1 Analogia entre conceitos do sistema físico e do algoritmo de optimização.

SIMULATED ANNEALING	ALGORITMO DE METROPOLIS
- Definir uma solução inicial θ_0 e respectiva temperatura inicial T_0 - Calcular o valor da função objectivo $f(\theta_0)$ - Repetir { - Repetir { - Seleccionar aleatoriamente uma nova solução θ - Calcular $f(\theta)-f(\theta_0)=\Delta f$ - Se $\Delta f<0$ $\theta_0=\theta$ Caso contrário Gerar nº aleatório $x \subset [0,1]$ Se $x<e^{-\frac{\Delta f}{T}}$ $\theta_0=\theta$ - Até n = nº de repetições à temperatura T_0 } - Diminuir temperatura - Até se verificar condição de paragem }	- Definir um estado inicial do sistema - Calcular energia do sistema - Repetir { - Repetir { - Gerar uma perturbação no sistema - Calcular ΔE - Se $\Delta E<0$ Aceitar novo estado Caso contrário Novo estado é aceite com uma probabilidade $P(\Delta E)=e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ - Até n = nº de repetições à temperatura T_0 } - Diminuir temperatura - Até se atingir o estado de energia mínima}

Quadro 8-2 Paralelismo entre a estrutura do Simulated Annealing e o algoritmo de Metropolis.

O algoritmo anterior é bastante genérico e a sua implementação para um problema particular exige a tomada de um conjunto de decisões particulares.

Estas podem resumir-se do seguinte modo:

- Definição de uma *temperatura inicial*. Este parâmetro controla a probabilidade de aceitação de um acréscimo no valor da função objectivo. Se a temperatura inicial é muito elevada, o algoritmo tenderá a aceitar todas as novas soluções, mesmo que estas correspondam a aumentos significativos da função objectivo. Pelo contrário, uma temperatura inicial demasiado reduzida poderá impedir o algoritmo de explorar convenientemente o espaço solução e conduzir à obtenção de um mínimo local;
- Definição de um *modelo para gerar novas soluções ou vizinhos*. Este aspecto depende essencialmente da natureza do problema em causa e será abordado mais adiante para a situação particular da identificação de parâmetros dos modelos biocinéticos;

- Definição do modelo de *arrefecimento* i.e. a forma como se processa a redução de "temperatura" ao longo da execução do algoritmo;
- Definição de um *critério de paragem* do algoritmo.

De um modo geral, estas decisões têm uma influência significativa no comportamento do algoritmo tanto do ponto de vista da taxa de convergência como da qualidade das soluções finais obtidas. As soluções mais eficazes dependem muito da natureza do problema em causa.

Na análise do comportamento do SA na identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos foram estudadas diferentes soluções para os factores de controle do método.

Assim, para a definição da temperatura inicial foi adoptada a expressão indicada por Johnson *et al.* (1989):

$$T_0 = -\frac{k \cdot f_0}{\ln EA} \tag{8.31}$$

onde k representa uma fracção de redução do valor inicial da função objectivo (f_0) e EA é um parâmetro denominado *elasticidade de aceitação* que representa a probabilidade de aceitar uma transição da solução inicial para uma solução com um valor k% superior a f_0. A expressão anterior permite definir o valor da temperatura inicial para o qual, em média, são aceites EA% de soluções com valor k% superior ao valor inicial da função objectivo (f_0).

Os valores a atribuir aos parâmetros k e EA tendem a ser específicos do tipo de problema em causa. Assim, analisou-se o comportamento do algoritmo para um valor fixo do parâmetro $k = 0.1$ e para EA variando entre 0.1 e 0.99.

Para a geração de novas soluções ou "*vizinhos*" analisaram-se 2 modelos distintos. Em primeiro lugar foi definido o domínio possível do problema i.e. os limites considerados fisicamente possíveis para os parâmetros do modelo biocinético (ver Quadro 8-16).

Seguidamente, o intervalo definido para cada parâmetro foi discretizado definindo-se "*nval*" valores do parâmetro, igualmente espaçados entre si.

No 1° modelo de geração de vizinhos, cada novo vizinho foi gerado alterando apenas 1 dos parâmetros no vector de parâmetros do vizinho anterior. A alteração é efectuada através de 2 selecções aleatórias: selecção do parâmetro a alterar; selecção do valor do parâmetro dentro do conjunto de valores discretos definidos no seu domínio de variação:

$$\begin{aligned} &1^{a} \text{ selecção aleatória: } \theta_i = rand\left(\theta_1, \theta_2, \text{L } \theta_p\right) \\ &2^{a} \text{ selecção aleatória: } \theta_{i,k+1} = rand\left(\theta_{i,1}, \theta_{i,2}, \text{L } \theta_{i,nval}\right) \end{aligned} \tag{8.32}$$

onde θ_i representa o parâmetro a alterar, *rand* a função de selecção aleatória e $\theta_{i,k+1}$ o valor adoptado para o parâmetro na iteração seguinte.

Este modelo, quando aplicado para estimar um número reduzido de parâmetros, é susceptível de introduzir grandes afastamentos entre soluções vizinhas dado que $\theta_{i,k+1}$, ao ser seleccionado de forma aleatória no conjunto de valores possíveis para o parâmetro, pode ter variações significativas entre 2 soluções consecutivas.

O 2º modelo de geração de vizinhos baseia-se igualmente na alteração de um único parâmetro de forma aleatória mas o novo valor do parâmetro é dado por:

$$\theta_{i,k+1} = \theta_{i,k} + \Delta\theta_i \cdot r \tag{8.33}$$

onde $\theta_{i,k}$ representa o valor anterior do parâmetro, $\Delta\theta_i$ o incremento máximo (em valor absoluto) admissível para o parâmetro e r é um factor de incremento seleccionado aleatoriamente no intervalo [-1,1].

Deste modo, a transição entre vizinhos é mais gradual e a função geradora de vizinhos passa a ser uma função contínua no espaço paramétrico.

Relativamente ao modelo de arrefecimento ele é definido por 2 factores fundamentais: o número de repetições (n) a efectuar em cada nível de temperatura e a taxa ou função de redução de temperatura.

O parâmetro n representa o número de repetições a efectuar em cada patamar de temperatura de modo a garantir a obtenção de uma situação próxima do equilíbrio i.e. até que a distribuição probabilística das soluções se aproxime da distribuição de Boltzmann. Nessa situação, a probabilidade de uma solução com um nível de "*energia*" e_i constituir a solução actual é dada por

$$P(e_i) = \frac{\exp(-e_i/kT)}{\sum_j \exp(-e_j/kT)} \tag{8.34}$$

onde o somatório em j entende-se a todas as soluções obtidas à temperatura actual T.

Garantindo esta condição e uma redução gradual da temperatura é possível demonstrar a convergência do método para o óptimo global do problema (Reeves 1995, Otten e Ginneken 1989, Laarhoven e Aarts 1988). Contudo as condições anteriores conduzem a volumes e tempos de cálculo incomportáveis.

Desse modo, foi necessário ensaiar soluções de compromisso, associando um menor número de iterações em cada patamar de temperatura, com taxas de redução de temperatura mais reduzidas e vice-versa.

Para a definição da taxa de redução da temperatura adoptou-se inicialmente uma função muito simples, correntemente utilizada no SA, correspondente a uma redução geométrica da temperatura:

$$T_{k+1} = \alpha \cdot T_k \tag{8.35}$$

onde α é um factor constante cujo valor ideal se situa normalmente entre 0.8 e 0.99 (Reeves 1995).

Contudo, no decorrer dos testes de aplicação do método concluiu-se pela conveniência de testar um 2° modelo de arrefecimento.

Uma análise das soluções produzidas pelo modelo de arrefecimento anterior indicaram que o processo de convergência ocorria fundamentalmente na fase intermédia do algoritmo.

Iniciando-se com temperaturas muito elevadas, na fase inicial o algoritmo aceita praticamente todas as soluções geradas, produzindo uma série de soluções aleatórias, todas elas susceptíveis de constituírem uma solução inicial para o problema. Pelo contrário, na fase final, a probabilidade de aceitação de uma solução correspondente a um acréscimo da função objectivo é muito reduzida e o algoritmo degenera rapidamente numa versão lenta de um algoritmo de pesquisa aleatória.

Assim, decidiu-se testar o comportamento de um modelo de arrefecimento sugerido por Dowsland (1992) que concentra o esforço de cálculo na faixa de temperaturas intermédias. Neste procedimento não se define um valor para o número de iterações a efectuar em cada patamar de temperatura sendo o arrefecimento controlado através de reduções ou aumentos de temperatura, de acordo com os seguintes critérios:

- Sempre que uma solução é aceite a temperatura é reduzida de acordo com a expressão:

$$T_{k+1} = \frac{T_k}{(1+\beta T_k)} \tag{8.36}$$

- Sempre que uma solução é rejeitada a temperatura é aumentada de acordo com a expressão:

$$T_{k+1} = \frac{T_k}{(1-\gamma T_k)} \tag{8.37}$$

onde β e γ são parâmetros que controlam a taxa de arrefecimento/aquecimento. Sendo $\beta = a\gamma$, o sistema necessita de efectuar a iterações de aquecimento para balançar 1 iteração de arrefecimento.

Este modelo de arrefecimento apresenta uma flexibilidade considerável, sendo de certo modo auto regulado e permitindo uma concentração do algoritmo na faixa de temperaturas intermédias onde o processo de convergência é mais eficiente.

Finalmente, o critério de paragem do algoritmo foi estabelecido com base num nível de temperatura mínima e/ou número máximo de iterações.

8.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO

De acordo com o definido em 8.1.2 decidiu-se investigar a aplicabilidade dos métodos apresentados anteriormente na identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos. Esta análise tem por objectivo fundamental identificar o método com melhor desempenho que será adoptado no desenvolvimento dos algoritmos de identificação de parâmetros.

Com essa finalidade desenvolveram-se algoritmos preliminares de identificação dos parâmetros do ASM1, baseados nos métodos de optimização referidos, válidos para a situação de um sistema de mistura completa efectuando a remoção da matéria orgânica carbonatada e a nitrificação (Figura 8–7).

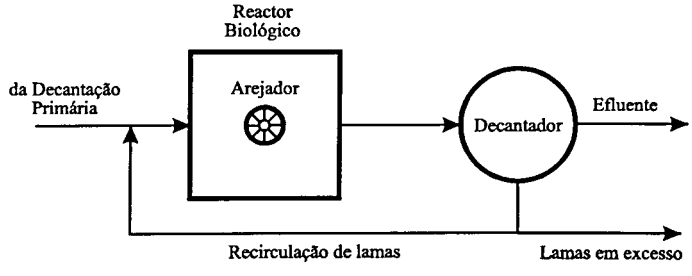


Figura 8–7 Configuração do sistema usado na análise dos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros.

Os algoritmos preliminares foram desenvolvidos na linguagem *Matlab* e apresentam a estrutura geral definida na Figura 8–8.

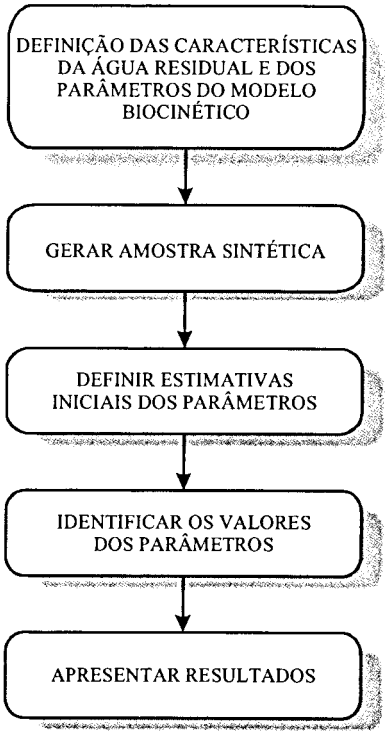


Figura 8–8 Estrutura dos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros.

Para o desenvolvimento dos algoritmos baseados nos métodos de G-N, L-M e N-M foram utilizados os algoritmos de optimização *leastsq* e *fmins* do *Matlab*. Para o algoritmo baseado no SA foram desenvolvidas rotinas de optimização específicas. Basicamente, para o SA, desenvolveram-se 2 rotinas de optimização baseadas nos 2 modelos de arrefecimento referidos em 8.1.4.2.

Dado que os algoritmos de optimização *leastsq* e *fmins* não contemplam a possibilidade de definir limites para os valores dos parâmetros, nas primeira utilizações dos algoritmos obtiveram-se por vezes soluções correspondentes a mínimos locais sem significado físico[1], com valores negativos e/ou exageradamente altos para os parâmetros.

Concluiu-se assim ser necessário impor limites aos valores dos parâmetros de modo a manter o algoritmo de optimização dentro de um domínio considerado fisicamente possível.

Com essa finalidade e após análise da utilização de métodos de optimização com restrições (método do Gradiente Reduzido Generalizado - GRG) , concluiu-se que a melhor solução consistia na utilização dos métodos de optimização sem restrições, combinados com a transformação de variável:

[1] Dependendo das estimativas iniciais adoptadas para os parâmetros.

$$\theta_i = lb_i + (ub_i - lb_i)\sin^2 \Theta_i \tag{8.38}$$

onde lb_i, ub_i representam os limites inferior e superior para o parâmetro θ_i definindo o domínio possível para o parâmetro: $lb_i \leq \theta_i \leq ub_i$. A nova variável Θ_i assume valores em $[-\infty, \infty]$ viabilizando a utilização dos métodos de optimização sem restrições.

Relativamente à estrutura dos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros e reportando-nos à Figura 8–8, no primeiro bloco dos algoritmos faz-se a definição dos valores reais do parâmetros e a caracterização do afluente ao sistema.

Com a finalidade de tornar a análise comparativa dos métodos de optimização o mais realista possível e permitir tirar conclusões aplicáveis a situações concretas, optou-se pela utilização de dados reais relativos à ETAR municipal de Matosinhos. Assim, para a caracterização da água residual afluente ao sistema, adoptaram-se dados disponíveis relativos ao efluente primário na ETAR de Matosinhos, no período de Outubro de 1999 a Fevereiro de 2000, para os quais se definiram os valores médios indicados no Quadro 8-3.

Componente	Valor
CBO_5	140 (mg/l)
CQO	295 (mg/l)
TKN	50 (mg/l)
NH_4	28 (mg/l)
NO_3	0 (mg/l)
SST	95 (mg/l)
SSV	80 (mg/l)

Quadro 8-3 Composição média do efluente primário na ETAR de Matosinhos no período de Outubro de 1999 a Fevereiro de 2000.

A partição destes valores de acordo com a estrutura de componentes do ASM1 baseou-se na aplicação de relações típicas, definidas em Grady *et al.* (1999), entre os parâmetros tradicionais de caracterização da água residual e os componentes dos modelos biocinéticos. Os valores obtidos indicam-se no Quadro 8-4.

Componentes Solúveis	Concentração	Componentes Particulados	Concentração
S_S	104 mg/l	X_I	36 mg/l
S_{NH}	28 mg/l	X_{BH}	0 mg/l
S_{NO}	0 mg/l	X_{BA}	0 mg/l
S_{ALK}	6 mol/l	X_P	0 mg/l
S_I	20 mg/l	X_S	136 mg/l
S_{ND}	8 mg/l	X_{ND}	10.3 mg/l
S_O	0 mg/l		

Quadro 8-4 Composição adoptada para a água residual afluente ao sistema.

Os algoritmos permitem considerar variações diurnas de caudal e cargas orgânicas afluentes, tendo-se adoptado os diagramas típicos de variação diurna de caudal, componentes solúveis e componentes particulados, definidos em Metcalf & Eddy (1991).

Para os parâmetros do modelo consideraram-se os valores típicos definidos para o ASM1 (Henze *et al.*1987).

Os algoritmos aceitam como variáveis observadas as concentrações dos seguintes componentes no reactor biológico: S_O, S_S, S_{NH}, S_{NO}, SSV, aceitando qualquer combinação entre si.

Definidas as variáveis observadas, o algoritmo gera um "*amostra sintética*" contendo a "*resposta observada*" no sistema, calculada para os caudais, cargas orgânicas e parâmetros do modelo definidos anteriormente. O período e frequência de "*amostragem*" foram de 0,2 dias e 7,5 minutos respectivamente, o que resulta numa amostra sintética contendo 39 elementos, para cada variável observada.

As condições iniciais consideradas correspondem ao estado do sistema para a afluência de um caudal e cargas orgânicas constantes e iguais aos respectivos valores médios diários. A sua obtenção efectuou-se resolvendo as equações correspondentes ao funcionamento do sistema em regime permanente, referidas no Capitulo 6.

Seguidamente os algoritmos procuram resolver o problema inverso e utilizam a amostra sintética para determinar os valores dos parâmetros do modelo que minimizam os desvios entre as respostas do modelo e as "respostas observadas".

Dos 19 parâmetros estequiométricos e cinéticos do modelo consideraram-se apenas 15 dado ter-se assumido que não ocorre desnitrificação no sistema pelo que os parâmetros associados a esse processo foram eliminados. O parâmetro i_{NXP} (massa de N/massa de CQO nos produtos de decaimento da biomassa) foi igualmente eliminado em virtude de análises preliminares terem indicado uma identificabilidade muito reduzida para este parâmetro.

Assim, o conjunto total de parâmetros estequiométricos e cinéticos a identificar é constituído por:

- 4 parâmetros estequiométricos: Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB};
- 11 parâmetros cinéticos: μ_H, K_S, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, K_{OA}, b_A, k_a, k_h, K_X.

Além dos parâmetros do modelo foram incluídos no processo de identificação 3 condições iniciais: a fracção de biomassa heterotrófica (f_{XH}), a fracção de biomassa autotrófica (f_{XA}) e a fracção de CQO lentamente biodegradável (f_{XS}), todas as fracções baseadas na concentração de *SSV* no reactor biológico, medido em termos de CQO.

O processo de comparação dos algoritmos iniciou-se com a identificação de apenas 3 parâmetros e esse número foi sendo aumentado até o conjunto de 18 parâmetros mais condições iniciais ser identificado ou o algoritmo não convergir.

O número de avaliações da função objectivo para os diferentes algoritmos e para a situação em que a única variável observada era a concentração de oxigénio no reactor biológico, apresenta-se no Quadro 8-6.

Para o Simulated Annealing utilizou-se o algoritmo baseado no segundo modelo de geração de vizinhos e no 2º modelo de arrefecimento (referidos em 8.1.4.2), que conduziram aos melhores resultados em diversos testes efectuados com diferentes implementações do método, de acordo com a opções referidas em 8.1.4.2.

Os valores adoptados para os parâmetros do Simulated Annealing, após testes com diversas combinações de valores, apresentam-se no Quadro 8-5.

Parâmetro	Valor
EA	0,9
β	0,008
γ	0,006
k	0,1
$\Delta\theta_i$	$0.01 \cdot [ub_i - lb_i]$

Quadro 8-5 Valores adoptados para os parâmetros do Simulated Annealing.

Número de parâmetros estimados	Número de avaliações da função objectivo				Valor da função objectivo			
	Levenberg Marquardt	*Gauss Newton*	*Nelder Mead*	*Simulated Annealing*	*Levenberg Marquardt*	*Gauss Newton*	*Nelder Mead*	*Simulated Annealing*
3	58	35	206	5158	3.97-16	1e-27	1.41e-16	1.7e-4
6	176	806	1694 **	14950**	5.35e-18	1e-20	2.89e-4	1.7e-3
9	2237	207	7846 **	-	1.03e-17	1e-16	8.26e-5	-
12	4787	+	6205 **	-	6.26e-22	-	3.71e-5	-
15	12473	+	7427 **	-	2.62e-21	-	4.20e-5	-

** mínimo local + não convergiu

Quadro 8-6 Resultados dos algoritmos de identificação de parâmetros.

Com base nestes resultados foi possível concluir que:

- O método do Simulated Annealing apresenta uma taxa de convergência muito reduzida e os resultados finais tendem a ser relativamente pobres. Por esse motivo não se prosseguiu com a aplicação do método para um número de parâmetros a identificar superior a 6.

  Durante a análise do problema da identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos foi possível concluir que, regra geral, a função objectivo apresenta um mínimo global fraco[2] i.e. localizado num "*vale*" relativamente plano segundo as direcções definidas por certos parâmetros pior identificáveis. Face à natureza do Simulated Annealing, o método não se adapta bem a situações deste género onde, por um lado, a função objectivo parece ser uma função unimodal o que reduz o interesse da aplicação do método e por outro, a aceitação de forma controlada de acréscimos no valor da função objectivo tende a manter o algoritmo mais ou menos "perdido" na região relativamente plana em que se encontra o mínimo global da função objectivo. Isso pode ser observado na Figura 8–9 onde após a iteração 10000, quando os valores da função objectivo eram já bastante reduzidos, os parâmetros K_S, μ_H e f_P apresentaram ainda uma grande variabilidade, dado que o mínimo se encontra num "vale" paralelo aos eixos do espaço solução relativos a esses parâmetros. Exactamente para tentar resolver este problema, adoptou-se o 2º modelo de arrefecimento referido em 8.1.4.2 de modo a permitir ao algoritmo efectuar uma pesquisa adequada do vale que contém o mínimo global. Contudo os resultados dos diversos testes efectuados não foram animadores.

  Assim, não obstante terem sido analisadas diferentes implementações do método (metodologia de arrefecimento, geração de vizinhos) e diversos valores para os parâmetros de controle (EA, β, etc.),não foi possível encontrar um algoritmo baseado no Simulated Annealing que apresentasse um desempenho aceitável. Este resultado foi confirmado com testes dos algoritmos baseados no SA noutras situações de identificação de parâmetros.

  Assim, os resultados destes estudos permitiram concluir pela inadequação do Simulated Annealing à

[2] Esse aspecto é discutido em 8.3.3.

identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos.

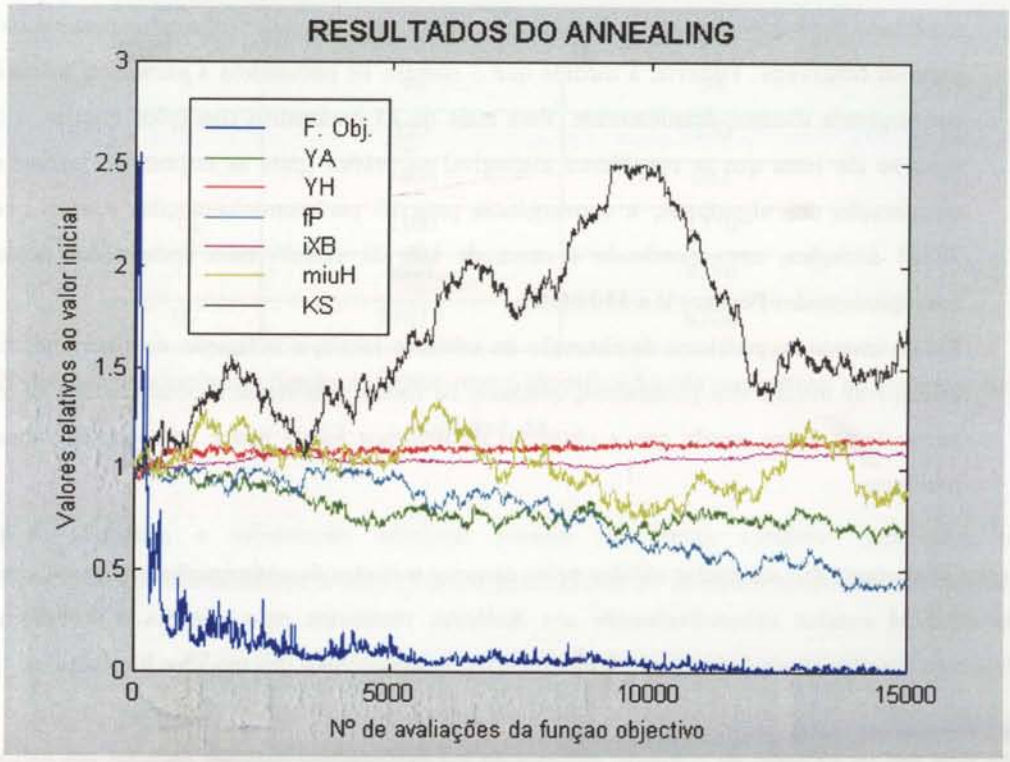


Figura 8–9 Resultados do algoritmo baseado no SA para a identificação de 6 parâmetros. Em ordenadas indicam-se os valores relativos da função objectivo e dos parâmetros em relação aos correspondentes valores iniciais.

- O método de Nelder-Mead apresenta igualmente bastantes dificuldades na identificação dos parâmetros sendo incapaz de encontrar a solução para um número de parâmetros a estimar superior a 5, para as estimativas iniciais consideradas na comparação dos diferentes métodos. Em seguida correu-se o algoritmo com estimativas iniciais mais próximas dos valores dos parâmetros tendo-se obtido melhores resultados o que revela alguma sensibilidade do método às estimativas iniciais adoptadas. Contudo, para um número de parâmetros superior a 7 isso não é suficiente para garantir a convergência do método.

- O método de Gauss-Newton revelou um comportamento misto. Em determinadas situações apresenta uma taxa de convergência bastante elevada, superando os restantes métodos. Noutras situações, apresenta instabilidade alternando fases de convergência normal com fases de convergência extremamente reduzida, tornando-se nitidamente menos eficiente que o método de L-M e não obtendo convergência. Os problemas de convergência resultam da elevada correlação entre alguns dos parâmetros conduzindo pontualmente a gradientes praticamente idênticos e à colinearidade entre linhas da matriz Hessiana.

- O método de Levenberg-Marquardt revelou o melhor desempenho sendo capaz de identificar a totalidade dos parâmetros estequiométricos e cinéticos do modelo utilizando apenas o oxigénio como variável observada. Todavia, à medida que o número de parâmetros a identificar aumenta, a taxa de convergência diminui drasticamente. Para mais de 15 parâmetros/condições iniciais, a convergência torna-se tão lenta que se considerou inatingível na prática (para as estimativas iniciais utilizadas na comparação dos algoritmos, a convergência para 16 parâmetros/condições iniciais obteve-se após 76823 iterações, correspondendo a cerca de 10h de cálculo num computador pessoal com um microprocessador Pentium II a 550 MHz).

  Relativamente ao problema da obtenção de mínimos locais, a utilização do algoritmo com diferentes estimativas iniciais dos parâmetros, conduziu de forma consistente à obtenção dos valores reais dos parâmetros, o que revela que a obtenção de mínimos locais não é uma questão importante neste problema.

Assim, face ao panorama dos resultados obtidos pelos diversos métodos de optimização analisados, concluiu-se que o método de L-M conduz indiscutivelmente aos melhores resultados pelo que foi o método adoptado no desenvolvimento dos algoritmos definitivos de identificação dos parâmetros dos modelos biocinéticos.

Verifica-se pois que os métodos de gradiente apresentam um desempenho bastante superior aos métodos directos, não obstante a integração das equações do modelo e a avaliação das derivadas da função objectivo serem efectuadas por via numérica.

Conclui-se ainda que, se os valores dos parâmetros forem enquadrados dentro de intervalos de variação correspondentes a valores com significado físico, o problema da obtenção de mínimos locais tende a ser pouco importante nos métodos de gradiente. No entanto, no espaço p dimensional o mínimo tende a localizar-se em "*vales*" paralelos aos eixos dos parâmetros pior identificáveis, o que torna pouco eficientes os métodos directos, que não usam a informação das derivadas.

Em seguida aplicou-se o algoritmo baseado no método de L-M, para a identificação dos parâmetros, quando as variáveis observadas eram a concentração de oxigénio e nitratos e quando se tinha o oxigénio, os nitratos e o azoto amoniacal como variáveis observadas. Os resultados em termos de número de avaliações da função objectivo necessárias à obtenção da solução apresentam-se no Quadro 8-7.

Número de parâmetros estimados	Número de avaliações da função objectivo	
	Variáveis observadas: S_O, S_{NO}	Variáveis observadas: S_O, S_{NO}, S_S
3	46	34
6	157	130
9	1406	681
12	2300	1270
15	6671	1596
18[3]	21617	8304

Quadro 8-7 Número de avaliações da função objectivo para a identificação dos parâmetros, no algoritmo baseado no método L-M.

Como se pode observar, a informação adicional contida nas novas variáveis observadas aumentou significativamente a identificabilidade do sistema, reduzindo o número de iterações necessárias à identificação dos parâmetros.

8.3 AVALIAÇÃO DA IDENTIFICABILIDADE DOS MODELOS BIOCINÉTICOS

8.3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Durante a fase de avaliação dos diversos métodos de optimização foi possível perceber que alguns dos parâmetros apresentavam uma identificabilidade muito reduzida i.e. diferentes valores desses parâmetros produzem variações muito pequenas na resposta do modelo e consequentemente no valor da função objectivo.

Numa situação em que a resposta observada não tem qualquer tipo de ruído e admitindo que o modelo biocinético representa fielmente o sistema, esse aspecto é pouco relevante dado que, como ficou demostrado na secção anterior, o modelo é estruturalmente identificável.

No entanto, na prática, as amostras utilizadas para a calibração dos modelos possuem sempre um nível de ruído mais ou menos significativo pelo que, mesmo admitindo que o modelo represente fielmente o sistema, o ruído da amostra influenciará os resultados do processo de identificação. Em particular, para os parâmetros pior identificáveis, dado influenciarem muito pouco o valor da função objectivo, pequenos níveis de ruído podem alterar significativamente as respectivas estimativas.

[3] 15 parâmetros e 3 condições iniciais.

Complementarmente, nos modelos contendo um elevado número de parâmetros, como acontece nos modelos biocinéticos utilizados, existe sempre um grau mais ou menos elevado de correlação entre os vários parâmetros. Essa correlação permite que erros nas estimativas de alguns parâmetros possam ser compensadas por erros nas estimativas de outros parâmetros, conduzindo a um resultado final correspondendo a um mínimo global da função objectivo mas em que as estimativas obtidas podem estar relativamente afastadas dos valores reais dos parâmetros.

Para analisar este problema decidiu-se adicionar um ruído Gaussiano (ruído com distribuição Gaussiana com determinada média e desvio padrão) à "resposta observada" no sistema analisado na secção anterior.

Os resultados obtidos para a totalidade dos parâmetros e condições iniciais, quando a variável observada era a concentração de oxigénio no reactor, afectado de um ruído Gaussiano com média zero e desvio padrão igual a 1% do valor médio da variável observada, indicam-se no Quadro 8-8.

Como se pode observar, apesar de o nível de ruído ser relativamente reduzido, os resultados são bastante fracos verificando-se que a maior parte das estimativas se afasta dos valores reais dos parâmetros/condições iniciais.

Isto resulta da reduzida identificabilidade de alguns parâmetros e da ocorrência de correlações significativas entre parâmetros.

Assim, em qualquer situação prática de calibração dos modelos biocinéticos torna-se fundamental conhecer qual o grupo de parâmetros pior identificáveis de modo a eliminá-los do processo de identificação (via regressão não linear múltipla) e garantir que as estimativas obtidas para os restantes parâmetros se encontram próximas dos seus valores reais.

O grupo de parâmetros eliminado será necessariamente objecto de avaliação por outros procedimentos experimentais ou, caso o seu valor não influencie a resposta do modelo para a gama de condições de operação em que o modelo será aplicado, poderão adoptar-se valores típicos encontrados em situações de operação semelhantes.

A identificabilidade dos parâmetros ou o grau de confiança das estimativas obtidas, pode ser avaliada com base nos conceitos e procedimentos definidos na teoria da identificabilidade, que se apresentam na secção seguinte.

Parâmetro		Estimativas iniciais	Valores reais	Estimativas finais
Y_A	$g\ X_A\ g^{-1}\ S_{NO}$	0.35	0.25	0.329
Y_H	$g\ X_H\ g^{-1}\ S_S$	0.5	0.57	0.543
f_P	-	0.2	0.1	0.06
i_{NXB}	$gN\ g^{-1}CQO$	0.08	0.086	0.07
μ_H	d^{-1}	6.0	4.0	2.00
K_S	$g\ CQO\ m^{-3}$	12.0	15.0	3.76
K_{OH}	$g\ O_2\ m^{-3}$	0.4	0.2	0.10
b_H	d^{-1}	0.2	0.4	0.315
μ_A	d^{-1}	1.0	0.5	0.589
K_{NH}	$g\ N\ m^{-3}$	2.0	1.0	0.059
K_{OA}	$g\ O_2\ m^{-3}$	0.6	0.4	0.10
b_A	d^{-1}	0.3	0.15	0.346
k_a	$m^3\ gCQO^{-1}\ d^{-1}$	0.1	0.06	0.026
k_h	$g\ X_S\ g^{-1}\ X_H\ d^{-1}$	3.0	2.0	4.00
K_X	$g\ X_S\ g^{-1}\ X_H$	0.05	0.02	0.048
$X_H(0)$[4]	gm^{-3}	1500.0	1700.0	2000
$X_A(0)$	gm^{-3}	120.0	150.0	100.0
$X_S(0)$	gm^{-3}	30.0	15.0	5.6

Quadro 8-8 Resultados do algoritmo de identificação. Variável observada: S_O; Nível de ruído: 1%.

8.3.2 TEORIA DA IDENTIFICABILIDADE

A precisão das estimativas dos parâmetros ou o conteúdo informativo de uma dada situação de calibração é resumida na matriz de informação de Fisher ou, de forma equivalente, na matriz das variâncias-covariâncias das estimativas dos parâmetros.

A matriz de informação contém as segundas derivadas da função objectivo em ordem aos parâmetros e pode ser obtida pela expressão:

$$F = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \frac{\partial^2 S(\theta)}{\partial \theta\, \partial \theta^T} \tag{8.39}$$

[4] $X_H(0)$, $X_A(0)$, $X_S(0)$: Concentrações iniciais de biomassa heterotrófica, autotrófica e CQO lentamente biodegradável.

A matriz das covariâncias é a inversa da matriz de Fisher e é dada por:

$$V = \sigma^2 \cdot \left[\frac{\partial^2 S(\theta)}{\partial \theta \partial \theta^T} \right]^{-1} \tag{8.40}$$

onde σ^2 representa a variância do ruído ou resíduos observados (z_i) e pode ser estimada por:

$$\sigma^2 = \frac{S(\theta)}{N-p} \tag{8.41}$$

onde p representa o número de parâmetros estimados e N o número de observações.

Se os resíduos observados forem pequenos as matrizes de Fisher e das covariâncias podem ser aproximadas pelas expressões:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\sigma^2}\left[\nabla S(\theta) \cdot \nabla S(\theta)^T \right] \\ V &= \sigma^2 \left[\nabla S(\theta) \cdot \nabla S(\theta)^T \right]^{-1} \end{aligned} \tag{8.42}$$

Assumindo que os resíduos têm uma distribuição normal esférica, i.e. com média zero ($E(Z) = 0$) e variância constante ($\text{var}(Z) = \sigma^2 \cdot I$), então a inversa da matriz de Fisher constitui um limite inferior da matriz da covariância dos parâmetros (Soderstrom e Stoica, 1989). A matriz de Fisher constitui assim a base dos procedimentos de avaliação da identificabilidade dos parâmetros.

Dos diversos critérios que podem ser definidos para a avaliação da identificabilidade dos parâmetros Vanrolleghem *et al.* (1995), Weijers e Vanrolleghem (1997), Seber e Wild (1988), decidiu-se analisar a aplicabilidade dos denominados *Critério D* e *Critério E Modificado*.

No *Critério D* a identificabilidade dos parâmetros é maximizada através da maximização do determinante da matriz de Fisher ou da minimização da matriz das covariâncias:

$$\begin{aligned} &\text{Critério D:} \\ &\text{Maximizar}\left[\det(F)\right] \quad \text{ou} \quad \text{Minimizar}\left[\det(V)\right] \end{aligned} \tag{8.43}$$

No *Critério E Modificado* a identificabilidade dos parâmetros é maximizada através da minimização do número de condição ("condition number") da matriz de Fisher ou das covariâncias:

$$\begin{array}{l}\text{Critério E Modificado:}\\ \text{Minimizar}\left[cond(F)\right] \quad \text{ou} \quad \text{Minimizar}\left[cond(V)\right]\end{array} \tag{8.44}$$

O *Critério D* corresponde à minimização do volume da região confiança assimptótica para as estimativas dos parâmetros, possuindo a vantagem de ser invariante sob alterações de escala dos parâmetros θ_i (Seber e Wild 1988).

O *Critério E Modificado* compara os valores do menor e maior valor próprio das matrizes de Fisher ou das covariâncias, comparando assim a forma da região de confiança assimptótica com a forma esférica. Quanto menor o número de condição dessas matrizes, mais independentes são as estimativas dos parâmetros i.e. menos correlacionados são os parâmetros.

8.3.3 PROCEDIMENTO DE DEFINIÇÃO DO CONJUNTO DE PARÂMETROS MELHOR IDENTIFICÁVEIS

Com base nos critérios anteriores desenvolveu-se um procedimento para a definição do conjunto de parâmetros melhor identificáveis numa dada situação de calibração.

Basicamente o procedimento inicia-se com a aplicação do algoritmo de identificação para a determinação de estimativas da totalidade dos parâmetros e condições iniciais a estimar (Figura 8–10).

Com base nesses resultados são avaliadas as matrizes de Fisher e das covariâncias das estimativas dos parâmetros do modelo.

Seguidamente define-se um subconjunto de 4 a 5 parâmetros pior identificáveis i.e. que apresentem uma variância e variâncias relativas máximas i.e. que apresentem valores máximos para os elementos diagonais da matriz das covariâncias (variância) e para a relação entre a variância e a respectiva estimativa do parâmetro.

A necessidade de definir um subconjunto de parâmetros pior identificáveis relativamente aos quais se processa a análise de identificabilidade, resulta da inviabilidade de efectuar essa analise para todas as combinações possíveis de parâmetros, dado o volume de cálculos que isso implicaria.

A justificação para a adopção deste critério de selecção resulta de se ter verificado, durante a análise de diversas situações, que a selecção baseada apenas na variância máxima apresentava uma tendência para eliminar os parâmetros com maiores valores absolutos. Esta tendência resulta do facto de, para um mesmo grau de

identificabilidade, parâmetros com maior valor absoluto apresentam uma variância superior. Para eliminar esta tendência passou-se a considerar igualmente o critério da variância relativa que permite avaliar a dimensão relativa da variação esperada para a estimativa do parâmetro, em percentagem do correspondente valor do parâmetro. Esta combinação dos critérios de variância absoluta e variância relativa máximas permitiu eliminar o enviesamento na selecção de parâmetros que havia sido observada inicialmente.

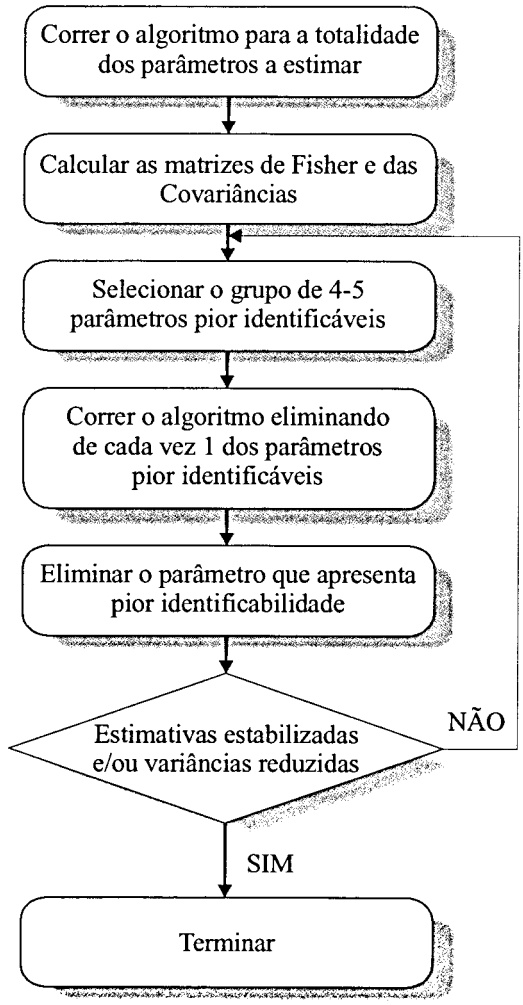


Figura 8–10 Procedimento de selecção dos parâmetros melhor identificáveis.

Seguidamente, um número de corridas do algoritmo de identificação igual ao número de parâmetros pior identificáveis é então executado. Em cada corrida, um dos parâmetros pior identificáveis é eliminado do processo de identificação assumindo-se que o seu valor poderá ser obtido por outro procedimento experimental adequado. Em cada corrida, os critérios D e E modificado são avaliados.

Finalmente, o parâmetro que, ao ser eliminado, conduziu aos melhores resultados dos critérios de identificabilidade corresponde ao parâmetro pior identificável do subgrupo definido inicialmente e é definitivamente eliminado do processo de identificação.

O procedimento é repetido, com um parâmetro a ser eliminado em cada iteração, até que os valores das estimativas estabilizem e/ou as estimativas das variâncias dos parâmetros assumam valores suficientemente reduzidos.

Este procedimento foi aplicado para a análise dos parâmetros melhor identificáveis na situação de calibração considerada para a análise do comportamento dos algoritmos de optimização.

Iniciou-se o procedimento com o cálculo das estimativas da totalidade dos (18) parâmetros e condições iniciais. Na primeira iteração os 5 parâmetros pior identificáveis foram K_S, K_{OA}, b_A, μ_H e K_{OH}. O parâmetro K_S foi o primeiro a ser definitivamente eliminado dado que a sua eliminação conduziu aos melhores resultados para os critérios de identificabilidade.

O Quadro 8-9 apresenta, para cada iteração, os parâmetros identificados, o valor dos determinantes das matrizes de Fisher e das covariâncias, o número de condição da matriz de Fisher e o parâmetro eliminado. Os resultados referem-se à situação de se ter a concentração de oxigénio no reactor como única variável observada e um nível de ruído de 1% do valor médio da concentração de oxigénio.

iter.	Parâmetros identificados	det(F) *Critério D*	det(V) *Critério D*	cond(F) *Critério E mod.*	Parâmetro eliminado
1	Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB}, μ_H, K_S, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, K_{OA}, b_A, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	2.2e-27	1.5e-68	2.4e10	K_S
2	Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB}, μ_H, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, K_{OA}, b_A, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	7.3e-23	2.1e-67	2.2e10	b_A
3	Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB}, μ_H, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, K_{OA}, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	1.0e-19	2.0e-69	2.6e11	K_{OA}
4	Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB}, μ_H, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	3.5e-13	1.1e-70	1.5e9	μ_H
5	Y_A, Y_H, f_P, i_{NXB}, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	1.1e-10	3.4e-69	7.8e8	f_P
6	Y_A, Y_H, i_{NXB}, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	7.1e-8	2.2e-66	2.3e9	i_{NXB}
7	Y_A, Y_H, K_{OH}, b_H, μ_A, K_{NH}, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	4.8e-3	6.2e-62	9.9e8	K_{NH}
8	Y_A, Y_H, K_{OH}, b_H, μ_A, k_a, k_h, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	8.2	2.7e-61	1.7e8	k_h
9	Y_A, Y_H, K_{OH}, b_H, μ_A, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	1.1e5	1.4e-57	3.5e7	b_H
10	Y_A, Y_H, K_{OH}, μ_A, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	2.1e7	2.5e-55	4.3e7	K_{OH}
11	Y_A, Y_H, μ_A, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	3.6e9	5.4e-52	1.7e7	μ_A
12	Y_A, Y_H, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	1.7e9	5.6e-45	1.1e7	f_{XA}
13	Y_A, Y_H, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XS}	2.1e10	9.7e-32	6.7e5	f_{XH}
14	Y_A, Y_H, k_a, K_X, f_{XS}	3.4e10	4.7e-26	6.3e4	Y_A

Quadro 8-9 Resultados do procedimento de selecção dos parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: S_O; Nível de ruído: 1%.

Para permitir uma melhor visualização da dificuldade de identificação de alguns dos parâmetros, construíram-se as superfícies correspondentes à função objectivo para diferentes pares de parâmetros (Figura 8–11 a Figura 8–14).

Nestas figuras, a falta de identificabilidade do parâmetro K_S é bem evidente. Como se pode verificar, as superfícies formam "vales" paralelos ao eixo do parâmetro K_S denotando a reduzida identificabilidade deste parâmetro, contrariamente ao verificado para aos restantes parâmetros/condição inicial, relativamente aos quais a superfície apresenta uma variação significativa.

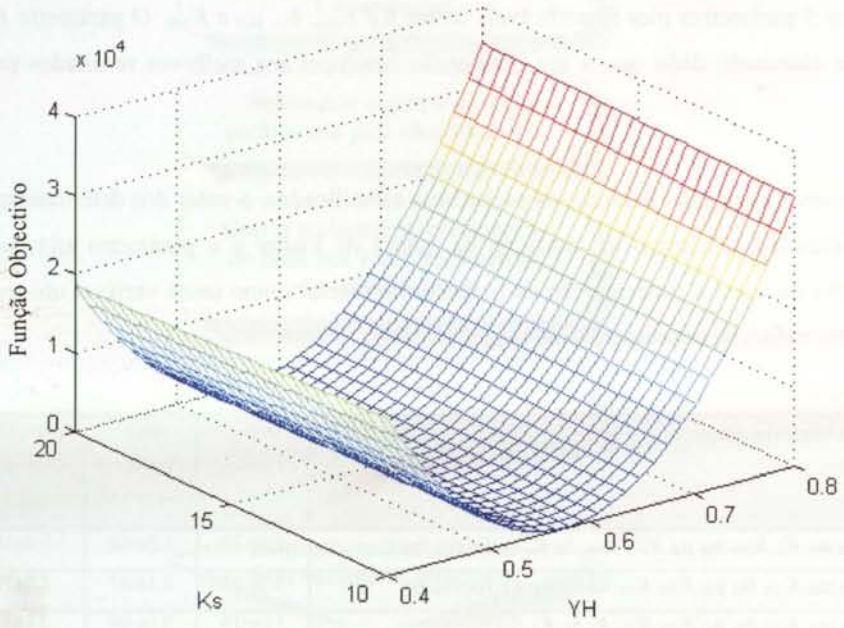


Figura 8–11 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e Y_H.

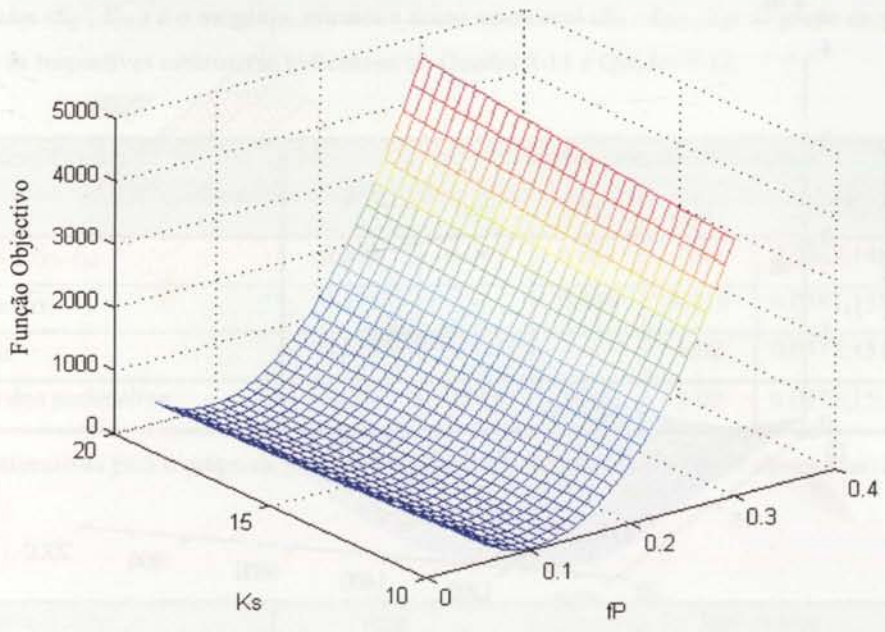


Figura 8–12 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e f_p.

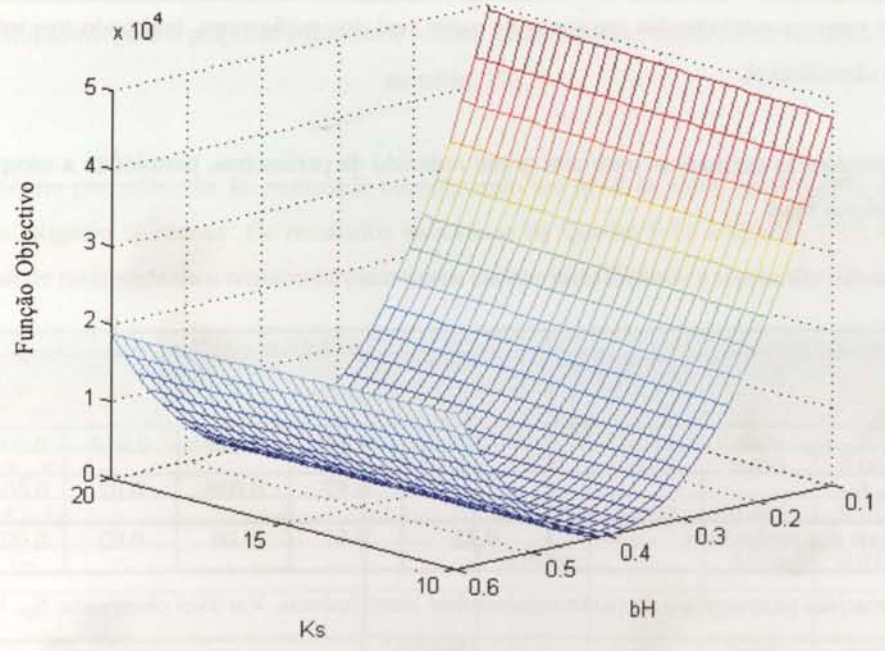


Figura 8–13 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e b_H.

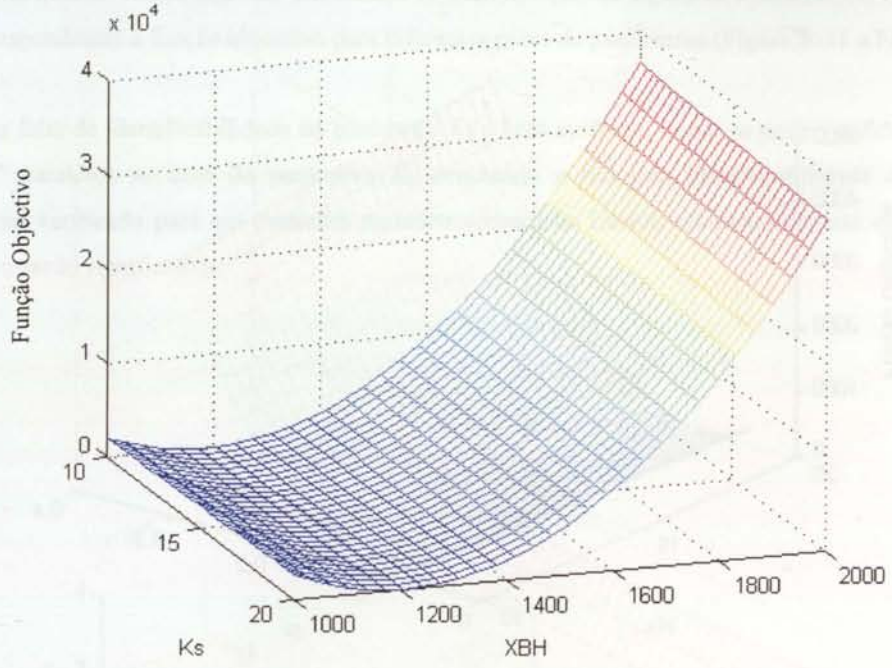


Figura 8–14 Variação da função objectivo em função do parâmetro K_S e $X_{H,inicial}$.

O procedimento de determinação do conjunto de parâmetros pior identificáveis foi terminado na iteração 14, dado que as estimativas estavam estabilizadas em torno do valor real dos parâmetros, indicando que este grupo podia considerar-se bem identificável.

O Quadro 8-10 apresenta as estimativas para este grupo reduzido de parâmetros, permitindo a comparação com os correspondentes valores reais.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros				
	Y_A	Y_H	k_a	K_X	f_{XS}; X_S
Y_A, Y_H, k_a, K_X, f_{XS}	0.224	0.57	0.048	0.018	0.0032; 13
Y_H, k_a, K_X, f_{XS}	-	0.57	0.056	0.02	0.0040; 16
Valores reais dos parâmetros	0.25	0.57	0.06	0.02	0.0037; 15

Quadro 8-10 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: S_O; Nível de ruído: 1%.

O conjunto de parâmetros melhor identificáveis contém neste caso: Y_A, Y_H, k_a, K_X e f_{XS}.

Seguidamente repetiu-se o procedimento para o mesmo nível de ruído mas tendo como variáveis observadas o oxigénio e nitratos (S_O , S_{NO}) e o oxigénio, nitratos e azoto amoniacal (S_O , S_{NO} , S_S). O grupo de parâmetros melhor identificáveis e as respectivas estimativas indicam-se no Quadro 8-11 e Quadro 8-12.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros					
	Y_H	i_{NXB}	k_a	K_X	f_{XA}; X_A	f_{XS}; X_S
Y_H, i_{NXB}, k_a, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.573	0.087	0.067	0.02	0.0367;148	0.0038;15.3
Y_H, k_a, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.571	-	0.058	0.019	0.0381;153	0.0036;14.3
Y_H, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.571	-	-	0.02	0.0377;151	0.0037;14.7
Valores reais dos parâmetros	0.57	0.086	0.06	0.02	0.0373;150	0.0037;15

Quadro 8-11 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: S_O e S_{NO}; Nível de ruído: 1%.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros					
	Y_H	k_a	K_X	f_{XH};X_H	f_{XA};X_A	f_{XS};X_S
Y_H, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	0.574	0.06	0.02	0.426;1714	0.0377;152	0.0036;14.6
Y_H, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	0.574	-	0.02	0.426;1714	0.0377;152	0.0036;14.6
Y_H, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.571	-	0.02	-	0.0377;152	0.0036;14.6
Valores reais dos parâmetros	0.57	0.06	0.02	0.422;1700	0.0373;150	0.0037;15

Quadro 8-12 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: S_O, S_{NO}, S_S; Nível de ruído: 1%.

Finalmente o mesmo procedimento foi executado considerando um nível de ruído igual a 10% do valor médio da concentração de oxigénio no reactor. Os resultados indicam-se no Quadro 8-13 a Quadro 8-15. Como é natural, o aumento do nível de ruído reduziu o número de parâmetros melhor identificáveis e a precisão das estimativas.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros				
	Y_A	Y_H	k_a	K_X	f_{XS}; X_S
Y_A, Y_H, k_a, K_X, f_{XS}	0.10	0.590	0.037	0.015	0.0032; 11.5
Y_H, k_a, K_X, f_{XS}	-	0.598	0.020	0.015	0.0146; 58.7
Y_H, K_X, f_{XS}		0.606	-	0.028	0.0126; 50.7
Y_H, K_X		0.594	-	0.015	-
Valores reais dos parâmetros	0.25	0.57	0.06	0.02	0.0037; 15

Quadro 8-13 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: S_O; Nível de ruído: 10%.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros					
	Y_H	i_{NXB}	k_a	K_X	f_{XBA}; X_{BA}	f_{XS}; X_S
Y_H, i_{NXB}, k_a, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.586	0.090	0.01	0.02	0.0370;149	0.0037;14.8
Y_H, k_a, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.584	-	0.01	0.022	0.0370;149	0.0039;15.7
Y_H, K_X, f_{XBA}, f_{XS}	0.058	-	-	0.017	0.0435;175	0.0031;12.3
Valores reais dos parâmetros	0.57	0.086	0.06	0.02	0.0373;150	0.0037;15

Quadro 8-14 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: S_O e S_{NO}; Nível de ruído: 10%.

Parâmetros identificados	Estimativas dos Parâmetros					
	Y_H	k_a	K_X	f_{XH};X_H	f_{XA};X_A	f_{XS};X_S
Y_H, k_a, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	0.617	0.10	0.02	0.475;1912	0.0360;145	0.0035;14.1
Y_H, K_X, f_{XH}, f_{XA}, f_{XS}	0.597	-	0.018	0.444;1788	0.0435;175	0.0027;11.0
Y_H, K_X, f_{XA}, f_{XS}	0.584	-	0.018	-	0.0445;179	0.0027;11.0
Valores reais dos parâmetros	0.57	0.06	0.02	0.422;1700	0.0373;150	0.0037;15

Quadro 8-15 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: S_O, S_{NO}, S_S; Nível de ruído: 10%.

O procedimento anterior permitiu assim definir o grupo de parâmetros melhor identificáveis para diferentes situações de calibração, baseadas na medição da concentração de diferentes componentes no reactor biológico de uma estação promovendo a remoção da matéria orgânica carbonatada e a nitrificação.

O procedimento é perfeitamente genérico podendo ser aplicado em múltiplas situações de calibração com o objectivo de:

- Definir o grupo de parâmetros melhor identificáveis via regressão não linear múltipla e os parâmetros que têm de ser estimados com base noutros procedimentos experimentais;
- Analisar diferentes cenários de calibração permitindo a definição dos melhores esquemas de calibração com base nos equipamentos, tempo e recursos financeiros disponíveis para realizar essa tarefa.

8.4 OS ALGORITMOS DE IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

Com base nos estudos desenvolvidos com os algoritmos preliminares foi possível estabelecer a estrutura dos algoritmos gerais de identificação de parâmetros, válidos para qualquer configuração do sistema de tratamento biológico.

Foram desenvolvidos 2 algoritmos de identificação de parâmetros aplicáveis aos modelos de lamas activadas ASM1 e ASM3.

Os algoritmos foram desenvolvidos na linguagem *Matlab* e apresentam uma estrutura geral constituída por 7 blocos fundamentais indicados na Figura 8–15.

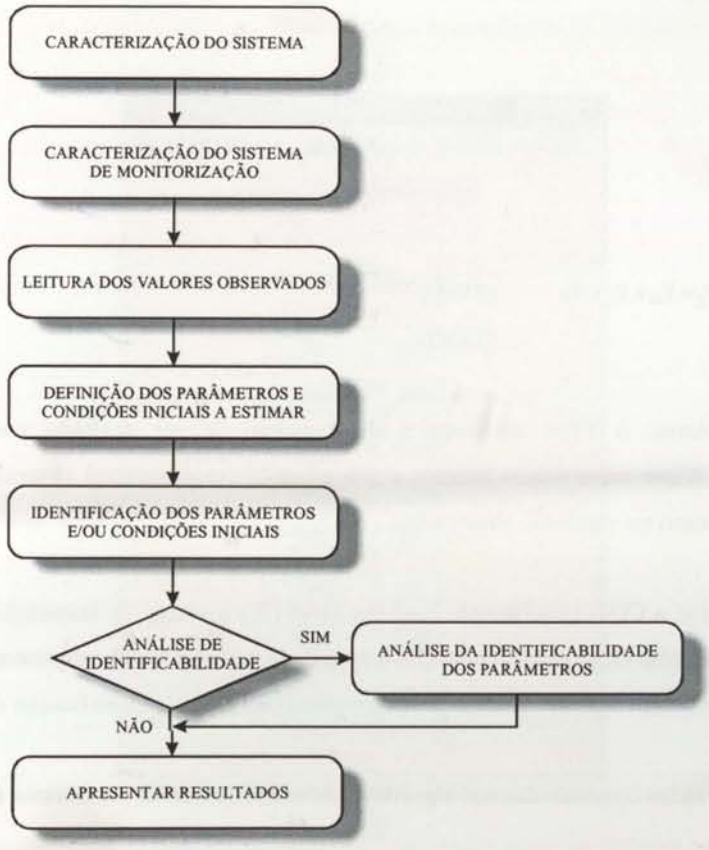


Figura 8–15 Estrutura dos algoritmos de identificação de parâmetros dos modelos biocinéticos.

A caracterização do sistema segue a metodologia adoptada no Capítulo 6, para os algoritmos de simulação dinâmica, recorrendo à utilização das interfaces gráficas então apresentadas, para a definição deste conjunto de elementos.

No entanto no presente caso contemplam-se apenas os reactores do tipo mistura completa. Os reactores do tipo êmbolo ou que apresentem um comportamento hidráulico intermédio são tratados como um conjunto de N reactores de mistura completa em série.

O sistema de monitorização fica caracterizado através da definição dos pontos de monitorização e das variáveis ou componentes observados.

Nos modelos biocinéticos nem todos os componentes são mensuráveis por métodos analíticos correntes e estandardizados. Do conjunto dos 13 componentes considerados nos modelos apenas um reduzido número de componentes ou combinações de componentes podem ser medidos por métodos analíticos correntes.

Esse grupo é formado pelos seguintes componentes:

- CQO_T
- S_O
- r_{SO}
- S_{NO}
- S_{NH}
- TKN
- $SSV \approx X_I+X_S+X_H+X_A+X_P$ *(ASM1)*
- $= X_{SST}$ *(ASM3)*

Dos componentes anteriores, o TKN apresenta a desvantagem de ser avaliado por um método analítico relativamente trabalhoso o que torna pouco atraente a sua adopção como variável observada. Assim, foi decidido não o incluir na lista de possíveis variáveis observadas.

Em contrapartida incluiu-se a CQO rapidamente biodegradável (S_S) e a taxa de respiração (r_{SO}) em virtude de S_S poder ser relativamente simples de avaliar no ASM3 e a taxa de respiração ser o componente observado nos ensaios de respirometria, que constituem uma ferramenta fundamental no processo de identificação de parâmetros.

Assim, as variáveis observadas consideradas nos algoritmos de identificação de parâmetros são:

- S_S
- S_{NH}
- S_{NO}
- CQO_T
- S_O
- r_{SO}
- SSV

Os algoritmos utilizam uma interface gráfica (IG) para a definição das variáveis observadas (Figura 8–16), aceitando qualquer número ou combinação de variáveis em qualquer dos reactores do sistema (com um máximo de 10 reactores de mistura completa em série). Essa selecção é efectuada actuando nos "botões" ("*radio buttons*") apropriados da IG, representando-se na Figura 8–16 uma situação onde se seleccionaram como variáveis observadas a CQO_T no reactor 1 e a taxa de respiração no reactor 2.

Definidas as variáveis observadas em cada um dos reactores do sistema, o algoritmo lê os registos de observações correspondentes.

Em virtude de o volume de dados a ler poder ser muito significativo, não se utilizou uma interface gráfica nesta fase do algoritmo. Os dados são fornecidos numa "*mfile*" (designação dada aos arquivos de código de programação no *Matlab*) incluída no próprio código do algoritmo. A criação/actualização da *mfile* é muito simples podendo ser editada de modo a permitir a introdução de dados manualmente ou a importação de dados a partir de uma folha de cálculo (e.g. EXCEL).

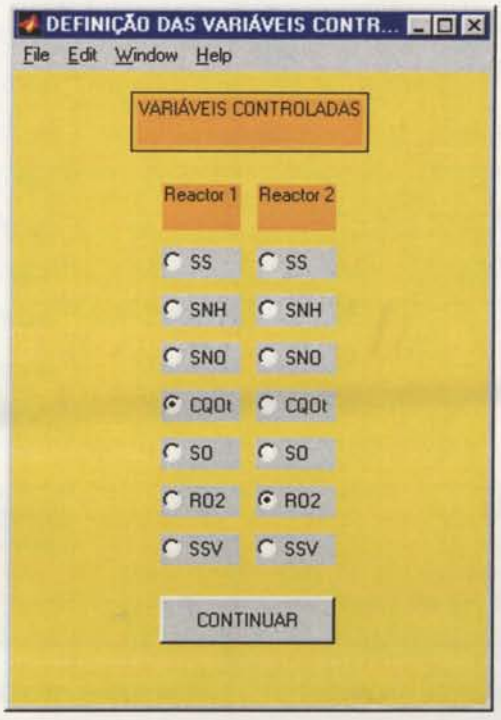


Figura 8–16 Interface gráfica de definição das variáveis controladas (para um sistema com 2 reactores). Neste exemplo, são controladas as variáveis CQO_T no reactor 1 e a taxa de respiração, no reactor 2.

Seguidamente passa-se à fase de definição dos parâmetros/condições iniciais a estimar e das respectivas estimativas iniciais.

Estes elementos são fornecidos através de 2 interfaces gráficas. Na primeira (Figura 8–17) são definidos os parâmetros a estimar e as respectivas estimativas iniciais, através da selecção da caixa de verificação ("*checkbox*") à esquerda da designação do parâmetro e do fornecimento do valor correspondente na caixa de edição ("*editbox*"), à direita. No exemplo apresentado na Figura 8–17 indica-se que devem ser estimados os parâmetros $Y_{STO,O2}$, $Y_{H,O2}$, K_S e μ_A, sendo as respectivas estimativas iniciais indicadas na caixa de edição correspondente.

A janela apresenta inicialmente todos os campos preenchidos com os valores atribuídos por defeito aos parâmetros (para a temperatura de operação considerada), definidos no próprio código do programa ou na interface gráfica de caracterização do sistema e das condições de operação.

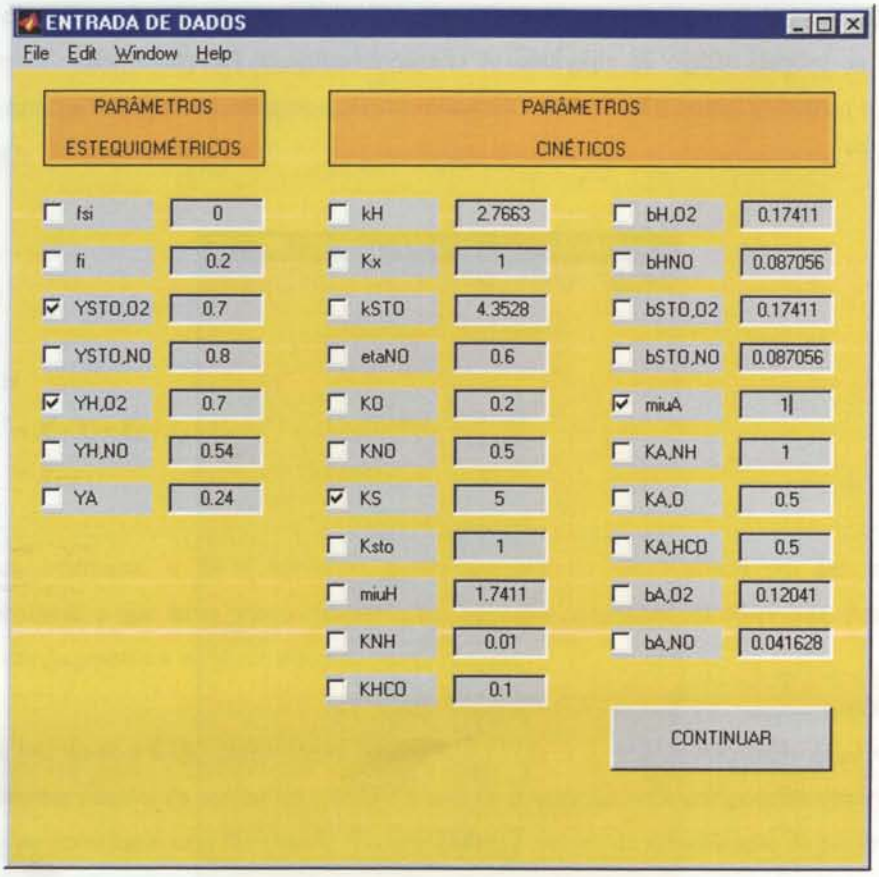


Figura 8–17 Interface gráfica de definição dos parâmetros a estimar e respectivas estimativas iniciais (ASM3). Neste caso indica-se que devem ser estimados os parâmetros $Y_{STO,O2}$, $Y_{H,O2}$, K_S e μ_A sendo as respectivas estimativas iniciais indicadas na caixa de edição correspondente.

Na segunda interface (Figura 8–18) são definidas, para cada 1 dos reactores do sistema, as condições iniciais a estimar e as respectivas estimativas iniciais, de forma idêntica à referida para os parâmetros do modelo. No exemplo da Figura 8–18 indica-se que devem ser estimadas as concentrações iniciais dos componentes X_S, X_H no reactor 1 e X_H no reactor 2. As respectivas estimativas iniciais indicam-se na caixa de edição correspondente.

Também aqui os campos se encontram inicialmente preenchidos com os valores por defeito atribuídos às condições iniciais e definidos no próprio código do programa ou na interface gráfica de caracterização do sistema e das condições de operação.

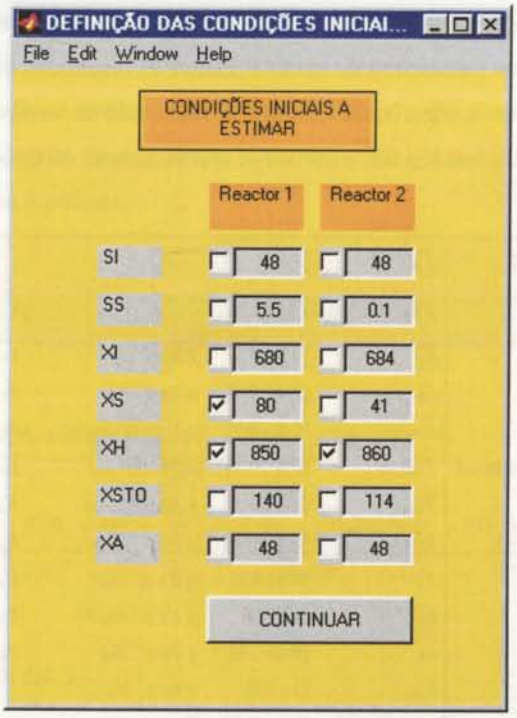


Figura 8–18 Interface gráfica de definição das condições iniciais a estimar e respectivas estimativas iniciais (para um sistema com 2 reactores). Neste caso indica-se que devem ser estimadas as concentrações iniciais dos componentes X_S, X_H no reactor 1 e X_H no reactor 2.

De posse de toda a informação necessária, o algoritmo passa à fase de identificação dos parâmetros/condições iniciais do modelo.

Para o efeito é utilizada a rotina *leastsq* do *Matlab*, aplicando o método de Levenberg-Marquardt, de acordo com os resultados obtidos em 8.2.

O algoritmo admite as hipóteses de independência, igual distribuição probabilística, média nula e variância constante, σ^2, para os termos de ruído das respostas controladas, pelo que a função estimadora dos parâmetros é a equação dos mínimos quadrados:

$$S(\theta)=\sum_{i=1}^{N}\left\{\left[y_{i1}-f_1(x_i,\theta)\right]^2+\left[y_{i2}-f_2(x_i,\theta)\right]^2+\mathrm{L}+\left[y_{iN}-f_M(x_i,\theta)\right]^2\right\} \tag{8.45}$$

onde y_{i1} , y_{i2} , L y_{iM} são os valores observados no instante i para as respostas $1,2,\mathrm{L}\ ,M$ e $f_1(x_i,\theta),f_2(x_i,\theta),\mathrm{L}\ ,f_M(x_i,\theta)$ são os valores estimados pelo modelo, no instante i, para as respostas $1,2,\mathrm{L}\ ,M$.

À semelhança do efectuado nos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros, também nestes algoritmos se aplicaram limites aos valores dos parâmetros de modo a manter os resultados dentro do domínio com significado físico. Para garantir essas condições os algoritmos usam a transformação de variável definida na equação (8.38). Os limites adoptados por defeito para os valores dos parâmetros apresentam-se no Quadro 8-16.

ASM1			ASM3					
Parâmetro	Limites		Parâmetro	Limites		Parâmetro	Limites	
Y_H	[0.4 , 0.8]	g X_H g^{-1} S_S	f_{SI}	[0 , 0.4]	g S_I g^{-1} X_S	$b_{H,NO}$	[0.02 , 0.3]	d^{-1}
Y_A	[0.1 , 0.4]	g X_A g^{-1} S_{NO}	f_{XI}	[0.1 , 0.4]	g X_I g^{-1} X_H	$b_{STO,O2}$	[0.05 , 0.5]	d^{-1}
f_P	[0.04 , 0.2]	-	$Y_{STO,O2}$	[0.6 , 0.9]	g X_{STO} g^{-1} S_S	$b_{STO,NO}$	[0.02 , 0.3]	d^{-1}
i_{NXB}	[0.07 , 0.1]	gN g^{-1}CQO biomassa	$Y_{STO,NO}$	[0.6 , 0.9]	g X_{STO} g^{-1} S_S	μ_A	[0.1 , 6]	d^{-1}
i_{NXP}	[0.07 , 0.1]	gN g^{-1} X_P	$Y_{H,O2}$	[0.7 , 0.8]	g X_H g^{-1} X_{STO}	$K_{A,NH}$	[0.5 , 6]	g N m^{-3}
μ_H	[2 , 10]	d^{-1}	$Y_{H,NO}$	[0.7 , 0.8]	g X_H g^{-1} X_{STO}	$K_{A,O}$	[0.2 , 2]	g O_2 m^{-3}
K_S	[2 , 30]	g CQO m^{-3}	Y_A	[0.1, 0.4]	g X_A g^{-1} S_{NO}	$K_{A,HCO}$	[0.1 , 2]	mole HCO_3^- m^{-3}
K_{OH}	[0.1 , 1]	g O_2 m^{-3}	k_H	[1 , 10]	g X_S g^{-1} X_H d^{-1}	$b_{A,O2}$	[0.05 , 0.5]	d^{-1}
K_{NO}	[0.1 , 1]	g N m^{-3}	k_X	[0.01 , 4]	g X_S g^{-1} X_H	$b_{A,NO}$	[0.01 , 0.3]	d^{-1}
b_H	[0.1 , 1.5]	d^{-1}	k_{STO}	[1 , 15]	g S_S g^{-1} X_H d^{-1}			
μ_A	[0.2 , 1.2]	d^{-1}	η_{NO}	[0.4 , 0.8]	-			
K_{NH}	[0.02 , 2]	g N m^{-3}	K_O	[0.2 , 2]	g O_2 m^{-3}			
K_{OA}	[0.1 , 1]	g O_2 m^{-3}	K_{NO}	[0.3 , 0.8]	g N m^{-3}			
b_A	[0.1 , 0.4]	d^{-1}	K_S	[1 , 20]	g CQO m^{-3}			
η_g	[0.5 , 1]	-	K_{sto}	[0.2 , 6]	g X_{STO} g^{-1} X_H			
k_a	[0.02 , 0.8]	m^3 $gCQO^{-1}$ d^{-1}	μ_H	[1 , 11]	d^{-1}			
k_h	[0.5 , 4]	g X_S g^{-1} X_H d^{-1}	K_{NH}	[0.05 , 0.5]	g N m^{-3}			
K_X	[0.01 , 0.2]	g X_S g^{-1} X_H	K_{HCO}	[0.05 , 0.2]	mole HCO_3^- m^{-3}			
η_h	[0.1 , 1]	-	$b_{H,O2}$	[0.05 , 0.4]	d^{-1}			

Quadro 8-16 Limites por defeito para os valores dos parâmetros nos algoritmos de identificação.

No final do processo de identificação, o algoritmo apresenta os resultados sob a forma de listagem contendo as estimativas iniciais e finais dos parâmetros e o valor da função objectivo. Em opção, podem igualmente ser avaliadas e apresentadas as variâncias e variâncias relativas (variância/estimativa do parâmetro) para os parâmetros estimados.

Foram desenvolvidos algoritmos semelhantes aos anteriores mas que, na fase final do processo de identificação, efectuam o cálculo das matrizes de Fisher, das covariâncias e do nº de condição dessas matrizes, de modo a permitir realizar a análise de identificabilidade descrita em 8.3.3.

Durante o desenvolvimento desses algoritmos, mais concretamente das rotinas de cálculo das matrizes de Fisher e das covariâncias, concluiu-se que a aplicação da expressão aproximada (8.42), nas amostras contendo ruído,

conduzia a valores relativamente incorrectos quando comparados com os obtidos pelas expressões (8.39) e (8.40), crescendo esse erro com o nível de ruído no valor das variáveis observadas.

Para eliminar esse problema decidiu-se avaliar as matrizes de Fisher e das covariâncias pelas expressões exactas (8.39) e (8.40), tendo-se para o efeito desenvolvido uma rotina de cálculo das segundas derivadas da função objectivo em ordem aos parâmetros a estimar.

Dado que estas derivadas só podem ser obtidas numericamente, por recurso a expressões aproximadas de diferenças finitas, utilizou-se inicialmente a fórmula de diferenças finitas avançadas de ordem 1:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta_i^2} = \frac{S(\theta_i + 2\Delta\theta_i) - 2S(\theta_i + \Delta\theta_i) + S(\theta_i)}{\Delta\theta_i^2}$$
$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta_i \partial \theta_j} = \frac{S(\theta_i + \Delta\theta_i + \Delta\theta_j) - S(\theta_i + \Delta\theta_i) - S(\theta_i + \Delta\theta_j) + S(\theta_i)}{\Delta\theta_i \Delta\theta_j} \tag{8.46}$$

que apresenta um erro de ordem $O(\Delta\theta_i)$.

No entanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios dado verificar-se alguma influência do valor de $\Delta\theta_i$ nos valores obtidos para as matrizes de Fisher e das covariâncias.

Assim decidiu-se aplicar a fórmula de diferenças centradas de ordem 4 que apresenta um erro da ordem $O(\Delta\theta_i)^4$:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta_i^2} = \frac{-S(\theta_i + 2\Delta\theta_i) + 16S(\theta_i + \Delta\theta_i) - 30S(\theta_i) + 16S(\theta_i - \Delta\theta_i) - S(\theta_i - 2\Delta\theta_i)}{12\Delta\theta_i^2} \tag{8.47}$$

Com esta expressão os resultados obtidos foram bastante superiores verificando-se que, de um modo geral, os valores das segundas derivadas são consistentes, não dependendo do valor adoptado para $\Delta\theta_i$. Todavia este resultado não pode ser generalizado para situações com níveis de ruído elevados (superiores a 15-20%), onde se verificou que os valores das segundas derivadas tendem a ser influenciados pelo valor de $\Delta\theta_i$.

Durante o desenvolvimento do algoritmo verificaram-se igualmente dificuldades na inversão da matriz de Fisher com base no método tradicional da "factorização LU". Em diversas situações obtiveram-se valores negativos para as variâncias ou covariâncias dos parâmetros. Estes problemas resultam do mau condicionamento da matriz de Fisher (número de condição elevado) e/ou do elevado grau de colinearidade causado por um elevado grau de correlação entre parâmetros. Nesta situação, a inversão da matriz pelos métodos tradicionais torna-se difícil, estando sujeita a erros de aproximação numérica.

Para eliminar este tipo de problemas foi necessário inverter a matriz de Fisher através do método de *decomposição por valores singulares* onde a matriz é factorizada no produto de 3 novas matrizes:

$$F = U \cdot diag\left(w_1, w_2, \mathrm{L}\ , w_p\right) \cdot L^T \quad \Rightarrow \quad F^{-1} = L \cdot diag\left(\frac{1}{w_1}, \frac{1}{w_2}, \mathrm{L}\ \frac{1}{w_p}\right) \cdot U^T \tag{8.48}$$

onde U e L são matrizes ortogonais e $diag\left(w_1, w_2, \mathrm{L}\ , w_3\right)$ é uma matriz diagonal contendo os *valores singulares* de F. A matriz das covariâncias é então determinada pela expressão:

$$V = \sigma^2 F^{-1} = \frac{S(\theta)}{N-p} \cdot L \cdot diag\left(\frac{1}{w_1}, \frac{1}{w_2}, \mathrm{L}\ \frac{1}{w_p}\right) \cdot U^T \tag{8.49}$$

ou, os seus elementos podem ser avaliados individualmente em termos dos resultados da decomposição por valores singulares pela expressão:

$$V_{ij} = \sigma^2 \sum_{k=1}^{p} \frac{1}{w_k^2} L_{ik} L_{jk} = \frac{S(\theta)}{N-p} \sum_{k=1}^{p} \frac{1}{w_k^2} L_{ik} L_{jk} \tag{8.50}$$

Foram ainda desenvolvidos 2 outros algoritmos, válidos para a identificação de parâmetros e análise da identificabilidade em sistemas tipo *batch*. Os algoritmos têm uma estrutura semelhante à definida para os sistemas contínuos, diferindo apenas na configuração do sistema, pelo que não se repete a sua apresentação. Estes algoritmos foram aplicados nos estudos de calibração do ASM3 na ETAR do Freixo, discutidos no Capítulo 9.

8.5 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS ATRAVÉS DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Conforme referido anteriormente, os parâmetros pior identificáveis através de regressão não linear podem ser avaliados através de procedimentos experimentais específicos. Assim, nesta secção são abordados os principais procedimentos experimentais disponíveis para a calibração dos modelos biocinéticos.

Em virtude de o ASM3 ser um modelo recente, os procedimentos experimentais especificamente desenvolvidos para a identificação dos seus parâmetros são praticamente inexistentes. Efectivamente trabalhos publicados de calibração deste modelo (Koch *et al.* 2000), baseiam o procedimento em métodos de regressão não linear múltipla e técnicas experimentais desenvolvidas para o ASM1. Por esse motivo, nesta secção apresentam-se apenas procedimentos experimentais desenvolvidos para a calibração do ASM1.

8.5.1 PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS

COEFICIENTE DE CRESCIMENTO DOS HETERÓTROFOS Y_H

A avaliação experimental do parâmetro Y_H pode ser efectuada com base no procedimento referido por Grady *et al.* (1999).

Basicamente, a uma pequena quantidade de biomassa é adicionado substrato solúvel rapidamente biodegradável em quantidade significativa de modo a proporcionar condições de crescimento máximo e um decaimento praticamente nulo durante as primeiras horas do ensaio. A quantidade de biomassa a adicionar deve ser da ordem de 1% da CQO da água residual adicionada (Grady *et al.* 1999).

O valor de Y_H pode ser estimado através da relação entre a biomassa produzida e o substrato consumido entre quaisquer dois instantes do ensaio. Medindo a concentração de biomassa e substrato em termos de CQO tem-se:

$$Y_H = \frac{\Delta CQO_{biomassa}}{\Delta CQO_{substrato}} \tag{8-51}$$

Dado que a água residual adicionada no teste contém apenas substrato solúvel, a concentração de biomassa em qualquer instante pode ser avaliada por:

$$CQO_{biomassa} = CQO_T - CQO_S \tag{8-52}$$

pelo que o valor do coeficiente de crescimento entre quaisquer 2 instantes do ensaio pode ser estimado por:

$$Y_H = \frac{[CQO_T - CQO_S]_{t2} - [CQO_T - CQO_S]_{t1}}{[CQO_S]_{t2} - [CQO_S]_{t1}} \tag{8-53}$$

COEFICIENTE DE CRESCIMENTO DOS AUTÓTROFOS Y_A

Este parâmetro pode ser estimado através de um teste de respirometria num reactor batch contendo biomassa autotrófica, ao qual se adiciona azoto amoniacal. A concentração de substrato carbonatado (rapidamente e lentamente biodegradável) deve ser o mais reduzida possível de modo a limitar o crescimento de biomassa heterotrófica e o correspondente consumo de azoto amoniacal.

A taxa de respiração associada à utilização do azoto amoniacal i.e. a diferença entre a taxa de respiração observada no ensaio e a taxa de respiração endógena existente antes da adição do S_{NH}, permite estimar Y_A:

$$Y_A = \frac{4.57 \cdot S_{NH} - \int r_{SO}(t)\,dt}{S_{NH}} \tag{8.54}$$

A determinação do azoto amoniacal nitrificado (S_{NH}) pode ser efectuada por métodos analíticos correntes através da avaliação da variação do azoto amoniacal ou dos nitratos, ao longo do ensaio. Caso se avalie o azoto amoniacal eliminado e o crescimento da biomassa heterotrófica não seja desprezável, será necessário efectuar uma correcção para atender à fracção de S_{NH} incorporada na biomassa heterotrófica:

$$S_{NH} = S_{NH,eliminado} - i_{NXB} \cdot Y_H \cdot CQO_{utilizado} \tag{8.55}$$

A presença de biomassa heterotrófica dificulta bastante a interpretação dos resultados do ensaio dado que a taxa de respiração observada inclui uma componente associada a este grupo de microrganismos. Desse modo, a aplicação da equação (8.54) exige a separação da faixa do respirograma associada exclusivamente à oxidação do azoto amoniacal, o que pode ser uma tarefa relativamente difícil de realizar.

FRACÇÃO DE PRODUTOS DE DECAIMENTO INERTES fp

O valor típico da fracção de biomassa que através do processo de decaimento é convertida em produtos particulados não biodegradáveis é de aproximadamente f_P ; 20% (Henze *et al.* 1987). Dado que o ASM1 adopta o conceito de lise/regeneração, admite-se que a biomassa está constantemente a ser reciclada. Assim, em cada passagem pela fase de decaimento é produzida uma fracção f_{PL} de produtos particulados inertes pelo que, para obter o mesmo valor global de f_P ; 20% verificado no modelo tradicional de decaimento, o valor de f_{PL} no conceito de lise/regeneração deve ser inferior a f_P. O seu valor pode ser estimado a partir pela expressão:

$$f_{PL} = \frac{f_P(1-Y_H)}{(1-f_P \cdot Y_H)} \tag{8.56}$$

Keesman *et al.* (1998) mostram que, teoricamente, o valor de f_{PL} pode ser estimado a partir de um teste batch no qual é monitorizada a taxa de respiração e a concentração de SSV por um período de tempo suficientemente longo. No entanto, de um modo geral este parâmetro pode ser estimado pela expressão (8.56), atendendo ao valor de Y_H e considerando um valor de f_P ; 20%.

FRACÇÕES i_{NXB}, i_{NXP} A fracção de azoto na biomassa pode ser estimada com base na determinação analítica da concentração de azoto nos SSV, devendo contudo ter-se em atenção que este valor representa a média para as diferentes fracções que compõem os SSV (biomassa activa e produtos particulados inertes presentes no afluente e produzidos no contexto do decaimento da biomassa). Assim, a diferenciação entre as fracções i_{NXB} e i_{NXP} exige o

conhecimento ou uma estimativa aproximada das proporções relativas de biomassa activa (X_H + X_A) e produtos particulados de decaimento (X_P) presentes no licor misto analisado.

8.5.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

COEFICIENTE DE DECAIMENTO DOS HETEROTRÓFOS b_H

O ASM1 adopta o modelo de decaimento denominado de lise/regeneração pelo que o coeficiente de decaimento b_{HL} não tem o mesmo significado do coeficiente de decaimento associado ao modelo de decaimento tradicional, b_H . Os dois valores estão relacionados através da expressão:

$$b_{HL} = \frac{b_H}{1 - Y_H (1 - f_{PL})} \tag{8.57}$$

A determinação experimental de b_H pode efectuar-se com base na avaliação da taxa de respiração ao longo do tempo (vários dias), num ensaio batch aeróbio sem fornecimento de substrato (Ekama *et al.* 1986). Em fase endógena (e na ausência ou inibindo a actividade da biomassa autotrófica) demonstra-se que a taxa de respiração observada ao longo do tempo ($r_{SO}(t)$) se relaciona com a concentração inicial de biomassa ($X_H(0)$) por:

$$r_{SO}(t) = b_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H(0) e^{-b_H \cdot t} \tag{8-58}$$

Considerando o termo de Monod igual à unidade (o que pode ser garantido através da adopção de uma elevada concentração de oxigénio no reactor) e logaritmizando obtém-se:

$$\ln\left(r_{SO}(t)\right) = -b_H \cdot t + C^{te} \tag{8-59}$$

ou seja, a diminuição da taxa de consumo de oxigénio ao longo do tempo é linear e apresenta uma taxa de variação igual a b_H . Desse modo, o coeficiente angular da recta de regressão dos logaritmos das taxas de respiração medidas ao longo do tempo dá o valor do coeficiente de decaimento da biomassa heterotrófica.

Esta metodologia permite a avaliação de b_H associado ao conceito tradicional de decaimento. A obtenção de b_{HL} faz-se então por aplicação da expressão (8.57), de posse de estimativas para os parâmetros Y_H e f_{PL}.

Spangers e Vanrolleghem (1995) apresentam uma metodologia baseada no princípio de que a taxa de respiração é proporcional à concentração de biomassa, de acordo com a relação:

$$r_{SO} = \mu_H \cdot \frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_H \qquad (8.60)$$

Assim, na presença de concentrações elevadas de substrato e oxigénio, a taxa de respiração é máxima e depende apenas da concentração de biomassa no reactor.

Neste procedimento, a biomassa é mantida arejada e sem alimentação num reactor batch. Periodicamente, amostras são retiradas do reactor principal e colocadas num 2° reactor batch onde é adicionada uma elevada concentração de substrato e mantido um nível de oxigénio suficientemente elevado. Nessas condições é medida a taxa de respiração, cujo valor corresponde à taxa máxima de respiração (dado não haver limitações de substrato ou oxigénio) e é função unicamente da concentração de biomassa no reactor principal, no momento da colheita da amostra. O procedimento é repetido diversas vezes ao longo do tempo de modo a permitir avaliar a redução das taxas máximas de respiração, provocada pelo decaimento da biomassa no reactor principal (i.e. redução da concentração de biomassa no reactor). O declive da recta de regressão dos logaritmos das taxas de respiração em função do tempo permite a determinação do parâmetro b_H.

COEFICIENTE DE DECAIMENTO DOS AUTÓTROFOS b_A

O coeficiente de decaimento para a biomassa autotrófica pode ser estimado por um procedimento semelhante ao definido por Spangers e Vanrolleghem (1995) para os heterotrófos, mas usando azoto amoniacal em substituição de S_S. A taxa de nitrificação num reactor batch é dada por:

$$r_{NO} = \mu_A \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_A \qquad (8.61)$$

Assim, retirando periodicamente uma amostra do reactor batch e adicionando-lhe uma quantidade significativa da azoto amoniacal, mantendo simultaneamente um teor de oxigénio elevado, é possível obter o valor da taxa máxima de nitrificação, função unicamente da concentração de biomassa autotrófica no reactor, no momento da colheita da amostra.

Repetindo este procedimento ao longo do tempo é possível medir a redução da taxa máxima de nitrificação resultante do decaimento da biomassa autotrófica no reactor batch.

O declive da recta de regressão dos logaritmos das taxas máximas de nitrificação em função do tempo corresponde ao coeficiente de decaimento da biomassa autotrófica.

Dado que a biomassa autotrófica não participa no processo de reciclagem da matéria orgânica carbonatada produzida por decaimento, este valor representa já o coeficiente de decaimento do modelo.

PARÂMETROS μ_H e K_S

Estes 2 parâmetros caracterizam a cinética do crescimento da biomassa heterotrófica a partir do consumo de substrato rapidamente biodegradável. Cech *et al.* (1984) descrevem um método que procura definir estes parâmetros com base na construção da curva de Monod a partir de valores da taxa específica de crescimento observados experimentalmente.

O crescimento e o consumo de oxigénio estão directamente relacionados sendo a taxa específica de crescimento, para uma dada concentração de S_S, avaliada a partir da relação:

$$\mu_H(S_S) = \frac{Y_H}{1-Y_H} \cdot \frac{r_{SO}}{X_H} \tag{8.62}$$

Assim, realizando diversos ensaios de respirometria com a adição de diferentes quantidades de substrato a lamas a funcionar em fase endógena e de posse de estimativas para Y_H e X_H, é possível obter diferentes pares de valores $[\mu_H(S_S), S_S]$ e a construção da curva experimental de Monod.

Finalmente, os valores de μ_H e K_S podem ser estimados por ajustamento do modelo de Monod

$$\mu_H(S_S) = \mu_H \frac{S_S}{K_S + S_S} \tag{8.63}$$

à curva experimental obtida $\mu_H(S_S)$.

Um procedimento semelhante mas implicando um menor volume de trabalho foi proposto por Kong *et al.* (1994). Num teste de respirometria num reactor batch, com uma concentração inicial suficientemente elevada de S_S, a variação no tempo deste componente pode ser aproximada pela expressão (desprezando a contribuição da hidrólise):

$$S_S(t_k) = S_S(0) - \frac{1}{1-Y_H} \int_0^{t_k} r_{SO}(t)dt \tag{8.64}$$

De posse de uma estimativa para Y_H a expressão anterior permite relacionar as taxas de respiração observadas com a concentração de substrato rapidamente biodegradável.

Possuindo igualmente uma estimativa para X_H, a taxa de crescimento específica para cada valor da taxa de respiração pode ser avaliada com base na equação (8.62).

As equações (8.64) e (8.62) permitem assim a construção experimental da curva de Monod pelo que os valores de μ_H e K_S podem ser estimados por ajustamento do modelo de Monod à curva experimental obtida (equação (8.63)).

Kappeler e Gujer (1992) propõem uma metodologia experimental para avaliação de μ_H baseada na adopção de uma abordagem simplificada do processo de crescimento da biomassa, num sistema onde se garante simultaneamente a abundância de substrato rapidamente biodegradável e oxigénio. Esta simplificação não exerce uma influência decisiva na interpretação dos resultados experimentais mas permite uma simplificação da sua análise.

Desse modo, a taxa de respiração observada num ensaio *batch* onde não existam limitações de substrato ou oxigénio e na ausência de actividade da biomassa autotrófica, é dada por:

$$r_{SO}(t) = \left[\frac{1-Y_H}{Y_H}\right] \cdot \mu_H \cdot X_H(t) - (1-f_P) \cdot b_H \cdot X_H(t) \tag{8-65}$$

Por seu turno, a variação da concentração de biomassa heterotrófica ao longo do tempo e para condições idênticas de abundância de substrato e oxigénio é dada por:

$$\frac{dX_H(t)}{dt} = \mu_H \cdot X_H(t) - b_H \cdot X_H(t) = (\mu_H - b_H) \cdot X_H(t) \tag{8-66}$$

que integrando e definindo por $X_H(0)$ a concentração inicial de biomassa heterotrófica resulta:

$$X_H(t) = X_H(0) \cdot e^{(\mu_H - b_H) \cdot t} \tag{8-67}$$

Substituindo esta expressão em (8-65) tem-se:

$$r_{SO}(t) = \left\{\left[\frac{1-Y_H}{Y_H}\right] \cdot \mu_H - (1-f_P) \cdot b_H\right\} \cdot X_H(0) \cdot e^{(\mu_H - b_H) \cdot t} \tag{8-68}$$

Deste modo, o quociente entre a taxa de respiração num dado instante e a taxa de respiração inicial é dada por:

$$\frac{r_{SO}(t)}{r_{SO}(0)} = e^{(\mu_H - b_H) \cdot t} \tag{8-69}$$

ou, logaritmizando,

$$\ln\left(\frac{r_{SO}(t)}{r_{SO}(0)}\right)=(\mu_H - b_H)\cdot t \tag{8-70}$$

que é a equação de uma recta com um coeficiente angular de $(\mu_H - b_H)$.

O respirograma de um ensaio *batch* onde se adiciona uma quantidade muito reduzida de biomassa a uma água residual contendo uma elevada quantidade de S_S, mantendo-se uma elevada concentração de oxigénio, apresenta o andamento típico indicado na Figura 8–19.

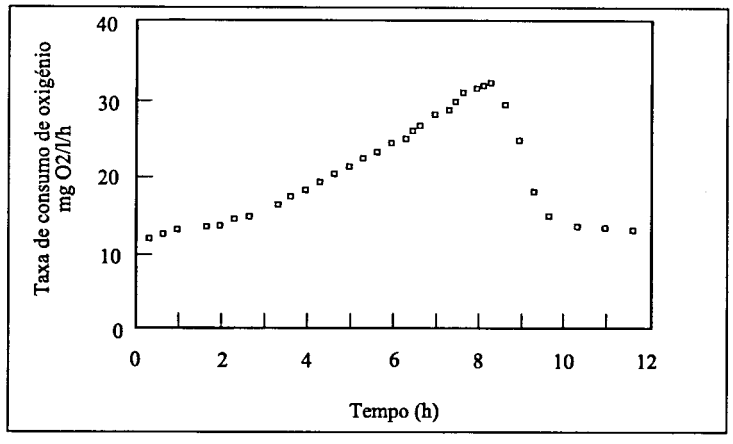


Figura 8–19 Respirograma típico de ensaios com muito reduzida concentração de biomassa.

Na primeira fase ocorre essencialmente um crescimento exponencial da biomassa por utilização do substrato rapidamente biodegradável abundante na água residual.

Quando este se esgota há uma redução rápida da taxa de respiração observada dado que o S_S disponível passa a ser apenas o que resulta da hidrólise do X_S em solução, que é um processo bastante mais lento e consequentemente limita o S_S disponível.

Assim, na 1ª fase do ensaio, i.e. quando não há limitações de substrato é aplicável a equação (8-68) que permite, de acordo com a expressão (8-70) a obtenção do termo $(\mu_H - b_H)$. De posse de uma estimativa para o parâmetro b_H, obtém-se finalmente uma estimativa para o parâmetro μ_H.

PARÂMETROS μ_A e K_{NH}

Estes parâmetros podem ser estimados com base num procedimento semelhante ao proposto por Cech *et al.* (1984) para os parâmetros μ_H e K_S. Num ensaio batch com biomassa nitrificante são determinadas as taxas de respiração para diferentes concentrações de azoto amoniacal. A taxa específica de crescimento, de posse de estimativas para Y_A e X_A, pode ser avaliada por:

$$\mu_A(S_{NH}) = \frac{Y_A}{4.57 - Y_A} \cdot \frac{r_{SO}}{X_A} \tag{8.71}$$

Os valores dos parâmetros μ_A e K_{NH} podem então ser estimados por ajustamento da curva de Monod aos pares de valores $(\mu_A(S_{NH}), S_{NH})$ obtidos experimentalmente:

$$\mu_A(S_{NH}) = \mu_A \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \tag{8.72}$$

PARÂMETROS DE HIDRÓLISE k_h, K_X, k_a

O único procedimento experimental desenvolvido para a avaliação destes parâmetros é o proposto por Ekama *et al.* (1986).

O procedimento baseia-se na medição da taxa de respiração num reactor batch operando com uma idade de lamas reduzida (da ordem de 2 dias) submetido a um padrão de alimentação quadrado (12 horas com alimentação, 12 horas sem alimentação, Figura 8–20).

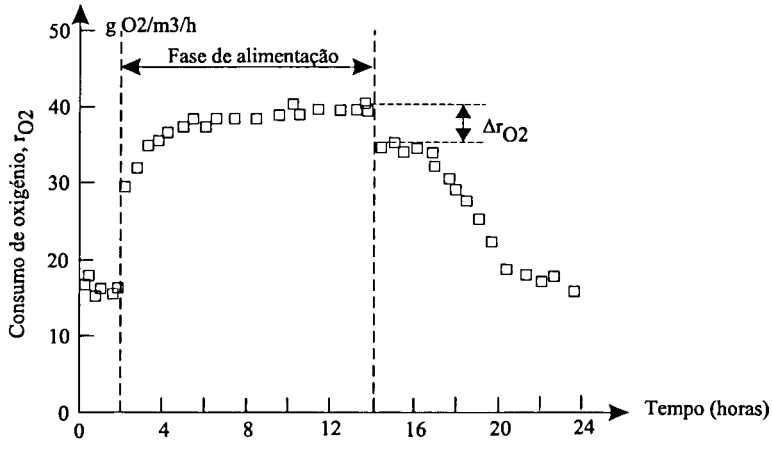


Figura 8–20 Respirograma típico do ensaio da avaliação dos parâmetros associados ao processo de hidrólise.

O patamar observado na taxa de respiração após a a fase de consumo do substrato rapidamente biodegradável é devido à utilização de S_S libertado pela hidrólise de X_S. A existência de um patamar sustentado significa que a biomassa se encontra saturada de substrato lentamente biodegradável (X_S/X_H ? K_X) e que o processo de hidrólise se desenvolve à taxa máxima.

Por outro lado, a forma como se processa a queda da taxa de respiração é condicionada pelo valor de K_X. Assim, os parâmetros k_h, K_X, podem ser estimados através do ajustamento da resposta do modelo ao troço do respirograma após o consumo do substrato rapidamente biodegradável.

Complementarmente, dado que não ocorre nitrificação no reactor, irá verificar-se a acumulação de amónia no sistema, resultante do processo de amonificação do azoto orgânico. Isso permite igualmente a avaliação da taxa de amonificação k_a com base na amónia libertada na fase de não alimentação do reactor.

PARÂMETROS K_{OH} , K_{OA}

Uma metodologia de avaliação de K_{OH} foi proposta por Kappeler e Gujer (1992). No final de um teste batch de respirometria, quando a quase totalidade do substrato rapidamente biodegradável foi consumida, o fornecimento de oxigénio é interrompido e as taxas de respiração em função da concentração de oxigénio são avaliadas.

Admitindo que a variação da taxa de respiração resulta exclusivamente da queda na concentração de oxigénio, o parâmetro K_{OH} pode ser avaliado por ajustamento das taxas de respiração observadas ao termo de Monod:

$$\frac{r_{SO,obs}}{r_{SO,max}} = \frac{S_O}{K_O + S_O} \tag{8.73}$$

onde $r_{SO,obs}$ representa as taxas de respiração observadas e $r_{SO,max}$ a taxa de respiração máxima verificada no inicio da interrupção do fornecimento de oxigénio.

Um procedimento semelhante pode ser aplicado para a determinação de K_{OA} , utilizando o azoto amoniacal como substrato.

PARÂMETROS η_g e η_h

A determinação destes factores de correcção faz-se por comparação da actividade da biomassa em ambiente aeróbio e anóxico, mantendo idênticas as restantes condições no sistema (concentração inicial de substrato, temperatura, etc.).

De modo a permitir a avaliação de η_h o crescimento da biomassa deve, em determinada fase do ensaio, ser controlado pelo processo de hidrólise. Assim, o ensaio deve prolongar-se o tempo suficiente para garantir o consumo do substrato rapidamente biodegradável inicialmente presente da água residual e a passagem à fase em que o crescimento da biomassa se processa a partir do S_S libertado pela hidrólise do X_S.

O ensaio consiste assim na realização de 2 testes batch idênticos sendo um em ambiente aeróbio e outro em ambiente anóxico, sendo avaliadas as respectivas taxas de respiração e de consumo de nitratos ao longo do tempo.

Em termos qualitativos a variação da concentração de nitratos terá o andamento típico indicado na Figura 8–21, denotando-se as 2 fases distintas do ensaio: a fase de consumo do S_S inicialmente presente da água residual (1ª fase); a fase de utilização do S_S libertado pelo processo de hidrólise (2ª fase).

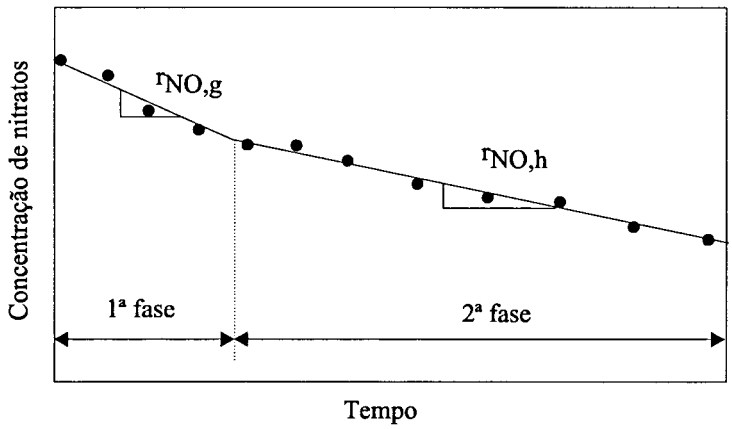


Figura 8–21 Andamento qualitativo da concentração de nitratos no ensaio batch anóxico.

As taxas de utilização de nitratos nestes 2 períodos ($r_{NO,g}$;$r_{NO,h}$) são avaliadas pelo coeficiente angular da recta de regressão da concentração de nitratos.

Para o reactor aeróbio o andamento qualitativo do respirograma apresenta a configuração típica indicada na Figura 8–22, denotando-se igualmente 2 patamares de respiração distintos ($r_{SO,g}$;$r_{SO,h}$) correspondentes aos períodos antes e após o consumo do S_S inicialmente presente no reactor.

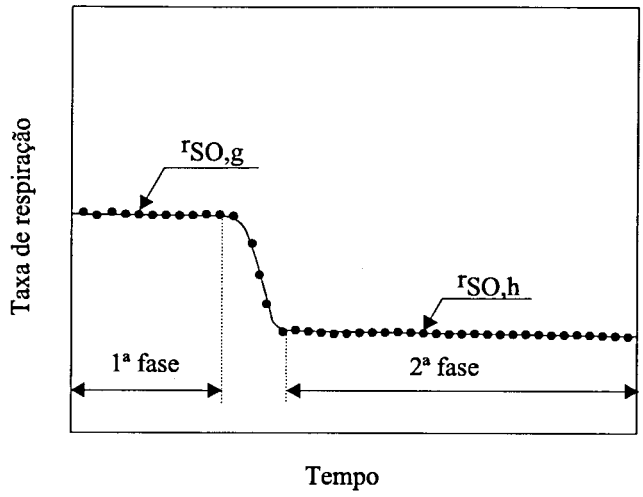


Figura 8–22 Andamento qualitativo da taxa de respiração no ensaio de respirometria.

Com base nos resultados destes ensaios, os parâmetros η_g e η_h podem ser estimados pelas expressões:

$$\eta_g = \frac{2.86 \cdot r_{NO,g}}{r_{SO,g}}$$
$$\eta_h = \frac{2.86 \cdot r_{NO,h}}{r_{SO,h}} \qquad (8.74)$$

9 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO ASM3 NA ETAR DO FREIXO

9.1 PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO

9.1.1 CONCEPÇÃO DO PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO

Na elaboração do programa de calibração do ASM3 na ETAR do Freixo, optou-se pela utilização de uma técnica mista envolvendo determinações experimentais e aplicação do algoritmo de regressão não linear múltipla (RNLM) desenvolvido para a identificação dos parâmetros do modelo e/ou caracterização de componentes da água residual.

De um modo geral, deu-se preferência à utilização da metodologia baseada na RNLM aplicando as determinações experimentais apenas para a identificação dos parâmetros pior identificáveis pela metodologia de regressão e/ou, para os quais é possível definir metodologias de determinação experimental simples e fiáveis.

Assim, a concepção do programa de calibração foi apoiada na análise de identificabilidade dos parâmetros para as condições de calibração previstas.

Após análise da viabilidade da calibração "in situ", através da monitorização de uma ou mais variáveis directamente no reactor biológico, optou-se por abandonar essa hipótese dado que ela implicava a adopção de procedimentos que iriam interferir com a normal exploração da ETAR o que, apesar da disponibilidade da direcção da estação, foi considerado inadequado.

Igualmente, por razões técnicas e económicas, foi considerada inviável a construção de uma instalação piloto, de funcionamento contínuo, em paralelo com o reactor biológico do Freixo onde seria possível efectuar a monitorização de diversas variáveis e manipular as condições de operação do sistema.

Assim, a primeira grande opção relativamente à calibração do modelo foi a da utilização exclusiva de ensaios laboratoriais do tipo *batch*.

A identificação dos parâmetros foi dividida em 3 grandes grupos:

- Grupo 1 constituído pelos parâmetros associados aos processos da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio: $Y_{STO,O2}$, $Y_{H,O2}$, k_H, K_X, k_{STO}, K_{O2}, K_S, K_{STO}, μ_H, K_{NH}, K_{ALK}, $b_{H,O2}$, $b_{STO,O2}$;

- Grupo 2 constituído pelos parâmetros associados aos processos da biomassa autotrófica: Y_A, $K_{A,O2}$, μ_A, $K_{A,NH}$, $K_{A,ALK}$, $b_{A,O2}$, $b_{A,NO}$;
- Grupo 3 constituído pelos parâmetros associados aos processos da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico: $Y_{STO,NO}$, $Y_{H,NO}$, η_{NO}, K_{NO}, $b_{H,NO}$, $b_{STO,NO}$.

No grupo 1 os parâmetros K_{NH} e K_{ALK} não foram objecto de identificação dado que, regra geral, é suficiente adoptar os valores típicos indicados para esses parâmetros (Gujer *et al.* 1999). O mesmo se aplica ao parâmetro $K_{A,ALK}$ relativo à biomassa autotrófica.

De facto estes 3 parâmetros estão associados a termos de Monod que, em condições normais, são neutros i.e. têm um valor aproximadamente igual a 1, não influenciando as taxas de reacção dos processos. Estes termos servem apenas para reflectir situações extremas, de muito baixa alcalinidade e/ou concentração de nutrientes (neste caso apenas o azoto), não comuns nas estações de remoção da matéria orgânica carbonatada e azoto recebendo efluentes predominantemente domésticos, pelo que se considerou suficiente a adopção dos valores típicos para estes parâmetros.

De igual modo foi decidido adoptar os valores típicos indicados para os parâmetros i_N, i_{SS}, K_{O2} e $K_{A,O2}$. A avaliação das fracções i_N e i_{SS} implicava a realização de um conjunto de ensaios laboratoriais que ultrapassava em larga escala as disponibilidades existentes. Para K_{O2} e $K_{A,O2}$ considerou-se suficiente a adopção dos valores típicos dado que a influência destes parâmetros é reduzida face aos níveis de oxigénio normalmente encontrados nos reactores aeróbios.

A metodologia de análise da identificabilidade dos parâmetros descrita no Capítulo 8 foi, então, aplicada aos parâmetros do grupo 1.

Com esse objectivo simulou-se uma situação de calibração desses parâmetros, com base em ensaios batch, onde o teor de oxigénio era suficientemente elevado para eliminar os processos anóxicos e se considerava a adição de inibidor de nitrificação, por forma a eliminar a actividade dos autótrofos. Deste modo, esse ensaio englobava exclusivamente processos da biomassa heterotrófica, viabilizando o procedimento de análise da identificabilidade dos parâmetros do grupo 1.

Para os valores "reais" dos parâmetros adoptaram-se os valores por defeito do ASM3.

Para as características da água residual utilizada no ensaio simulado, consideraram-se os valores médios de CQO, azoto amoniacal e nitratos afluentes ao reactor biológico da ETAR do Freixo. A partição desses valores, de acordo com a estrutura de componentes do ASM3 fez-se com base na composição típica do efluente primário considerada no ASM3. Para a caracterização das lamas adicionadas no ensaio batch consideraram-se as estimativas das concentrações dos diferentes componentes particulados no reactor biológico do Freixo,

obtidas por simulação do seu funcionamento para a situação de regime permanente, com caudais e cargas orgânicas constantes e iguais aos valores médios observados no afluente ao reactor e adoptando os valores por defeito para os parâmetros do modelo. Esses valores apresentam-se no Quadro 9-8. A "variável observada" nos ensaios associados aos parâmetros dos grupos 1 foi a taxa de respiração no reactor, com um nível de ruído Gaussiano de 1% do seu valor médio.

Aplicando então o procedimento de análise da identificabilidade de parâmetros descrita no Capítulo 8 foi possível apontar como pior identificáveis no grupo 1 os parâmetros k_H, K_X, K_{STO}, μ_H e $b_{STO,O2}$ (Quadro 9-1).

Estes parâmetros têm associado uma variância e um desvio padrão relativo (desvio padrão/valor do parâmetro) elevados que implicam uma redução no valor dos critérios de identificabilidade: redução do valor do determinante da matriz de Fisher e aumento do valor do determinante da matriz das covariâncias.

PARÂMETRO	VALOR REAL	VALOR ESTIMADO	VARIÂNCIA DA ESTIMATIVA	DESVIO PADRÃO RELATIVO
$Y_{STO,O2}$	0.85	0.85	5.5 E-6	2.8E-3
$Y_{H,O2}$	0.63	0.5	1.2E-2	2.2E-1
k_H	3	1.36	4.3	1.5
K_X	1	1.1	1.3	1.0
k_{STO}	5	4.7	3.2E-2	3.8E-2
K_S	2	2.1	2.1E-2	7.0E-2
K_{STO}	1	0.28	1.1E-1	1.1
μ_H	2	0.61	2.1E-1	7.5E-1
$b_{H,O2}$	0.2	0.19	9.0E-3	5.0E-1
$b_{STO,O2}$	0.2	0.26	6.6E-1	3.2

Quadro 9-1 Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos heterótrofos em ambiente aeróbio.

Deste subgrupo de 5 parâmetros apenas μ_H possui um método de determinação experimental relativamente simples e fiável. Para k_H e K_X o único procedimento experimental conhecido é o proposto por Ekama *et al.* (1986), desenvolvido para o ASM1. No entanto, esse procedimento exige a medição das taxas de respiração num reactor piloto submetido a uma alimentação cíclica quadrada (12 horas com alimentação contínua, 12 horas sem alimentação) o que pressupõe uma instalação que ultrapassava as disponibilidades existentes. Por outro lado, Henze *et al.* (1987a) refere que estes parâmetros são melhor identificáveis por aplicação de metodologias de regressão.

Para a determinação de K_{STO} e $b_{STO,O2}$ não são conhecidos procedimentos experimentais. Estes parâmetros estão ligados a processos que não é possível individualizar i.e. decorrem sempre em simultâneo com os processos de crescimento e decaimento da biomassa, o que dificulta a sua determinação experimental.

Assim, a única possibilidade actualmente viável de identificação destes parâmetros consiste na utilização da metodologia de RNLM.

Face a esta situação optou-se por determinar experimentalmente os parâmetros μ_H e $b_{H,O2}$ para os quais existem métodos de determinação experimental relativamente simples e fiáveis e considerar para $b_{STO,O2}$ um valor idêntico ao determinado para $b_{H,O2}$.

A eliminação destes 3 parâmetros do processo de identificação por recurso à RNLM permitiu aumentar a identificabilidade dos restantes parâmetros do grupo 1. Como se pode observar nos valores indicados no Quadro 9-2, a variância das estimativas para k_H, K_X, K_{STO} é agora bastante inferior podendo admitir-se que este conjunto de parâmetros é, nestas condições, razoavelmente identificável pelo algoritmo de regressão.

PARÂMETRO	VALOR REAL	VALOR ESTIMADO	VARIÂNCIA DA ESTIMATIVA	DESVIO PADRÃO RELATIVO
$Y_{STO,O2}$	0.85	0.85	4.5 E-7	7.9 E-4
$Y_{H,O2}$	0.63	0.63	5.5E-5	1.2E-2
k_H	3	5.6	3.5E-2	3.3E-2
K_X	1	1.9	3.1E-2	9.2E-2
k_{STO}	5	5.1	2.1E-3	9.1E-3
K_S	2	2.1	1.3E-2	5.4E-2
K_{STO}	1	1.0	9.6E-3	9.5E-2

Quadro 9-2 Identificabilidade do grupo reduzido de parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente aeróbio.

A análise da identificabilidade dos parâmetros do grupo 2 fez-se com base na simulação de uma situação de calibração idêntica à definida para os parâmetros do grupo 1 mas considerando a biomassa autotrófica activa.

Para os parâmetros do grupo 2 verifica-se uma boa identificabilidade por aplicação da RNLM, como se pode observar pelos reduzidos valores das variâncias e desvio padrão relativo indicados no Quadro 9-3.

Por esse motivo optou-se pela identificação desses parâmetros por recurso exclusivo ao algoritmo de RNLM.

PARÂMETRO	VALOR REAL	VALOR ESTIMADO	VARIÂNCIA DA ESTIMATIVA	DESVIO PADRÃO RELATIVO
Y_A	0.24	0.24	1.4E-5	1.6E-2
μ_A	1.0	1.0	1.8E-4	1.3E-2
$K_{A,NH}$	1.0	1.2	1.4E-1	3.0E-1
$b_{A,O2}$	0.15	0.05	3.5E-5	1.1E-1

Quadro 9-3 Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos autótrofos.

No grupo 3, os coeficientes de crescimento $Y_{STO,NO}$, $Y_{H,NO}$ são preferencialmente avaliados com base nos valores dos coeficientes de crescimento em ambiente aeróbio de acordo com o referido no Capítulo 6.

Para os restantes parâmetros do grupo 3 efectuou-se uma análise de identificabilidade com base na simulação de uma situação de calibração semelhante às anteriores mas onde a variável observada era a concentração de nitratos. Como se pode observar nos resultados dessa análise (Quadro 9-4), a identificabilidade dos parâmetros do grupo 3 com base na taxa de consumo de nitratos é bastante reduzida.

PARÂMETRO	VALOR REAL	VALOR ESTIMADO	VARIÂNCIA DA ESTIMATIVA	DESVIO PADRÃO RELATIVO
η_{NO}	0.6	0.60	8.0E-4	4.7E-2
K_{NO}	0.5	0.30	3.3E-1	1.9
$b_{H,NO}$	0.1	0.12	2.9E-4	1.5E-1
$b_{STO,NO}$	0.1	0.02	2.0E-2	7.1
$b_{A,NO}$	0.05	0.03	6.9E-2	8.8

Quadro 9-4 Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente anóxico.

Apesar de os parâmetros apresentarem uma variância reduzida (à excepção de K_{NO}), o desvio padrão relativo apresenta valores elevados o que é indicativo de uma identificabilidade relativamente reduzida.

Assim, deviam ser avaliados experimentalmente os parâmetros que apresentam piores características de identificabilidade i.e.: K_{NO}, $b_{STO,NO}$ e $b_{A,NO}$.

Contudo, a avaliação experimental desses parâmetros é igualmente muito pouco fiável dado não ser possível implementar ensaios onde os processos associados a estes parâmetros, sejam dominantes. O decaimento de X_{STO} e X_A ocorre em simultâneo com o decaimento de X_H o que dificulta a interpretação dos resultados experimentais. Note-se que o mesmo não se verifica com a avaliação de $b_{H,NO}$ dado que a interferência do decaimento de X_A pode ser eliminada por adição de inibidor da actividade da biomassa autotrófica e a interferência do decaimento de X_{STO} pode ser eliminada ignorando os resultados da fase inicial do ensaio (≈ primeiras 24 h), dado que este componente é rapidamente consumido, passando então o decaimento a estar exclusivamente associado a X_H.

Assim, à semelhança do efectuado para os ensaios aeróbios, decidiu-se avaliar experimentalmente os parâmetros para os quais foi possível implementar métodos de avaliação experimental fiáveis, de modo a reduzir o número de parâmetros a identificar por RNLM e aumentar assim a identificabilidade desses parâmetros

Decidiu-se, então, avaliar experimentalmente η_{NO} e $b_{H,NO}$ para os quais existem procedimentos de avaliação relativamente simples e fiáveis.

À semelhança do verificado para a situação em ambiente aeróbio e pelas mesmas razões, $b_{STO,NO}$ foi considerado igual a $b_{H,NO}$.

Restaram assim para identificação via RNLM os parâmetros K_{NO} e $b_{A,NO}$.

Como se pode observar dos resultados da análise de identificabilidade (Quadro 9-5), a redução do número de parâmetros a identificar permitiu aumentar a identificabilidade dos restantes parâmetros do grupo 3, conduzindo a valores aceitáveis para as variâncias e desvios padrão relativos das respectivas estimativas.

PARÂMETRO	VALOR REAL	VALOR ESTIMADO	VARIÂNCIA DA ESTIMATIVA	DESVIO PADRÃO RELATIVO
K_{NO}	0.5	0.51	7.1E-4	5.3E-2
$b_{A,NO}$	0.05	0.047	2.5E-4	3.4E-1

Quadro 9-5 Identificabilidade do grupo reduzido de parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente anóxico.

Esta análise da identificabilidade dos parâmetros permitiu assim estruturar o programa de calibração, indicando, face aos recursos de instalações e equipamentos experimentais disponíveis, o conjunto de procedimentos que conduz à obtenção de estimativas mais rigorosas para os parâmetros do modelo. Para a implementação dos procedimentos de calibração torna-se ainda necessária a determinação das características da água residual

afluente e, para os procedimentos de identificação baseados na RNLM, a definição das concentrações iniciais dos diferentes componentes no reactor batch utilizado no ensaio. Na secção seguinte faz-se a descrição sumária desses procedimentos que constituem, no seu todo, o programa de calibração adoptado.

9.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO

O 1° procedimento aplicado teve por objectivo a avaliação da concentração de substrato solúvel inerte S_I e do coeficiente de decaimento da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio $b_{H,O2}$.

Com essa finalidade foi colocada biomassa num reactor *batch* que se manteve arejada por um período de vários dias. A determinação da estimativa de $b_{H,O2}$ foi obtida por 2 métodos distintos:

- Por medição da variação da taxa de respiração da biomassa ao longo do tempo;
- Por medição da redução da CQO total ao longo do tempo.

O valor de S_I obteve-se por medição da CQO solúvel total no final do ensaio dado que nessa fase a concentração de S_S pode considerar-se nula e, consequentemente, a CQO solúvel é formada exclusivamente por S_I.

O 2° procedimento adoptado teve por objectivo estimar o valor do coeficiente de crescimento dos heterótrofos em ambiente aeróbio (Y_H), tendo-se aplicado o procedimento descrito por Grady *et al.* (1999).

O ASM3 considera 2 coeficientes de crescimento: um para o armazenamento intracelular de substrato ($Y_{STO,O2}$) e outro para o crescimento da biomassa heterotrófica a partir do substrato armazenado intracelularmente ($Y_{H,O2}$). O coeficiente de crescimento (efectivo) dos microrganismos heterótrofos é assim dado pelo produto destes 2 parâmetros:

$$Y_H = Y_{STO,O2} \cdot Y_{H,O2} \tag{9-1}$$

Assim, dado que o ASM3 não considera especificamente o parâmetro Y_H, o ensaio de avaliação desse parâmetro tem por principal finalidade a determinação de um valor orientador para a posterior avaliação dos parâmetros $Y_{STO,O2}$ e $Y_{H,O2}$ via RNLM.

O 3° procedimento destinou-se a caracterizar as fracções da matéria orgânica rapidamente e lentamente biodegradável S_S, X_S e a fracção inerte particulada X_I, no afluente ao reactor biológico. Esta tarefa teve igualmente por finalidade determinar as correlações padrão entre a CQO total e a CQO rapidamente biodegradável no afluente ao reactor (S_S).

Um dos métodos de avaliação de S_S baseou-se na hipótese admitida no ASM3, que considera a CQO solúvel (CQO do filtrado em membranas de 0.45 μm), aproximadamente igual à soma de S_S e S_I:

$$CQO_S \approx S_S + S_I \tag{9-2}$$

Baseado no valor de S_I determinado no 1° procedimento, a expressão anterior permite estimar o valor de S_S.

Nestes ensaios, o valor de S_S foi também avaliado por realização de ensaios de respirometria, com a adição de inibidor de nitrificação (20 mg/l de ATU), por forma a eliminar a actividade da biomassa autotrófica.

Nestes ensaios o valor da concentração inicial de S_S é determinado pela área do respirograma acima da linha de respiração base (área A_1 da Figura 9–1) desde o instante de início do teste até ao momento em que a taxa de respiração retorna ao seu valor base.

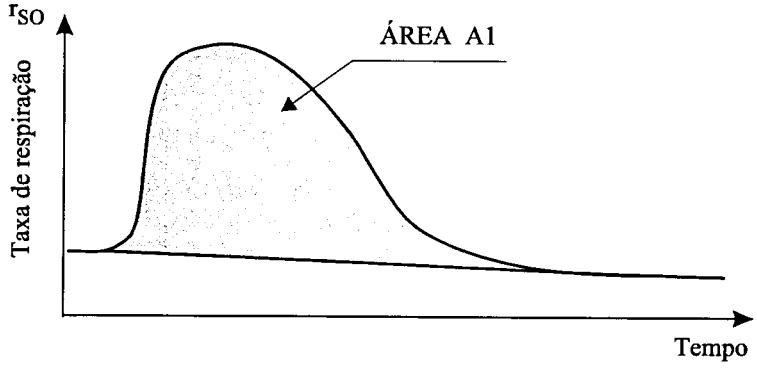


Figura 9–1 Avaliação de S_S por respirometria.

Para o ASM3, o valor inicial de S_S pode ser estimado com base na referida área através da expressão:

$$S_S(0) = \frac{1}{1 - Y_{STO,O2}} \int_t r_{SO}\, dt = \frac{1}{1 - Y_{STO,O2}} \cdot Area\, A_1 \tag{9-3}$$

sendo $Y_{STO,O2}$ estimado com base na informação fornecida no 2° procedimento.

A concentração de S_S na água residual utilizada no ensaio obtém-se por correcção do valor anterior face à diluição provocada pelas lamas adicionadas no ensaio:

$$S_S = S_S(0)\frac{V_{lamas} + V_{AR}}{V_{AR}} \tag{9-4}$$

onde V_{lamas} e V_{AR} representam os volumes de lamas e água residual adicionadas no ensaio.

O valor de X_S pode ser igualmente avaliado através de testes de respirometria, com as lamas a funcionar em fase endógena (de modo a evitar a adição de substrato nas lamas adicionadas), às quais se adiciona a água residual a caracterizar e inibidor de nitrificação por forma a eliminar a actividade da biomassa autotrófica.

O respirograma apresenta uma configuração típica semelhante à indicada na Figura 9–2 onde A_1 representa a área correspondente ao consumo de S_S e A_2 a área correspondente ao consumo de X_S.

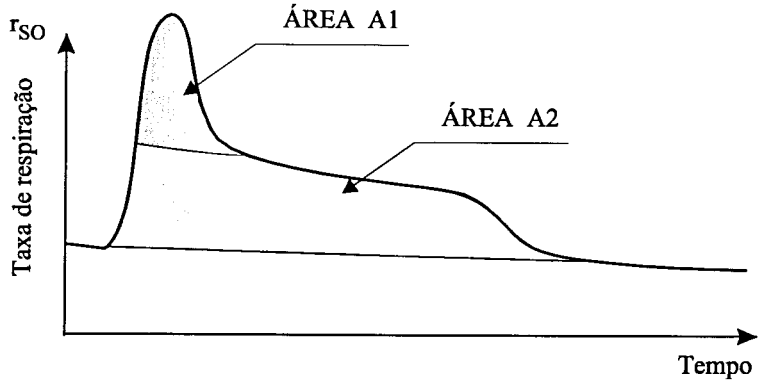


Figura 9–2 Avaliação de X_S por respirometria.

Para o ASM3, o valor inicial de X_S pode ser estimado com base na área A_2 pela expressão:

$$X_S(0) = \frac{1}{1 - Y_{STO,O2} \cdot Y_{H,O2}} \int_t r_{SO}\, dt = \frac{1}{1 - Y_{STO,O2} \cdot Y_{H,O2}} \cdot A2 \tag{9-5}$$

A concentração de X_S na água residual utilizada no ensaio obtém-se por correcção do valor anterior face à diluição provocada pelas lamas adicionadas no ensaio:

$$X_S = X_S(0)\frac{V_{lamas} + V_{AR}}{V_{AR}} \tag{9-6}$$

Com base no valor de X_S e no valor da CQO total particulada presente na água residual, é possível determinar o valor da CQO particulada inerte (X_I).

De acordo com a estrutura do ASM3, a CQO total particulada (CQO_P) é aproximadamente igual à diferença entre a CQO total e a CQO solúvel e é igual à soma dos seguintes componentes:

$$CQO_P = CQO_T - CQO_S = X_I + X_S + X_H + X_A + X_{STO} \tag{9-7}$$

Dado que no efluente primário podemos considerar $X_H = X_{STO} = X_A \simeq 0$ tem-se

$$CQO_P \simeq X_S + X_I \tag{9-8}$$

de onde se pode extrair o valor de X_I, uma vez conhecido o valor de X_S.

No decorrer dos ensaios verificou-se que esta metodologia de avaliação de X_S apresenta o inconveniente de exigir a realização de testes de respirometria bastante demorados (da ordem de 16 horas ou superior) ou a diluição da água residual adicionada de modo a reduzir a concentração inicial de X_S. No entanto, nesta 2ª hipótese, o rigor do teste baixa significativamente sendo difícil de distinguir o instante em que termina a utilização de X_S e se passa à fase de respiração exclusivamente endógena.

Por esse motivo, deu-se preferência a uma metodologia alternativa de avaliação de X_S que consistiu na avaliação de X_I por calibração dos sólidos suspensos voláteis no reactor biológico e determinação de X_S através da equação (9-8). A adopção desta metodologia justificou-se pela elevada idade das lamas do sistema (≈ 32 dias) que, associado ao facto de o componente X_I ser inerte, torna o valor da concentração de *SSV* no reactor muito sensível ao valor deste componente.

De facto, dado que o componente X_I não é reactivo, a sua extracção do sistema faz-se exclusivamente através das lamas em excesso. Assim, um simples balanço mássico deste componente permite concluir que uma concentração no afluente ao sistema igual a X_I conduz a uma concentração no sistema igual a $(IL/\theta)\cdot X_I$. Atendendo a que na ETAR do Freixo os valores do tempo de retenção hidráulico (θ) e a idade das lamas (IL) são da ordem de 0.8 d e 32 d , respectivamente, conclui-se que os produtos particulados inertes acumulam-se no reactor biológico numa concentração 40 vezes superior à verificada no afluente, o que torna a concentração de *SSV* no sistema muito sensível à concentração de X_I no afluente, justificando assim a metodologia adoptada.

O 4º procedimento destinou-se à avaliação experimental de μ_H, onde se aplicou a metodologia proposta por Kappeler e Gujer (1992) e referida no Capítulo 8, que se baseia na adopção de uma abordagem simplificada do processo de crescimento e decaimento da biomassa, em ambiente aeróbio, onde se garante simultaneamente a abundância de substrato rapidamente biodegradável e oxigénio.

O 5º procedimento destinou-se à identificação dos restantes parâmetros associados aos microrganismos heterótrofos.

Conforme referido anteriormente, optou-se pela identificação desses parâmetros por aplicação do algoritmo de RNLM a ensaios de respirometria. A biomassa utilizada nestes ensaios era retirada directamente do reactor biológico e a água residual adicionada era constituída por efluente primário da ETAR. Nesses ensaios era igualmente adicionado inibidor de nitrificação de modo a anular a actividade da biomassa autotrófica.

Com base na medição da taxa de respiração durante os ensaios e por aplicação do algoritmo de regressão não linear múltipla, desenvolvido para a identificação de parâmetros do ASM3, foi possível identificar os restantes parâmetros associados à biomassa heterotrófica.

Para identificação dos parâmetros associados aos processos anóxicos foi concebido um conjunto de 3 procedimentos.

A avaliação do factor de redução anóxico η_{NO} foi efectuada de acordo a metodologia proposta por Grady *et al.* (1999) que consiste na realização de 2 ensaios de respirometria em simultâneo: um aeróbio e outro anóxico. O valor de η_{NO} é avaliado por comparação da taxa de utilização de oxigénio r_{SO} e da taxa de utilização de nitratos r_{NO} através da equação

$$\eta_{NO} = \frac{2.86 \cdot r_{NO}}{r_{SO}} \tag{9-9}$$

Para a identificação do coeficiente de decaimento anóxico ($b_{H,NO}$) foi concebido um ensaio semelhante ao utilizado em ambiente aeróbio. A biomassa é mantida em fase anóxica durante vários dias sendo periodicamente alimentada com nitratos e a taxa de consumo de nitratos é medida ao longo do tempo.

O valor de $b_{H,NO}$ pode ser estimado com base no coeficiente angular da recta de regressão dos logaritmos das taxas de utilização de nitratos ao longo do tempo (Figura 9–3).

Para os restantes parâmetros relativos aos processos anóxicos optou-se pela aplicação do algoritmo de identificação de parâmetros aplicado a ensaios *batch* anóxicos. Note-se que no ASM3 os coeficientes de crescimento em ambiente anóxico podem ser estimados com base nos valores obtidos em ambiente aeróbio através das expressões:

$$\frac{1-Y_{H,O2}}{Y_{H,O2}} = \frac{\eta_{anoxico}\left(1-Y_{H,NO}\right)}{Y_{H,NO}}$$

e (9-10)

$$\frac{1-Y_{STO,O2}}{Y_{STO,O2}} = \frac{\eta_{anoxico}\left(1-Y_{STO,NO}\right)}{Y_{STO,NO}}$$

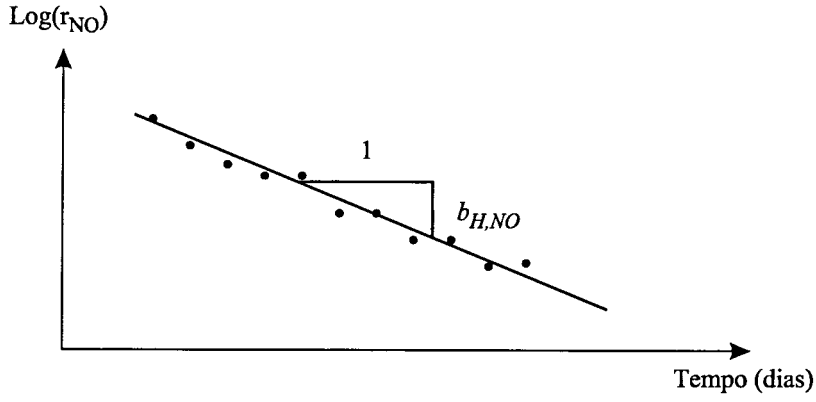


Figura 9–3 Avaliação do coeficiente de decaimento em ambiente anóxico, $b_{H,NO}$.

Finalmente, para a identificação dos parâmetros associados aos microrganismos autotróficos optou-se pela utilização do algoritmo de identificação de parâmetros aplicado a ensaios *batch* aeróbios. Nestes ensaios, os valores adoptados para os parâmetros relativos aos microrganismos heterotróficos foram os resultantes dos ensaios de calibração associados a esse grupo de microrganismos e descritos anteriormente.

9.2 MÉTODOS E INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

9.2.1 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE $b_{H,O2}$ e S_I

A primeira instalação experimental colocada em funcionamento foi o reactor batch indicado na Figura 9–4, que permitiu a realização de testes de avaliação de $b_{H,O2}$ e S_I e simultaneamente fornecer biomassa em fase endógena sempre que tal se revelasse necessário.

O equipamento era constituído por um reactor batch em "Perspex", com uma capacidade de 24.5 litros, dotado de unidades de arejamento e agitação.

A capacidade máxima da unidade de arejamento era de 300 l/h, o que superava largamente as necessidades de oxigénio da biomassa.

O ar era injectado na base do reactor, através de 2 difusores cerâmicos e o caudal era regulado através de um elemento de regulação do compressor e/ou através de uma válvula de 3 vias que efectuava a distribuição de ar pelos 2 difusores.

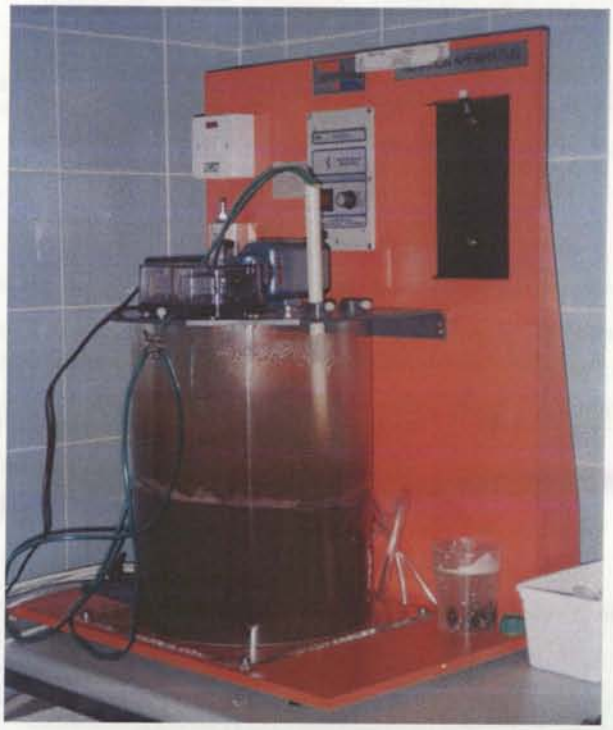


Figura 9–4 Reactor batch para as experiências em fase endógena.

A agitação proporcionada pelo sistema de arejamento era perfeitamente suficiente para garantir as condições de mistura completa no reactor pelo que não foi necessário recorrer a nenhum mecanismo adicional de agitação.

A temperatura no reactor durante os ensaios foi mantida constante sem necessidade de recorrer a nenhum dispositivo especial de controle, devido à constância da temperatura ambiente garantida pelo sistema de climatização do laboratório.

Esta instalação foi utilizada para realizar 2 ensaios de avaliação de $b_{H,O2}$ e S_I.

No 1º ensaio foram colocados no reactor batch 15 l de biomassa que foi mantida sem alimentação e arejada durante 9 dias. Nesse período efectuou-se diariamente a medição da CQO total da biomassa de modo a permitir

estimar o parâmetro $b_{H,O2}$ através do algoritmo de identificação de parâmetros ou pela metodologia simplificada, desenvolvida especificamente para este ensaio e descrita em seguida.

Na fase endógena, desprezando a contribuição do decaimento da biomassa autotrófica na variação da CQO total, face à reduzida concentração desse microrganismos comparativamente com o grupo dos heterótrofos, a CQO total das lamas contidas no reactor é dada, em cada instante por:

$$CQO_T = S_I + X_I + X_H \tag{9-11}$$

Por seu lado, em fase endógena e ambiente aeróbio, a variação no tempo da concentração de heterótrofos é dada por:

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H \tag{9-12}$$

integrando a expressão anterior, considerando o termo de Monod igual à unidade (dada a elevada concentração de oxigénio no reactor) e definindo $X_H(0)$ como a concentração inicial de biomassa heterotrófica tem-se:

$$X_H(t) = X_H(0) \cdot e^{-b_{H,O2} \cdot t} \tag{9-13}$$

de igual modo para o componente X_I tem-se:

$$\frac{dX_I(t)}{dt} = f_{XI} \cdot b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H(t) = -f_{XI} \cdot \frac{dX_H(t)}{dt} \tag{9-14}$$

integrando a equação anterior obtém-se:

$$X_I(t) = X_I(0) + f_{XI} \cdot X_H(0) \cdot \left(1 - e^{-b_{H,O2} \cdot t}\right) \tag{9-15}$$

Dado que o componente S_I se mantém constante ao longo do tempo, a expressão (9-11) pode ser escrita sob a forma:

$$CQO_T = S_I + X_I(0) + f_{XI} \cdot X_H(0) + (1 - f_{XI}) \cdot X_H(0) \cdot e^{-b_{H,O2} \cdot t} \tag{9-16}$$

Na equação anterior, os 3 primeiros termos do 2° membro representam o valor da CQO última do ensaio i.e. o valor para o qual tende a CQO à medida que $t \rightarrow \infty$.

Designando por CQO_U a soma dos 3 primeiros termos (constantes) do 2° membro da equação anterior:

$$CQO_U = S_I + X_I(0) + f_{XI} \cdot X_H(0) \tag{9-17}$$

e logaritmizando a equação (9-16) obtém-se:

$$\ln(CQO_T - CQO_U) = -b_{H,O2} \cdot t + \ln\left[(1 - f_{XI}) \cdot X_H(0)\right] \tag{9-18}$$

de onde resulta que $b_{H,O2}$ pode ser estimado pelo coeficiente angular da recta de regressão dos valores logaritmizados de (CQO_T – CQO_U) ao longo do tempo. A determinação dos valores da CQO foi efectuada através do método descrito no anexo 2.

No 2° ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$ e S_I mediu-se, apenas, a taxa de respiração ao longo do tempo. Essa informação permite estimar $b_{H,O2}$ através da metodologia descrita no Capítulo 8 (Ekama *et al.* 1986).

De acordo com esse procedimento, a taxa de respiração ao longo do ensaio relaciona-se com a concentração inicial de biomassa heterotrófica pela expressão:

$$r_{SO}(t) = b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H(0) e^{-b_{H,O2} \cdot t} \tag{9-19}$$

Considerando o termo de Monod igual à unidade dada a elevada concentração de oxigénio no reactor e logaritmizando:

$$\ln(r_{SO}(t)) = -b_{H,O2} \cdot t + C^{te} \tag{9-20}$$

ou seja, a diminuição da taxa logaritmizada de consumo de oxigénio ao longo do tempo é linear e apresenta uma taxa de variação igual a $b_{H,O2}$. Desse modo, o coeficiente angular da recta de regressão dos logaritmos das taxas de respiração medidas ao longo do tempo dá o valor aproximado do coeficiente de decaimento da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio.

A avaliação das taxas de respiração foi efectuada diariamente, retirando uma amostra do reactor batch arejado, onde a concentração de oxigénio era elevada e colocando-a numa garrafa equipada com uma sonda de medição de oxigénio (Figura 9–5). A queda da concentração de oxigénio era então monitorizada ao longo de cerca de 20 minutos e a taxa de consumo de oxigénio avaliada pelo coeficiente angular da recta de regressão das concentrações de oxigénio observadas.

Finalmente, de acordo com a expressão (9-20), o coeficiente de decaimento $b_{H,O2}$ foi avaliado através do coeficiente angular da recta de regressão dos logaritmos das taxas de respiração observadas ao longo do ensaio (Figura 9–6).

Para garantir o rigor deste procedimento é fundamental manter as condições de mistura completa durante o processo de avaliação das taxas de respiração e eliminar a possibilidade de ocorrência de trocas de oxigénio com a atmosfera. Por esses motivos, a garrafa onde se efectuavam os testes de avaliação das taxas de respiração era fechada e o seu conteúdo mantinha-se perfeitamente homogeneizado por recurso a um agitador electromagnético (Figura 9–5).

Dada a curta duração dos testes de avaliação das taxas de respiração, a temperatura mantinha-se constante e igual à verificada no reactor batch arejado garantindo-se assim a constância de temperatura ao longo de todo o ensaio.

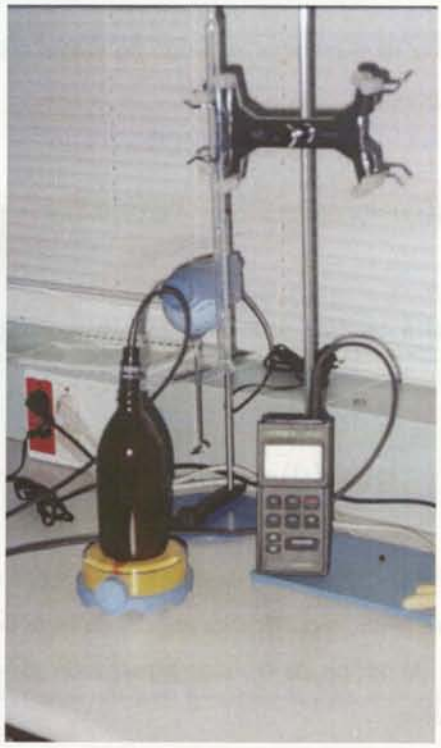


Figura 9–5 Instalação utilizada para avaliação das taxas de respiração endógena.

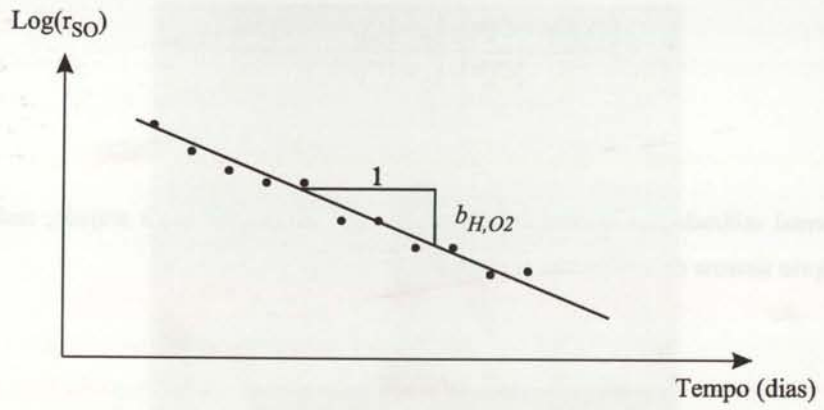


Figura 9–6 Avaliação do coeficiente de decaimento $b_{H,O2}$.

9.2.2 AVALIAÇÃO DO Y_H

A avaliação experimental do parâmetro Y_H teve por base o procedimento referido por Grady *et al.* (1999).

Basicamente, a uma pequena quantidade de biomassa é adicionado substrato solúvel rapidamente biodegradável em quantidade significativa de modo a proporcionar condições de crescimento máximo e um decaimento praticamente nulo durante as primeiras horas do ensaio. De modo a garantir essas condições, a quantidade de biomassa a adicionar deve ser da ordem de 1% da CQO da água residual adicionada (Grady *et al.* 1999).

O valor de Y_H pode ser estimado através da relação entre a biomassa produzida e o substrato consumido entre quaisquer dois instantes do ensaio. Assim, medindo a concentração de biomassa e substrato em termos de CQO o coeficiente de crescimento é dado pela relação:

$$Y_H = \frac{\Delta CQO_{biomassa}}{\Delta CQO_{substrato}} \tag{9-21}$$

Dado que a água residual adicionada no teste contém apenas substrato solúvel, a concentração de biomassa em qualquer instante pode ser avaliada por:

$$CQO_B = CQO_T - CQO_S \tag{9-22}$$

pelo que o valor do coeficiente de crescimento entre quaisquer 2 instantes do ensaio ($t1$, $t2$) pode ser estimado por:

$$Y_H = \frac{[CQO_T - CQO_S]_{t2} - [CQO_T - CQO_S]_{t1}}{[CQO_S]_{t2} - [CQO_S]_{t1}} \quad (9\text{-}23)$$

A instalação experimental utilizada nos ensaios era constituída por um reactor *batch* arejado, onde a agitação era garantida pelo próprio sistema de arejamento (Figura 9–7).



Figura 9–7 Dispositivo experimental para a determinação de Y_H.

O substrato solúvel necessário para a realização destes ensaios foi obtido por filtração do efluente primário da ETAR num Kitassato, através de membranas de 0.45 μm (Figura 9–8).

Dado que este dispositivo era utilizado com frequência nas análises de rotina da ETAR e para evitar contaminações do filtrado com resíduos de outros ensaios, o filtrado era recolhido directamente em provetas de 50 ml colocadas no interior do Kitassato.



Figura 9–8 Equipamento de filtração da água residual.

9.2.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE μ_H

Conforme referido anteriormente, a avaliação experimental de μ_H baseia-se na adopção de uma abordagem simplificada do processo de crescimento e decaimento da biomassa, em ambiente aeróbio, onde se garante simultaneamente a abundância de substrato rapidamente biodegradável e oxigénio (Kappeler e Gujer 1992).

Relativamente ao ASM3 a simplificação consiste em considerar que a assimilação de S_S origina directamente o crescimento de biomassa sem ocorrer a fase intermédia de armazenamento intracelular sob a forma de X_{STO}.

À semelhança do referido relativamente ao ASM1 (Kappeler e Gujer 1992), no ASM3 esta simplificação não exerce uma influência decisiva na interpretação dos resultados experimentais mas permite uma simplificação da sua análise.

Desse modo e para o ASM3, a taxa de respiração observada num ensaio *batch* onde não existam limitações de substrato ou oxigénio e onde a actividade da biomassa autotrófica seja inibida pela adição de um inibidor de nitrificação, é dada por:

$$r_{SO}(t) = \left[\frac{1 - Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}}{Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}}\right] \cdot \mu_H \cdot X_H(t) - (1 - f_{XI}) \cdot b_{H,O2} \cdot X_H(t) \qquad (9\text{-}24)$$

Por seu turno, a variação da concentração de biomassa heterotrófica ao longo do tempo e para condições idênticas de abundância de substrato e oxigénio é dada por:

$$\frac{dX_H(t)}{dt} = \mu_H \cdot X_H(t) - b_{H,O2} \cdot X_H(t) = \left(\mu_H - b_{H,O2}\right) \cdot X_H(t) \tag{9-25}$$

que integrando e definindo por $X_H(0)$ a concentração inicial de biomassa heterotrófica resulta:

$$X_H(t) = X_H(0) \cdot e^{\left(\mu_H - b_{H,O2}\right) \cdot t} \tag{9-26}$$

Substituindo esta expressão em (9-24) tem-se:

$$r_{SO}(t) = \left\{ \left[\frac{1 - Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}}{Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}} \right] \cdot \mu_H - \left(1 - f_{XI}\right) \cdot b_{H,O2} \right\} \cdot X_H(0) \cdot e^{\left(\mu_H - b_{H,O2}\right) \cdot t} \tag{9-27}$$

Deste modo, o quociente entre a taxa de respiração num dado instante e a taxa de respiração inicial é dada por:

$$\frac{r_{SO}(t)}{r_{SO}(0)} = e^{\left(\mu_H - b_{H,O2}\right) \cdot t} \tag{9-28}$$

ou, logaritmizando,

$$\ln\left(\frac{r_{SO}(t)}{r_{SO}(0)}\right) = \left(\mu_H - b_{H,O2}\right) \cdot t \tag{9-29}$$

que é a equação de uma recta com um coeficiente angular de $\left(\mu_H - b_{H,O2}\right)$.

Assim, à semelhança do referido no Capítulo 8 para o ASM1, para o ASM3 o termo $\left(\mu_H - b_{H,O2}\right)$ pode ser obtido com base no respirograma de um ensaio *batch* onde se adiciona uma quantidade muito reduzida de biomassa a uma água residual contendo uma elevada quantidade de S_S, mantendo-se uma elevada concentração de oxigénio.

Conforme justificado na secção 8.5.2, na 1ª fase do ensaio, i.e. quando não há limitações de substrato é aplicável a equação (9-27) que permite, de acordo com a expressão (9-29) a obtenção do termo $\left(\mu_H - b_{H,O2}\right)$. De posse de uma estimativa para o parâmetro $b_{H,O2}$ obtida de acordo com o procedimento definido anteriormente, obtém-se finalmente uma estimativa para o parâmetro μ_H.

A instalação experimental para o desenvolvimento destes ensaios foi idêntica à adoptada para os ensaios de respirometria e caracteriza-se na secção seguinte.

9.2.4 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA

De acordo com o exposto em 9.1, os ensaios de respirometria constituem a base para a determinação de um vasto conjunto de parâmetros e características da água residual afluente ao reactor biológico.

Esses ensaios foram divididos em 2 grandes grupos:

- ensaios associados à caracterização da biomassa heterotrófica;
- ensaios associados à caracterização da biomassa autotrófica.

Nos ensaios relativos à biomassa heterotrófica foi adicionado inibidor de nitrificação (20 mg/l de alil-tioureia ATU) de modo a anular a actividade da biomassa autotrófica.

Nos ensaios associados à biomassa autotrófica foi adicionado sulfato de amónio por forma a garantir uma quantidade elevada de substrato e o desenvolvimento pleno do processo de nitrificação. Dado que este processo consome alcalinidade, o pH destes ensaios foi igualmente controlado, sendo mantido acima de 7.5 através da adição periódica de hidróxido de sódio.

A 1ª fase dos ensaios de respirometria foi dirigida à identificação dos parâmetros associados aos microrganismos heterotróficos (parâmetros do grupo 1) tendo-se realizado um total de 12 ensaios que permitiram efectuar uma caracterização adequada do comportamento destes microrganismos.

A 2ª fase dos ensaios de respirometria dirigiu-se à caracterização do comportamento da biomassa autotrófica tendo-se realizado um total de 9 ensaios. Dado que nestes ensaios decorrem simultaneamente processos da biomassa heterotrófica e autotrófica, ambos influenciando a taxa de respiração observada, a respiração associada à biomassa heterotrófica foi caracterizada com base nos resultados da 1ª fase, permitindo deste modo a análise exclusiva do comportamento associado à biomassa autotrófica.

Para a realização destes ensaios foi utilizada uma instalação experimental constituída por (Figura 9–9):

- Um respirómetro *Manotherm*, modelo *RA-1000-S-01*, que efectua a medição das taxas de respiração em intervalos de 1 minuto;
- Um reactor *batch* com a capacidade de 3 litros (reactor R1);
- Um sistema de arejamento do reactor *batch* constituído por um compressor de diafragma e um difusor do tipo cerâmico;

- Um agitador electromagnético para garantir as condições de mistura completa no reactor R1;
- Um sistema de controle do pH constituído por uma sonda de medição de pH e um controlador de pH;
- Um computador para visualização e registo dos resultados experimentais.

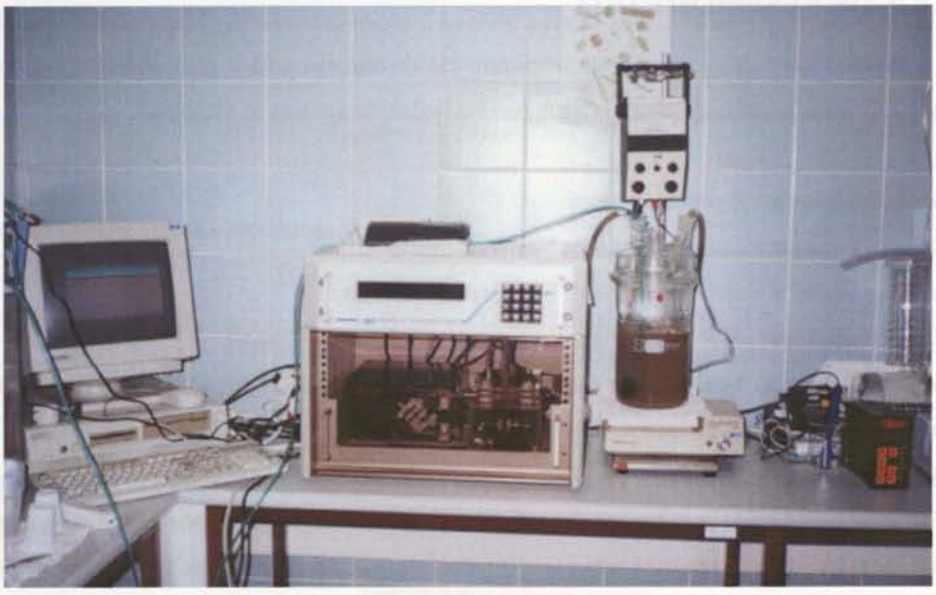


Figura 9–9 Ensaios de respirometria. Instalação experimental, vendo-se ao centro o respirómetro e à direita o reactor batch (R1).

No essencial o respirómetro possui os seguintes componentes (Figura 9–10):

- Um reactor de mistura completa, fechado, sem fase gasosa e dotado de uma sonda de medição de oxigénio que permite efectuar a avaliação da taxa de respiração (reactor R2);
- Uma bomba de recirculação para garantir as condições de mistura completa no reactor (Bomba B2);
- Uma bomba peristáltica de velocidade variável podendo debitar caudais entre 12 l/h e 94 l/h, que estabelece um circuito de recirculação entre os reactores R1 e R2 de modo a efectuar uma amostragem contínua do conteúdo do reactor R2 e avaliar a respectiva taxa de respiração (Bomba B1);
- Um sistema de válvulas de solenóide que permite medir alternadamente o oxigénio à entrada e à saída de R2 (Figura 9–11).

O respirómetro funciona assim segundo o princípio LSF – *STATIC GAS, FLOWING LIQUID* (Spanger *et al.* 1999) i.e. a medição da concentração de oxigénio é feita na fase líquida (L), não há fornecimento de oxigénio em R2 (S - Static gas) e o escoamento em R2 é contínuo (F - Flowing liquid).

A vantagem deste método de medição resulta de a eliminação do arejamento no reactor R2 permitir evitar a necessidade de avaliar o coeficiente de transferência de oxigénio, K_{La}, aumentando assim o rigor do método.

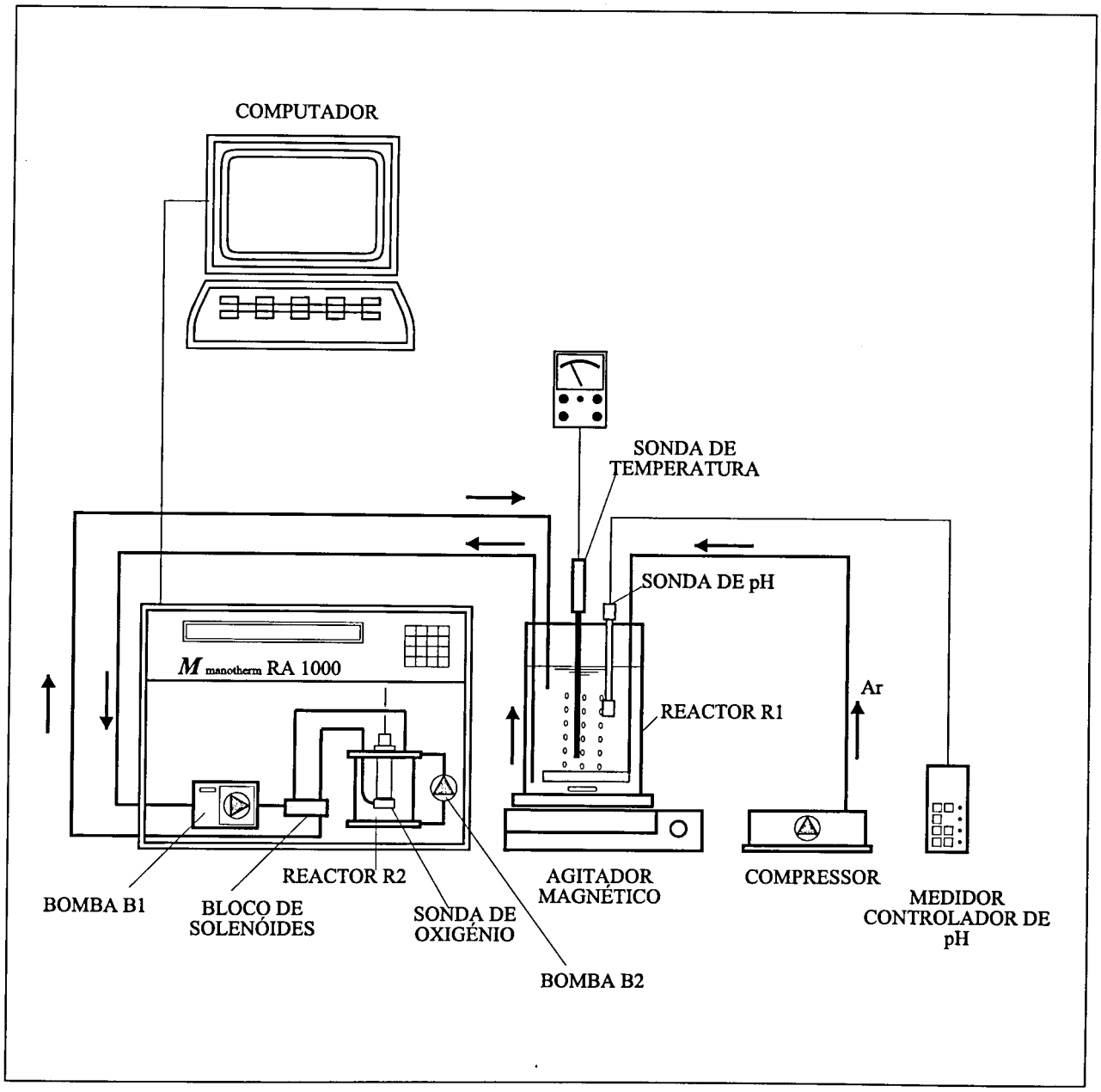


Figura 9–10 Esquema de funcionamento do respirómetro.

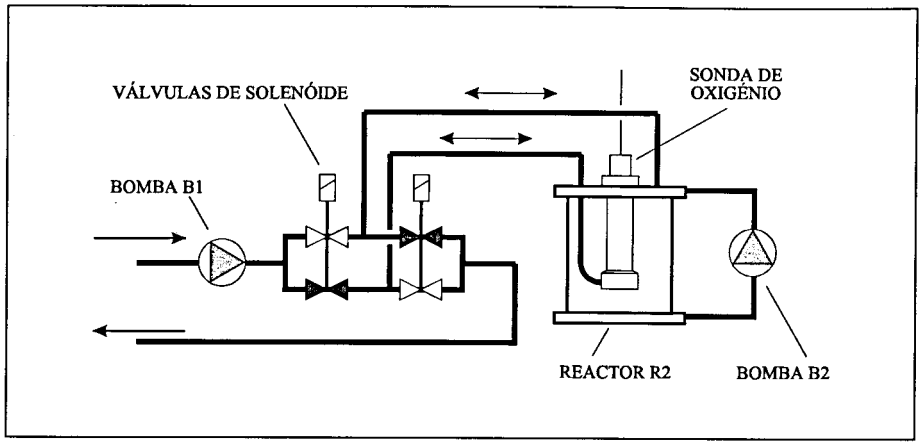


Figura 9–11 Esquema de principio dos solenóides.

A equação de balanço mássico para o componente oxigénio no reactor R2 conduz à expressão:

$$\frac{dS_O}{dt} = \frac{Q_A}{V} \cdot S_{O,0} - \frac{Q_E}{V} \cdot S_O - r_{SO} \tag{9-30}$$

onde

- Q_A, Q_E: caudal afluente e efluente do reactor;
- V: volume do reactor;
- $S_{O,0}$: concentração de oxigénio no afluente ao reactor;
- S_O: concentração de oxigénio no reactor;
- r_{SO}: taxa de respiração.

Dada a frequência de medição da concentração de oxigénio no respirómetro, pode considerar-se que, entre 2 medições consecutivas, $\frac{dS_O}{dt} \approx 0$. Por outro lado, o caudal afluente é igual ao caudal efluente dado que o sistema funciona em modo contínuo. Desse modo, a expressão (9-30) pode simplificar-se, obtendo-se a expressão usada pelo respirómetro para o cálculo das taxas de respiração:

$$r_{SO} = \frac{Q}{V}\left(S_{O,0} - S_O\right) \tag{9-31}$$

Conforme referido anteriormente, o respirómetro efectua a medição da taxa de respiração observada no reactor R2, a qual, em condições de regime permanente, é idêntica à verificada em R1. No entanto, na fase inicial do

ensaio há um período em que as concentrações de biomassa e restantes componentes são diferentes nos reactores R1 e R2, em resultado do próprio sistema de funcionamento do respirómetro.

De facto, a realização de um ensaio de respirometria é constituído pelas seguintes fases:

- Um determinado volume de biomassa é colocado no reactor R1 sendo mantido arejado e em condições de mistura completa;
- Seguidamente dá-se início ao ensaio e a bomba B1 efectua a recirculação de caudal entre os reactores R1 e R2. Note-se que, por razões de limpeza de R2 e manutenção de boas condições de funcionamento para a sonda de oxigénio, R2 encontra-se inicialmente cheio de água;
- Decorre, em seguida, um período de transição com a duração de 10 a 25 minutos, necessária ao estabelecimento de uma taxa de respiração base constante;
- Após o estabelecimento dessa respiração base constante é adicionada finalmente a água residual
- O teste prossegue então até se verificar a depleção total da CQO rapidamente biodegradável contida na água residual ou outra condição particular estabelecida para o ensaio (e.g. consumo total do substrato adicionado).

Assim, após adição da água residual há um período transitório em que a concentração de biomassa e restantes componentes não é igual nos 2 reactores.

Este aspecto é irrelevante quando estamos a usar os resultados do ensaio para avaliar e.g. a concentração de S_S na água residual adicionada, dado que o importante nessa situação são as relações estequiométricas entre a quantidade total de oxigénio utilizado para a degradação do S_S fornecido na água residual. Ou seja, a cinética do processo i.e. a forma do respirograma é irrelevante. O que importa é a área total do respirograma.

Pelo contrário, quando estamos a usar os resultados do teste de respirometria para a identificação de parâmetros cinéticos através de RNLM, a cinética dos processos de degradação do substrato é obviamente crucial.

Assim, nessa situação, em rigor, a identificação dos parâmetros deverá ser baseada na modelação do sistema esquematizado na Figura 9–10, i.e. considerando 2 reactores batch funcionando em circuito fechado e efectuando a comparação da taxa de respiração observada em R2 com a taxa de respiração estimada pelo modelo no mesmo reactor.

Contudo, dado que a taxa de respiração fornecida pelo respirómetro usa a equação simplificada (9-31) em vez da equação exacta (9-30) e na fase de regime transitório, face à rápida variação das concentrações dos diversos componentes, a hipótese de $dS_0/dt \simeq 0$ entre 2 medições consecutivas não ser totalmente aplicável, essa comparação seria incorrecta e introduziria um erro no processo de avaliação dos parâmetros.

Para contornar esse problema optou-se por usar, no processo de identificação de parâmetros, a parte do respirograma posterior ao término do regime transitório i.e. a partir do momento em que as concentrações dos diversos componentes em R1 e R2 são idênticas e, consequentemente, as taxas de respiração nos 2 reactores são igualmente idênticas.

Para avaliar esse instante, é necessário integrar o sistema de equações de balanço mássico para a instalação esquematizada na Figura 9–10.

Dado que o componente crucial na cinética dos processos a decorrer nos 2 reactores é a concentração de biomassa, é suficiente efectuar a análise do regime transitório considerando apenas esse componente.

Designando por X_1 e X_2 a concentração de biomassa nos reactores R1 e R2, a aplicação das equações de balanço mássico para este componente (desprezando o termo de reacção, dada a curta duração do período de regime transitório) permite estabelecer o sistema de equações diferenciais:

$$\begin{cases} \dfrac{dX_1}{dt} = -\dfrac{Q}{V_1}X_1 + \dfrac{Q}{V_1}X_2 \\ \dfrac{dX_2}{dt} = \dfrac{Q}{V_2}X_1 - \dfrac{Q}{V_2}X_2 \end{cases} \tag{9-32}$$

ou, em termos matriciais:

$$X' = AX \quad \text{com } A = \begin{bmatrix} -\dfrac{Q}{V_1} & \dfrac{Q}{V_1} \\ \dfrac{Q}{V_2} & -\dfrac{Q}{V_2} \end{bmatrix} \tag{9-33}$$

Admitindo como solução do sistema de equações diferenciais (9-32):

$$X = Ye^{\lambda t} \tag{9-34}$$

tem-se:

$$X' = \lambda Ye^{\lambda t} = AYe^{\lambda t} \tag{9-35}$$

e dividindo ambos os membros da equação anterior por $e^{\lambda t}$ obtém-se:

$$AY = \lambda Y \quad \text{ou} \quad (A - \lambda I)Y = 0 \tag{9-36}$$

A solução não trivial da equação anterior (i.e. para $Y \neq 0$) obtém-se igualando a zero o determinante da matriz $(A-\lambda I)$ i.e. avaliando os valores próprios (λ) e vectores próprios (Y) da matriz A:

$$\det(A-\lambda I)=\begin{vmatrix} -\frac{Q}{V_1}-\lambda & \frac{Q}{V_1} \\ \frac{Q}{V_2} & -\frac{Q}{V_2}-\lambda \end{vmatrix}=\left(-\frac{Q}{V_1}-\lambda\right)\left(-\frac{Q}{V_2}-\lambda\right)-\left(\frac{Q}{V_1}\cdot\frac{Q}{V_2}\right)=0 \tag{9-37}$$

A equação anterior conduz a uma equação quadrática em λ cujas soluções são:

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = -\left(\frac{Q}{V_1}+\frac{Q}{V_2}\right) \end{cases} \tag{9-38}$$

que substituídas na equação (9-36) permitem obter os vectores próprios correspondentes:

$$Y^{(1)}=\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix} \quad ; \quad Y^{(2)}=\begin{bmatrix}-\frac{V_2}{V_1}\\1\end{bmatrix} \tag{9-39}$$

atendendo à equação (9-35) e ao princípio da sobreposição (válido para sistemas de equações lineares homogéneas) obtém-se finalmente a solução geral da equação (9-32):

$$X = C_1 Y^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 Y^{(2)} e^{\lambda_2 t} = C_1 \begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix} + C_2 \begin{bmatrix}-\frac{V_2}{V_1}\\1\end{bmatrix} e^{-\left(\frac{Q}{V_1}+\frac{Q}{V_2}\right)t} \tag{9-40}$$

Definindo X_1^0 e X_2^0 como as concentrações iniciais de biomassa nos reactores R1 e R2 e resolvendo a equação anterior para o instante zero, obtém-se, finalmente, a solução particular do sistema de equações diferenciais (9-32):

$$X_1 = C_1 - C_2 \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot e^{-\left(\frac{Q}{V_1}+\frac{Q}{V_2}\right)\cdot t}$$

$$X_2 = C_1 + C_2 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{V_1}+\frac{Q}{V_2}\right)\cdot t}$$

com

$$C_1 = X_2^0 - \frac{\left(X_2^0 - X_1^0\right)}{\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)} \qquad (9\text{-}41)$$

$$C_2 = \frac{\left(X_2^0 - X_1^0\right)}{\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)}$$

Na Figura 9–12 apresenta-se a variação da concentração de biomassa nos reactores R1 e R2, para as condições normalmente utilizadas nos ensaios de respirometria: concentrações iniciais de biomassa de 200 mg/l em R1 e 600 mg/l em R2; Q =12 l/h; V_1=2.25 l; V_2=0.75 l:

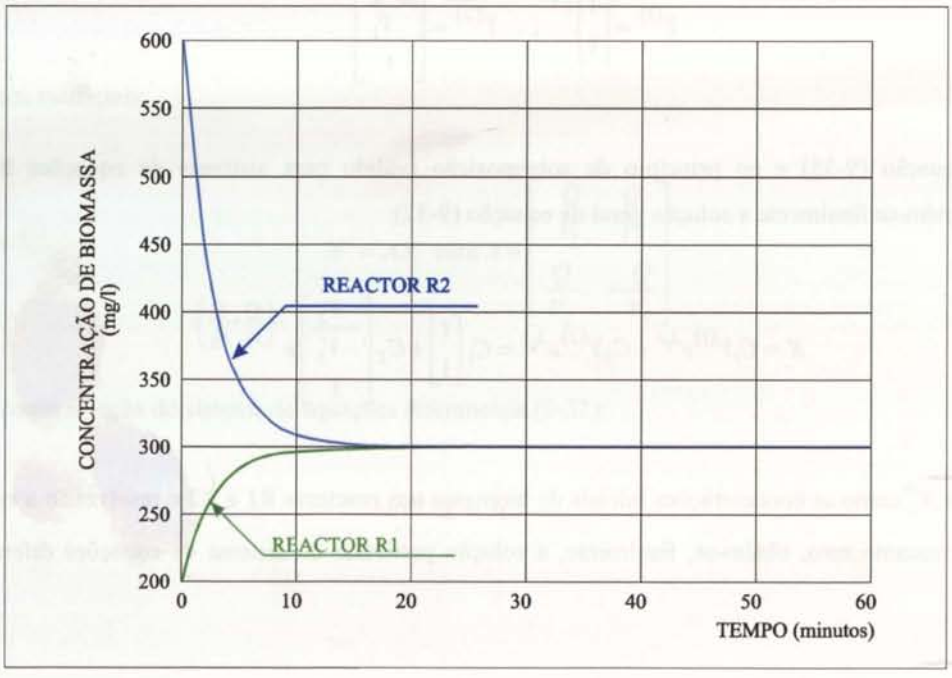


Figura 9–12 Variação da concentração de biomassa em R1 e R2 após adição de substrato em R1.

Como se pode observar, o regime transitório termina ao fim de aproximadamente 18 minutos. A partir desse instante, a concentração de biomassa nos 2 reactores é idêntica sendo as taxas de respiração medidas em R2 idênticas às verificadas em R1.

Assim, nos ensaios de respirometria utilizados para a identificação de parâmetros cinéticos através da RNLM, os dados obtidos nos primeiros 18 minutos não foram considerados.

9.2.5 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS

9.2.5.1 AVALIAÇÃO DO COEFICIENTE DE REDUÇÃO ANÓXICO

A avaliação deste parâmetro implica a realização de 2 ensaios simultâneos: um em ambiente aeróbio e outro em ambiente anóxico.

A instalação experimental utilizada consistiu em 2 reactores *batch,* um dos quais arejado, aos quais eram adicionadas iguais quantidades de biomassa e água residual e garantida a manutenção das condições de mistura completa através da utilização de agitadores electromagnéticos (Figura 9–13).



Figura 9–13 Equipamento experimental utilizado para a avaliação de η_{NO}. À esquerda o reactor aeróbio. À direita o reactor anóxico.

Para eliminar a influência da biomassa autotrófica no valor da taxa de respiração, eram adicionados 20 mg/l de ATU no início do ensaio aeróbio.

Ao reactor anóxico era adicionado no início de cada ensaio uma quantidade de nitrato de potássio que colocava a concentração de NO_3-N no reactor em 30 mg/l, correspondente ao limite máximo de medição do método de avaliação de nitratos adoptado (descrito no anexo 2).

A avaliação do coeficiente de redução anóxico η_{NO} é feita por comparação das taxas de utilização de receptor terminal de electrões em cada um dos ensaios, de acordo com a equação (9-9).

Para a avaliação da taxa de consumo de oxigénio adoptou-se a metodologia descrita em 9.2.1 i.e., periodicamente uma amostra era retirada do reactor arejado, colocada numa garrafa fechada, dotada de sistema de agitação e monitorava-se a diminuição da concentração de oxigénio ao longo do tempo. A taxa de respiração era então avaliada pelo coeficiente angular da recta de regressão das concentrações de oxigénio medidas ao longo do tempo.

Para avaliação da taxa de consumo de nitratos, eram recolhidas periodicamente amostras do reactor anóxico (aproximadamente de 20 em 20 minutos) sendo em seguida filtradas e avaliada a correspondente concentração em nitratos no filtrado. A taxa de consumo de nitratos era avaliada pela diminuição da concentração de nitratos ao longo do tempo.

9.2.5.2 AVALIAÇÃO DOS RESTANTES PARÂMETROS RELATIVOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS

Para a avaliação dos restantes parâmetros em ambiente anóxico (K_{NO}, $b_{A,NO}$) adoptou-se o algoritmo de identificação de parâmetros aplicado a um sistema *batch* em ambiente anóxico, tendo como variável observada a concentração de nitratos.

A instalação experimental adoptada para estes ensaios foi idêntica à dos ensaios *batch* anóxicos efectuados para avaliação de η_{NO}.

A avaliação dos coeficientes de crescimento de biomassa heterotrófica em ambiente anóxico fez-se por recurso à expressão (9-10).

9.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

9.3.1 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE $b_{H,O2}$ e S_I

No 1º ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$ a análise do processo de decaimento da biomassa fez-se por controle da diminuição da CQO total das lamas ao longo do tempo. Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 9-6 sendo a temperatura média do ensaio de 18 °C. Dada a nítida incongruência do valor da CQO_T obtido na 3º amostra, esse valor não foi considerado na análise posterior dos resultados.

Para avaliação do coeficiente de decaimento a partir da abordagem simplificada que conduziu à obtenção expressão (9-18) é necessário obter uma estimativa da CQO última no ensaio.

Essa estimativa pode ser obtida a partir da CQO verificada no último dia do ensaio, que constitui uma boa aproximação do valor da CQO_U, podendo considerar-se que representa um valor da ordem de 95% a 98% da CQO última do ensaio.

Estimando a CQO_U em 95% da CQO no final do ensaio obtém-se: CQO_U=2560 mg/l.

Aplicando, então, a expressão (9-18) e determinando a equação da recta de regressão dos valores logaritmizados de $(CQO_T - CQO_U)$ (Figura 9–14) obtém-se uma estimativa para o parâmetro $b_{H,O2}$, à temperatura média do ensaio de 18 °C, de $b_{H,O2} = 0.177$.

DATA	HORA	AMOSTRA	CQO TOTAL (mg/l)	CQO SOLÚVEL (mg/l)
12/12/00	15:30	1ª	3845	
13/12/00	15:30	2ª	3865	25
15/12/00	15:30	3ª	2574	
19/12/00	15:30	4ª	3354	
20/12/00	15:30	5ª	3156	
21/12/00	13:30	6ª	2694	33

Quadro 9-6 Valores de CQO_T no 1º ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$, S_I (temperatura média do ensaio 18°C).

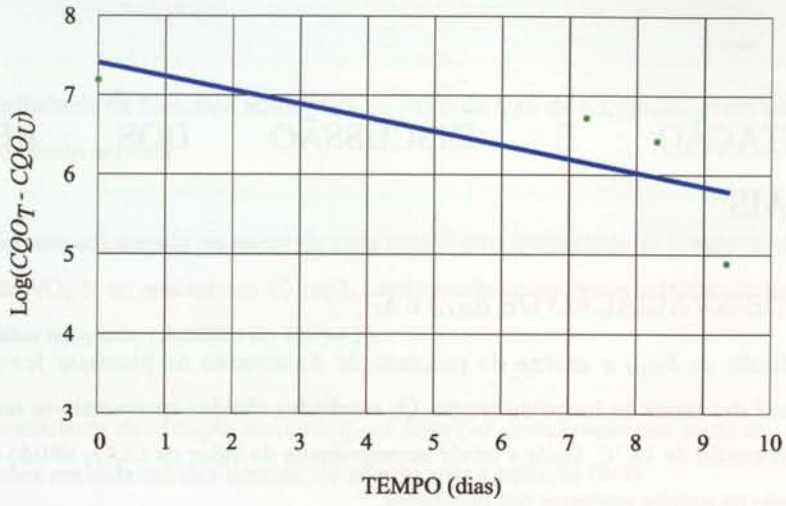


Figura 9–14 Valores logaritmizados de $(CQO_T - CQO_U)$ no ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$.

De acordo com o referido em 9.2.1 a avaliação do coeficiente de decaimento foi igualmente efectuada através do algoritmo de identificação de parâmetros, tendo-se como variável observada a concentração de CQO total ao longo do ensaio.

O algoritmo foi utilizado de modo a estimar simultaneamente $b_{H,O2}$ e a concentração inicial de biomassa heterotrófica.

Os resultados obtidos foram: $b_{H,O2} = 0.184$ e $X_{BH}(0) = 1137$ mg/l (para a temperatura média do ensaio de 18ºC). Na Figura 9–15 apresenta-se o ajustamento entre a evolução da CQO_T prevista pelo modelo e os valores observados no ensaio *batch* aeróbio.

Para a avaliação de S_I, a CQO solúvel nos 2º e 9º dias foi avaliada tendo-se obtido os valores indicados no Quadro 9-6.

O reduzido valor de CQO obtido logo ao 2º dia explica-se pela elevada idade de lamas da ETAR (32 dias) e a elevada concentração de biomassa no reactor biológico que conduzem a uma concentração muito baixa de substrato rapidamente biodegradável no sistema. Desse modo, a concentração de S_S no inicio do teste era já bastante reduzida, atingindo-se rapidamente a sua depleção total.

Por outro lado verifica-se um ligeiro crescimento da CQO solúvel durante o processo de decaimento. Isso resulta, muito provavelmente, da formação de produtos orgânicos solúveis durante o processo de decaimento. Este fenómeno é conhecido e tem sido objecto de alguns trabalhos de investigação (Hao e Lao 1988, Rittman *et al.* 1987). No entanto, os seus efeitos não são normalmente significativos e o estado actual de conhecimentos não

permite ainda uma modelação adequada deste processo, razão pela qual não é incorporado nos modelos *ASM1, ASM2, ASM3, ASM2d.*

Assim, o valor de S_I pode ser considerado igual ao valor da CQO solúvel obtida no último dia do ensaio: $S_I = 33 \approx 35$ mg/l.

Este valor está de acordo com os valores da CQO solúvel obtida no final de ≈2 dias noutros ensaios *batch* arejados realizados durante o processo de calibração do modelo (e.g. nos ensaios de avaliação de Y_H), que foram da ordem dos 30 mg/l.

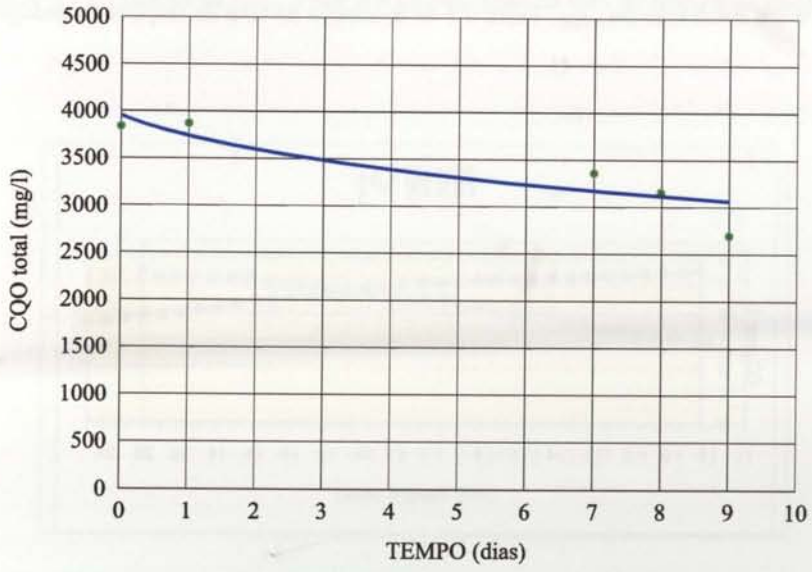


Figura 9–15 Identificação de $b_{H,O2}$. Ajustamento entre os valores observados (pontos) e a resposta do modelo (linha).

Conforme referido em 9.2.1 o valor de $b_{H,O2}$, foi também estimado por recurso à avaliação da variação das taxas de respiração endógena ao longo do tempo num ensaio batch aeróbio (2º ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$).

Nas figuras seguintes representam-se os resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração endógena em 6 dos 8 dias de duração total do ensaio (sábado e domingo não se realizaram testes).

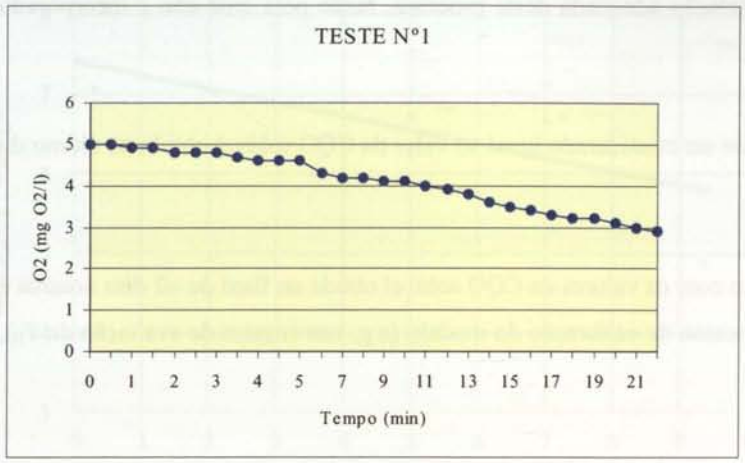


Figura 9–16 Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº1 de avaliação da taxa de respiração endógena.

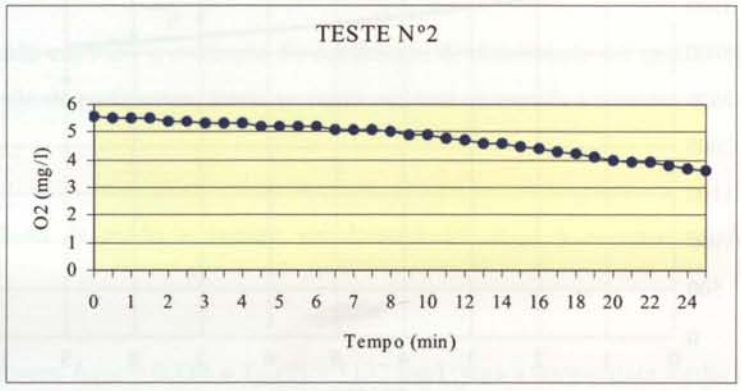


Figura 9–17 Avaliação de $_{bH,O2}$.Teste nº2 de avaliação da taxa de respiração endógena.

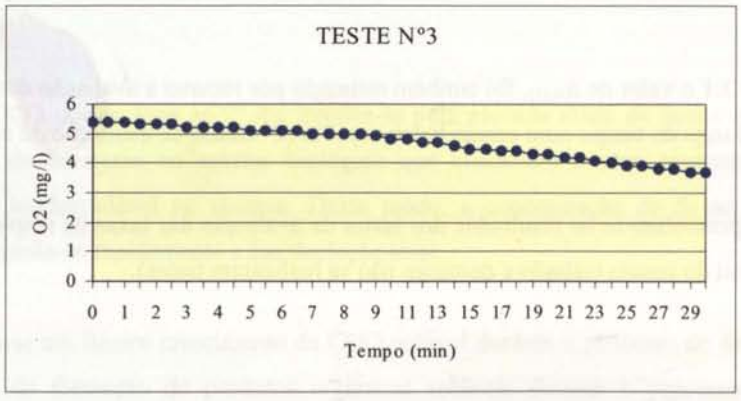


Figura 9–18 Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº3 de avaliação da taxa de respiração endógena.

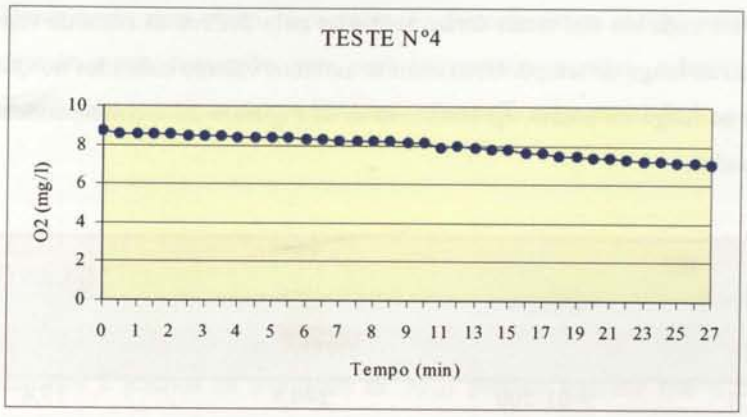


Figura 9–19 Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº4 de avaliação da taxa de respiração endógena.

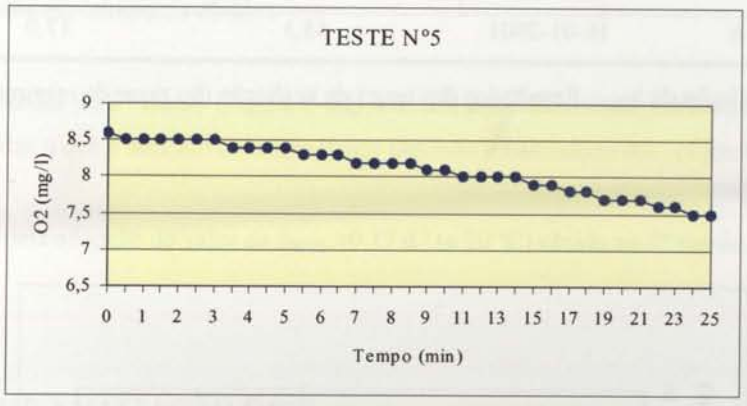


Figura 9–20 Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº5 de avaliação da taxa de respiração endógena.

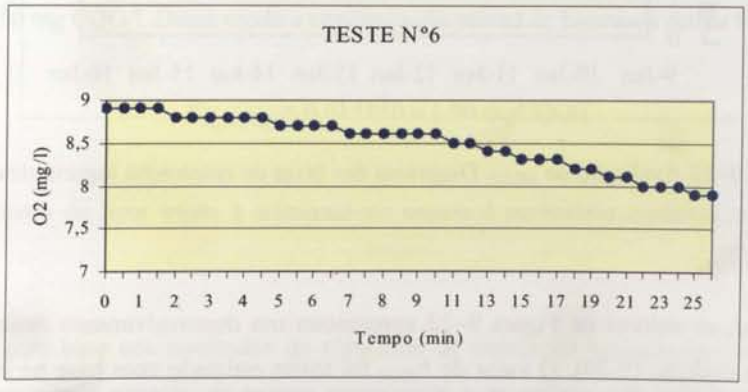


Figura 9–21 Avaliação de $_{bH,O2}$.Teste nº6 de avaliação da taxa de respiração endógena.

As taxas de respiração em cada um dos testes foram avaliadas pelo declive da recta de regressão da variação da concentração de oxigénio ao longo do tempo. Obtiveram-se assim os valores indicados no Quadro 9-7 para as taxas de respiração endógena ao longo do ensaio, apresentando-se na Figura 9–22 o correspondente diagrama das taxas de respiração logaritmizadas.

TESTE	DATA	TAXA DE RESPIRAÇÃO mg O_2/l/dia	TEMPERATURA °C
1	9-01-200	140,8	17,4
2	10-01-2001	112,3	17,7
3	11-01-2001	84,5	17,6
4	12-01-2001	90,5	17,2
5	15-01-2001	62,6	16,6
6	16-01-2001	55,3	17,0

Quadro 9-7 Avaliação de $b_{H,O2}$. Resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração endógena.

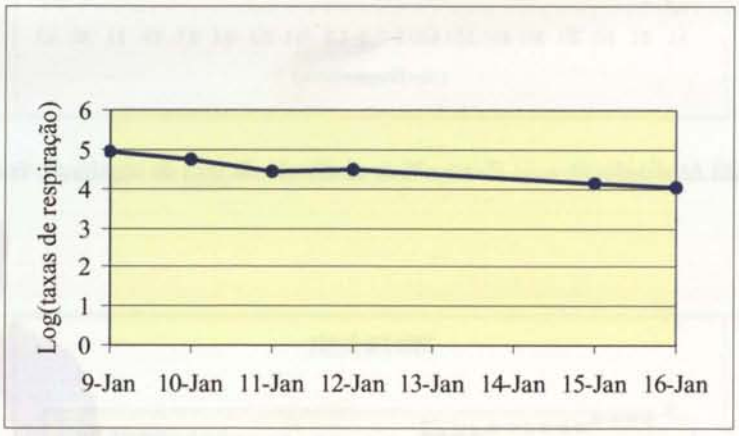


Figura 9–22 Avaliação de $_{bH,O2}$. Diagrama das taxas de respiração logaritmizadas.

Como se pode observar, os valores na Figura 9–22 apresentam um desenvolvimento muito próximo do linear, conforme previsto pela equação (9-20). O valor de $b_{H,O2}$ foi assim estimado com base no coeficiente angular da recta de regressão das taxas de respiração logaritmizadas, tendo-se obtido $b_{H,O2} = 0.14\ d^{-1}$, para uma temperatura média de 17.2 °C.

Conforme referido no Capítulo 3, o valor do coeficiente de decaimento é influenciado pela temperatura de operação do sistema. Desse modo, para efeito de comparação das estimativas obtidas pelos 2 métodos anteriores, torna-se necessário efectuar a sua conversão para uma temperatura comum. Adoptando os coeficientes de temperatura indicados por defeito para o modelo ASM3, os valores das estimativas de $b_{H,O2}$ à temperatura de 20 °C fixam-se em:

- $b_{H,O2} = 0.22$ d^{-1} (a 20 °C) pelo 1° ensaio
- $b_{H,O2} = 0.17$ d^{-1} (a 20 °C) pelo 2° ensaio

A análise dos resultados dos 2 ensaios de avaliação de $b_{H,O2}$ permite concluir que o 2° ensaio decorreu em condições que conferem um maior rigor à estimativa obtida.

De facto, a Figura 9–14 indica um alinhamento dos valores logaritmizados do termo ($CQO_T - CQO_U$) que se afasta do linear, contrariando o definido pela expressão (9-18). Esse afastamento é indicativo de uma menor precisão e fiabilidade dos resultados experimentais obtidos.

Pelo contrário os resultados do 2° ensaio (Figura 9–22) indicam um alinhamento praticamente linear das taxas de respiração logaritmizadas o que é indicativo de uma maior precisão e fiabilidade dos resultados experimentais.

Desse modo, optou-se pela adopção do valor de $b_{H,O2}$ =0.17 d^{-1} (a 20 °C) obtido no 2° ensaio.

9.3.2 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE Y_H

Foram realizados 3 ensaios para a avaliação do parâmetro Y_H, utilizando a metodologia exposta em 9.2.2.

O valor da biomassa activa a adicionar nos ensaios foi fixada em menos de 1% da CQO solúvel inicial no ensaio, que foi estimada em 150 mg CQO/l. Desse modo a concentração inicial de biomassa activa foi fixada em

$$X_{B,inicial} \leq 0.01 * 150 = 1.50 \text{ mgCQO/l}$$

Para determinar o volume de licor misto a adicionar no ensaio é necessário conhecer a respectiva fracção de biomassa activa.

Esse valor foi obtido com base nos resultados do algoritmo de simulação aplicado às condições verificadas na ETAR do Freixo, admitindo a situação de regime permanente e os valores por defeito para os parâmetros do modelo (Quadro 9-8). De acordo com esses resultados, a fracção activa de biomassa heterotrófica do licor misto no

compartimento aeróbio do reactor biológico do Freixo (reactor 2) é aproximadamente 30% da concentração de lamas no reactor (medida em termos de CQO):

$$f_{aSSV} = \frac{(1074+120)}{3913} \simeq 0.3 \text{ mgCQO/mgCQO}$$

Dado que o licor misto utilizado nos ensaios de avaliação de Y_H era retirado do compartimento aeróbio do reactor biológico, a concentração de licor misto a utilizar no início desses ensaios foi fixada em

$$X_{SST,inicial} \leq \frac{1.5}{0.3} = 5 \text{ mg CQO/l}$$

Dado que a CQO das lamas no reactor biológico foi avaliada em ≈ 3850 mgCQO/l (ver Quadro 9-6, 1ª amostra) e o volume total *batch* utilizado no 1° ensaio foi de 2.4 l, o volume de lamas a adicionar nesse ensaio fixou-se em

$$V_{lamas} \leq \frac{5\,mgCQO/l \cdot 2.4}{3850\,mgCQO/l} \leq 3.1*10^{-3} l \simeq 2.5\,ml$$

As condições verificadas em cada um dos ensaios e os respectivos resultados indicam-se no Quadro 9-9 a Quadro 9-11.

Componente		REACTOR 1	REACTOR 2
S_O	(mg CQO/l)	0,0	3,2
S_I	(mg CQO/l)	35,0	35,0
S_S	(mg CQO/l)	0,7	0,1
S_{NH}	(mg N/l)	7,0	0,4
S_{N2}	(mg N/l)	24,3	24,7
S_{NO}	(mg N/l)	0,98	8,0
S_{HCO}	(Mole)	5,7	4,7
X_I	(mg CQO/l)	2576,7	2581,9
X_S	(mg CQO/l)	83,9	61,8
X_H	(mg CQO/l)	1075,1	1074,3
X_{STO}	(mg CQO/l)	135,5	120,4
X_A	(mg CQO/l)	73,9	74,5
X_{SST}	(mg CQO/l)	3945,1	3912,9
	(mg SSV/l)	2958,8	2934,7
Volume (m^3)		3700,0	7800,0
Temperatura da água residual (°C)		18	
Idade das Lamas (dias)		32	

Quadro 9-8 Resultados do algoritmo de simulação para a situação de regime permânente na ETAR do Freixo.

1º ENSAIO				
DATA	HORA	AMOSTRA	CQO_T (mg/l)	CQO_S (mg/l)
12/12/00	15:45	1ª	98	115
12/12/00	16:15	2ª	98	110
13/12/00	10:15	3ª	66	52
13/12/00	15:35	4ª	51	92
13/12/00	16:00	5ª	59	37
14/12/00	10:30	6ª	48	30
Volume de água residual filtrada = 2,4 l				
Volume de lamas adicionadas = 2,5 ml				

Quadro 9-9 Avaliação de Y_H. Resultados do 1º ensaio.

2º ENSAIO				
DATA	HORA	AMOSTRA	CQO_T (mg/l)	CQO_S (mg/l)
19/12/00	16:30	1ª	198	172
19/12/00	19:10	2ª	174	116
20/12/00	10:00	3ª	130	100
20/12/00	15:40	4ª	107	73
Volume de água residual filtrada = 2,25 l				
Volume de lamas adicionadas = 2,5 ml				

Quadro 9-10 Avaliação de Y_H. Resultados do 2º ensaio.

3º ENSAIO				
DATA	HORA	AMOSTRA	CQO_T (mg/l)	CQO_S (mg/l)
28/12/00	13:00	1ª	200	145
28/12/00	16:00	2ª	195	134
28/12/00	18:00	3ª	193	138
29/12/00	10:15	4ª	162	116
Volume de água residual filtrada = 2,07 l				
Volume de lamas adicionadas = 2,5 ml				

Quadro 9-11 Avaliação de Y_H. Resultados do 3º ensaio.

Como se pode constatar no Quadro 9-9, os primeiros valores do ensaio nº1 são inconsistentes, dado ter-se obtido um valor para a CQO total, inferior à CQO solúvel.

Esta ocorrência julga-se ter ficado a dever-se à contaminação da água residual filtrada no Kitassato, por inadequada limpeza do aparelho e ao facto de se ter utilizado um volume de amostra muito reduzido (≈5 ml), o que agravou os efeitos da possível contaminação.

Esta situação foi posteriormente resolvida (a partir da 5ª amostra) através da recolha da amostra filtrada em provetas de 50 ml, colocadas no interior do Kitassato.

Assim, os resultados deste ensaio foram ignorados para efeito de avaliação de Y_H. A sua apresentação justifica-se apenas pelo valor da CQO solúvel no final do 3º dia que se fixou em 30 mg/l. Dado que, no final desse período de tempo podemos admitir (e é confirmado pelos resultados do algoritmo de simulação dos ensaios *batch*) que a CQO solúvel é constituída apenas pela fracção inerte (S_I), este resultado veio confirmar o valor de S_I = 35 mgCQO/l obtido no ensaio de avaliação deste componente.

No 3º ensaio ocorreu outra incongruência ao obter-se uma CQO solúvel para a 3ª amostra superior à verificada na 2ª amostra. Apesar de a avaliação da CQO ter sido repetida, a incongruência manteve-se.

Não obstante os cuidados havidos no processo de amostragem, esta situação resultou possivelmente de uma falha na fase de recolha da amostra que provocou a sua contaminação com matéria orgânica adicional.

Assim, esse valor foi corrigido admitindo uma variação linear da CQO entre os valores observados na 2ª e 4ª amostras, fixando-se desse modo em 130 mg/l a CQO solúvel da 3ª amostra.

Aplicando a equação (9-23) aos resultados experimentais dos 2º e 3º ensaios, obtêm-se as estimativas de Y_H indicadas no Quadro 9-12 e Quadro 9-13[1].

Assim, podemos tomar para estimativa final de Y_H a média dos valores experimentais obtidos:

$$Y_H = 0.54 \text{ mg CQO biomassa/mg CQO}$$

[1] Os resultados das 3ª e 4ª amostras do 2º ensaio e da 4ª amostra do 3º ensaio não foram utilizados na avaliação de Y_H em virtude da CQO das células dessas amostras indicar que nessa fase do ensaio já tinha ocorrido um decaimento significativo de biomassa e/ou uma parte significativa da energia disponibilizada pelo substrato não estava a ser utilizada no metabolismo de crescimento.

Este valor é praticamente coincidente com o valor típico referido por Gujer *et al.* (1999) onde se tem:

$$Y_H = Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2} = 0.85 * 0.63 = 0.536$$

2º ENSAIO						
AMOSTRA	CQO_T mg/l	CQO_S mg/l	CQO das células mg/l	ΔCQO das células mg/l	ΔCQO_S mg/l	Y_H
1ª	198	172	26			
				32	56	0.57
2ª	174	116	58			

Quadro 9-12 Avaliação de Y_H de acordo com os resultados do 2º ensaio.

3º ENSAIO						
AMOSTRA	CQO_T mg/l	CQO_S mg/l	CQO das células mg/l	ΔCQO das células mg/l	ΔCQO_S mg/l	Y_H
1ª	200	145	55			
				6	11	0.54
2ª	195	134	61			
				2	4	0.5
3ª	193	130	63			

Quadro 9-13 Avaliação de YH de acordo com os resultados do 3º ensaio.

Durante a realização destes ensaio foi possível apurar que esta metodologia exige um grande rigor no método de avaliação da CQO. De facto, o valor de S_S nas águas residuais domésticas é normalmente reduzido, não ultrapassando no efluente primário da ETAR do Freixo, valores médios da ordem de 140 mg/l. Durante o processo de degradação da matéria orgânica, uma fracção dessa CQO igual a Y_H é convertida em biomassa pelo que a CQO total medida ao longo do ensaio tende a ter uma variação global, em média, da ordem de $(1-Y_H)\cdot S_S \simeq 55 mg/l$. Esta variação é relativamente pequena pelo que exige bastante rigor no método de avaliação da CQO bem como no processo de amostragem, evitando qualquer tipo de contaminação da amostra durante os procedimentos de recolha e filtração.

Outro aspecto importante é o da homogeneização das amostras utilizadas para a avaliação da CQO total. Dado que o volume de amostra utilizado na avaliação da CQO é de apenas 2 ml, é muito importante que na recolha dessa

amostra se garanta o máximo de homogeneidade possível de modo a torná-la representativa da composição do licor misto existente no reactor. Uma colheita não homogénea, que forneça um aumento ainda que ligeiro da fase particulada em relação à fase solúvel, pode alterar significativamente o valor da CQO total da amostra.

9.3.2.1 ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DE μ_H

Para a determinação experimental de μ_H foram efectuados 2 ensaios de respirometria com as condições indicadas no Quadro 9-14.

A quantidade de biomassa a adicionar nos ensaios foi determinada por tentativas tendo-se concluído que um valor de 0.01 litros conduzia aos melhores resultados.

Os respirogramas obtidos apresentam-se na Figura 9–23 e Figura 9–24 sendo perfeitamente visíveis no 1° ensaio (e menos nítido no 2° ensaio) a fase de crescimento exponencial da biomassa provocado pelo consumo do S_S abundante na água residual e o instante em que a concentração desse componente se reduz a níveis que limitam o crescimento da biomassa, passando essa concentração a ser determinada pela taxa de hidrólise do X_S presente na água residual.

ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE μ_H		
1° Ensaio	Volume de lamas (l)	0,01
	Volume de água residual (l)	3,0
	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	189,0
	Temperatura média do ensaio (°C)	20,0
	Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)	20,0
2° Ensaio	Volume de lamas (l)	0,01
	Volume de água residual (l)	3,0
	CQO total (mg/l)	493,0
	CQO solúvel (mg/l)	139,0
	Temperatura média do ensaio (°C)	20,0
	Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)	20,0

Quadro 9-14 Condições verificadas nos ensaios de respirometria para a determinação do parâmetro μ_H.

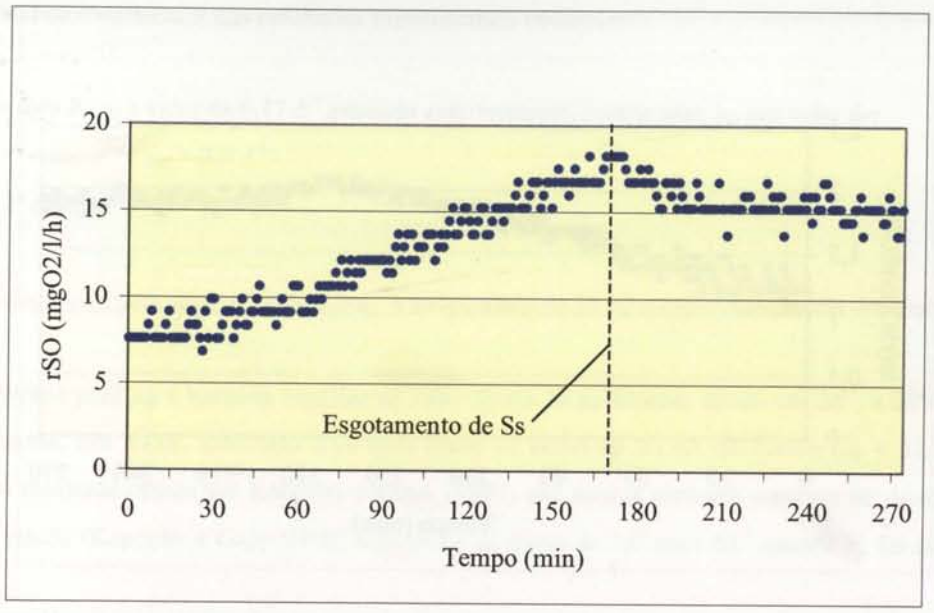


Figura 9–23 Respirograma do 1º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.

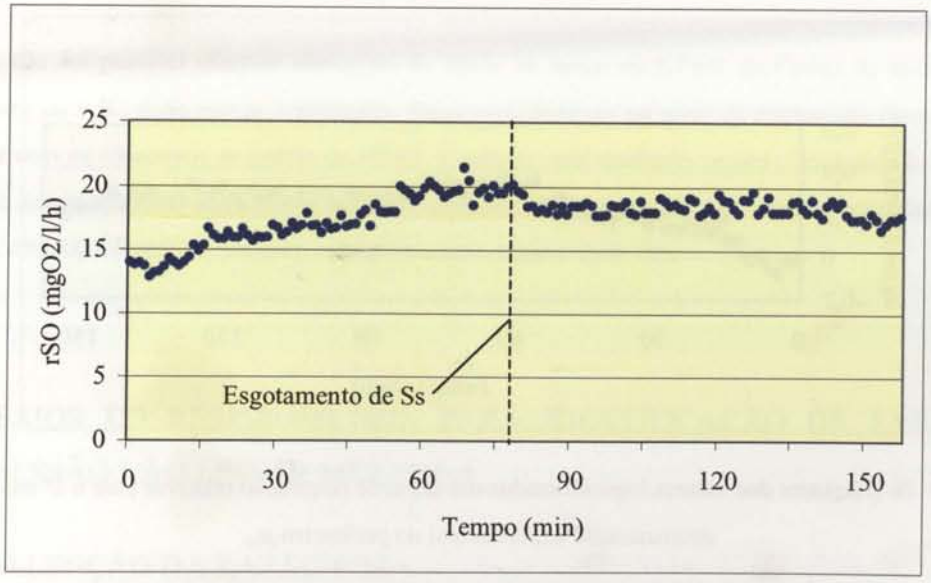


Figura 9–24 Respirograma do 2º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.

Na Figura 9–25 e Figura 9–26 representam-se os valores logaritmizados das taxas de respiração relativas observadas nos 2 ensaios.

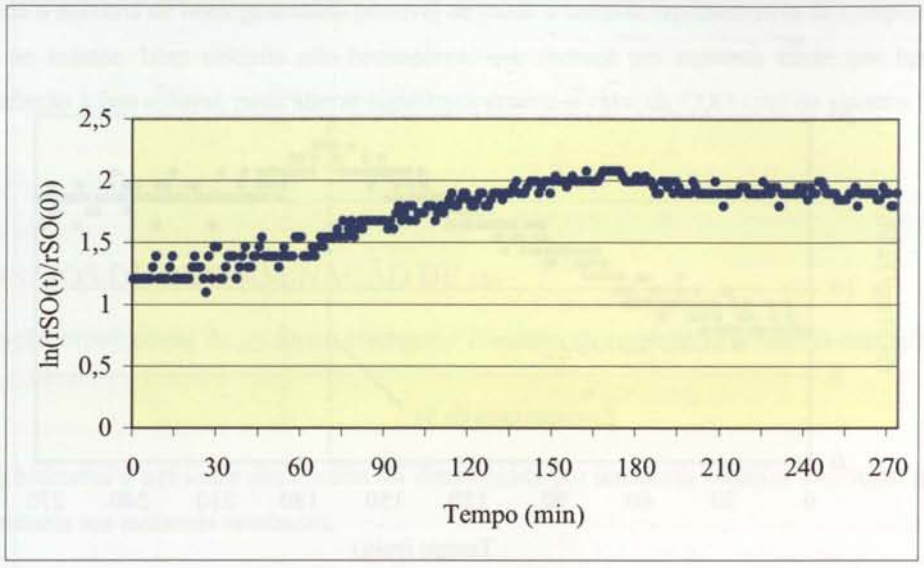


Figura 9–25 Diagrama dos valores logaritmizados das taxas de respiração relativas para o 1° ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.

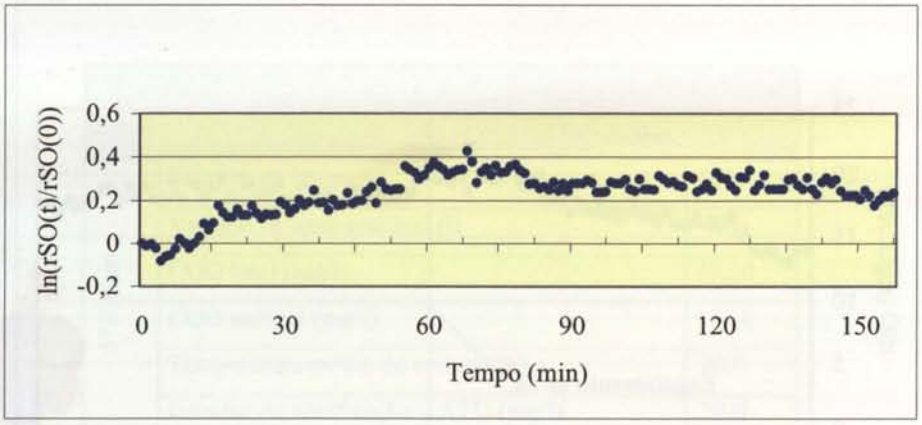


Figura 9–26 Diagrama dos valores logaritmizados das taxas de respiração relativas para o 2° ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.

Pode igualmente observar-se um desenvolvimento linear dos diagramas, na fase de crescimento exponencial da biomassa, conforme previsto pela equação (9-29).

Assim e de acordo com essa equação, o coeficiente angular da recta de regressão das taxas relativas logaritmizadas na fase de crescimento exponencial da biomassa permitiu obter os seguintes valores para a relação $(\mu_H - b_{H,O2})$:

- 1° ensaio: $(\mu_H - b_{H,O2}) = 9.17\ d^{-1}$
- 2° ensaio: $(\mu_H - b_{H,O2}) = 9.24\ d^{-1}$

denotando uma boa consistência dos resultados experimentais obtidos.

Considerando para $b_{H,O2}$ o valor de 0.17 d^{-1} avaliado anteriormente, resulta para μ_H um valor de:

- 1º ensaio: $\mu_H = 9.0\ d^{-1}$
- 2º ensaio: $\mu_H = 9.07\ d^{-1}$

Deste modo adoptou-se para μ_H o valor de 9.0 d^{-1} à temperatura de 20 °C (temperatura média dos ensaios).

O valor encontrado para μ_H é bastante superior ao valor típico do parâmetro, fixado em $2d^{-1}$, a 20°C (Gujer *et al.* 1999). No entanto, este valor, associado à elevada idade de lamas na ETAR do Freixo (*IL* = 32 dias), vem de encontro a um resultado obtido por Kappeler e Gujer (1992) que aponta para um aumento de μ_H com a idade de lamas. Nesse estudo (Kappeler e Gujer 1992) o valor de μ_H passa de $2d^{-1}$ para $6d^{-1}$ quando *IL* foi aumentada de 2 para 10 dias.

O resultado agora obtido corresponde a uma avaliação de μ_H para uma idade de lamas bastante elevada, pouco usual nos sistemas de remoção biológica do azoto e, conjugado com os resultados obtidos por Kappeler e Gujer (1992), é fortemente indicativo de um crescimento de μ_H com *IL*.

Infelizmente, não foi possível efectuar alterações na idade de lamas da ETAR do Freixo de modo a analisar a correlação entre μ_H e *IL*, dado que as implicações desse procedimento ao nível da exploração foram consideradas incompatíveis com os objectivos de gestão da ETAR. Contudo, este resultado sugere a necessidade de se proceder a investigação adicional neste domínio de forma a esclarecer a existência de uma possível correlação entre estes parâmetros e, em caso afirmativo, permitir estabelecer uma relação entre eles.

9.3.3 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA PARA IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS POR REGRESSÃO NÃO LINEAR MÚLTIPLA

9.3.3.1 SELECÇÃO DA RAZÃO F/M

Um aspecto importante nos ensaios de respirometria é a selecção da razão F/M pois ela determina o valor das taxas de respiração observadas e a duração do período de consumo do substrato rapidamente biodegradável i.e. a forma do respirograma.

A utilização de uma quantidade de biomassa excessiva conduz a ensaios com elevadas taxas de respiração e uma duração muito curta da fase de consumo de S_S (Figura 9–27), não permitindo a avaliação de um número de taxas de respiração razoável e uma caracterização adequada da forma do respirograma na fase de respiração máxima.

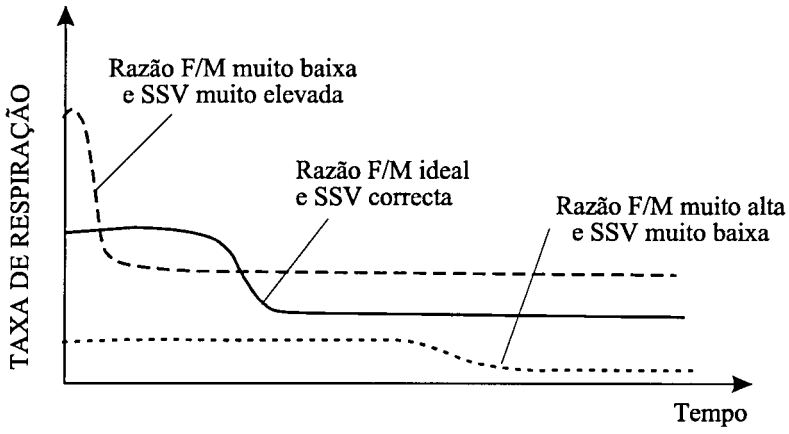


Figura 9–27 Formas do respirograma em função da relação F/M.

Pelo contrário, a escolha de uma quantidade de biomassa reduzida conduz a ensaios com taxas de respiração muito baixas e uma duração muito longa da fase de consumo de S_S, dificultando a percepção do momento em que ocorre a depleção de S_S e, consequentemente, dificulta a avaliação da concentração deste componente.

Assim, para proporcionar um rigor suficiente nestes ensaios é necessário utilizar uma relação F/M que garanta um respirograma com uma configuração intermédia das anteriores, com uma duração e taxas de respiração suficientemente elevadas para permitir uma boa caracterização da fase de respiração máxima e identificação do momento correspondente à depleção de S_S.

Para definir a relação F/M a adoptar nos ensaios, efectuaram-se testes com diferentes valores desta relação, variando em torno de um valor base definido a partir do procedimento descrito por Ekama *et al.* (1986). Ainda que este procedimento se destine mais a proporcionar respirogramas com duração e forma adequados à avaliação de S_S e não propriamente para a identificação de parâmetros, pode considerar-se extensível a esta última situação até porque a informação contida nos respirogramas foi igualmente utilizada na avaliação de S_S, de acordo com o referido em 9.1.2.

De acordo com esses autores, uma primeira aproximação ao valor ideal da relação F/M pode ser obtido pela expressão:

$$\frac{F}{M} = (1.0 \; a \; 1.5) \cdot f_{aSSV} \text{ (mgCQO/mgSSV)} \qquad (9\text{-}42)$$

onde f_{aSSV} representa a fracção activa das lamas utilizadas no ensaio, a qual pode ser estimada de forma aproximada pela relação:

$$f_{aSSV} = 1.57(IL)^{-0.43} \quad (9\text{-}43)$$

onde *IL* representa a idade das lamas.

Na ETAR do Freixo a idade média das lamas é de 32 dias, pelo que a fracção activa da biomassa será aproximadamente $f_{aSSV} \approx 0.35$ mgCQO/mgVSS. Este valor está relativamente de acordo com os resultados preliminares do algoritmo de simulação que fornece um valor para os ensaios associados à biomassa heterotrófica de (ver Quadro 9-8):

$$f_{aSSV} = \frac{(1074+120)}{2934} = 0.40 \text{ mgCQO/mgSSV}$$

Assim, adoptou-se um valor médio f_{aSSV} =0.375 mgCQO/mgVSS ao qual corresponde um intervalo de variação para a razão F/M de 0.38 a 0.56 mg CQO/mgSSV.

Outro factor importante nos ensaios de respirometria é o valor da taxa máxima de respiração. De um modo geral um valor adequado para a taxa máxima de respiração no ensaio situa-se entre 30 a 40 mg O_2/l/h.

Segundo Ekama *et al.* (1986), para garantir esse nível de respiração, a concentração de SSV a utilizar no ensaio pode ser estimada por:

$$SSV = \frac{(300 \; a \; 400)}{f_{aSSV}} \text{ (mgSSV/l)} \quad (9\text{-}44)$$

o que, para a situação média verificada na ETAR do Freixo, conduz a uma faixa de concentrações da ordem de:

$$SSV = \frac{(300 \; a \; 400)}{0.375} \simeq 800 \; a \; 1070 \text{ mgSSV/l}$$

No controle analítico de rotina da ETAR do Freixo está incluída a avaliação dos SST no reactor biológico, cujo valor médio é de 3600 mg/l. Periodicamente é efectuado o controle da fracção volátil dos SST, variando esse valor entre 83% e 90%. Assim, em termos médios, os SSV das lamas utilizadas nos ensaios rondam os 3130 mgSSV/l.

Fixando nos ensaios de respirometria um volume *batch* total de 3 litros, a obtenção de uma concentração de SSV da ordem dos 800 a 1070 mg/l implica a adição de um volume de lamas da ordem de 0.75 a 1.0 litros

(considerando nula a concentração de SSV na água residual adicionada no ensaio). Isto corresponde a uma relação volumétrica da ordem de 1:3 a 1:2 (lamas:água residual)[2].

Com base nestes critérios orientadores realizaram-se 3 ensaios de respirometria para definir a relação F/M ideal a utilizar. Dessa análise concluiu-se que os melhores respirogramas i.e., respirogramas com duração e taxa de respiração suficientemente elevadas para permitir uma boa caracterização das fases de respiração máxima e de depleção de S_S, eram obtidos para relações volumétricas de lama e água residual de 1:2 (Lamas: água residual).

De modo a garantir que nos ensaios de respirometria se verificassem condições o mais próximas possível das verificadas no reactor biológico da ETAR, a água residual adicionada correspondia a efluente primário da estação (amostras compostas de 24 horas) e as lamas adicionadas eram retiradas directamente do reactor biológico antes da realização dos ensaios.

Em termos médios, a CQO total do efluente primário, no período de realização dos ensaios, foi de 350 mg/l. Assim, a relação F/M média verificada foi de:

$$\frac{F}{M} = \frac{2 \cdot 350}{1 \cdot 3130} \simeq 0.22 \text{ mgCQO/mgSSV}$$

9.3.3.2 ENSAIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS À BIOMASSA HETEROTRÓFICA EM AMBIENTE AERÓBIO

Para a caracterização dos parâmetros estequiométricos e cinéticos associados à biomassa heterotrófica foram realizados 12 ensaios de respirometria.

No Quadro 9-15 e Figura 9–28 indicam-se as condições em que decorreu o primeiro dos 12 ensaios e o respectivo respirograma. As condições em que decorreram os restantes ensaios e os respectivos respirogramas apresentam-se no anexo 1.

Conforme referido no Capítulo 8, para a utilização do algoritmo de identificação é necessários fornecer um conjunto de informações que engloba, entre outros componentes, as condições iniciais no sistema e os valores para os parâmetros não objecto de identificação.

---

[2] Esta condição pode, no entanto, ser incompatível com a manutenção da razão F/M nos limites referidos anteriormente, em particular quando a CQO da água residual adicionada é reduzida.

Os parâmetros não identificáveis nos ensaios de respirometria associados à biomassa heterotrófica são o grupo de parâmetros associados à biomassa autotrófica e o grupo de parâmetros relativos aos processos em ambiente anóxico.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_1		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	167,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	28,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
Temperatura média do ensaio (°C)		21,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 9-15 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_1.

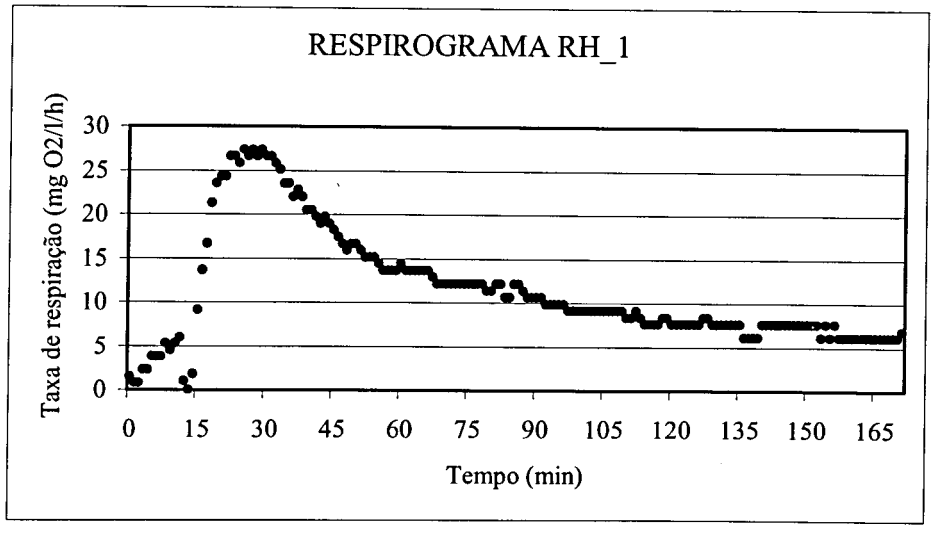


Figura 9–28 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_1.

Os valores destes 2 grupos de parâmetros não influenciam os resultados do algoritmo de identificação dado que os processos onde eles interferem estão inibidos através da adição de inibidor de nitrificação (autótrofos) e pela elevada concentração de oxigénio no reactor batch (processos anóxicos).

Os parâmetros não identificáveis nos ensaios de respirometria associados à biomassa heterotrófica são o grupo de parâmetros associados à biomassa autotrófica e o grupo de parâmetros relativos aos processos em ambiente anóxico.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_1		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	167,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	28,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
Temperatura média do ensaio (°C)		21,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 9-15 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_1.

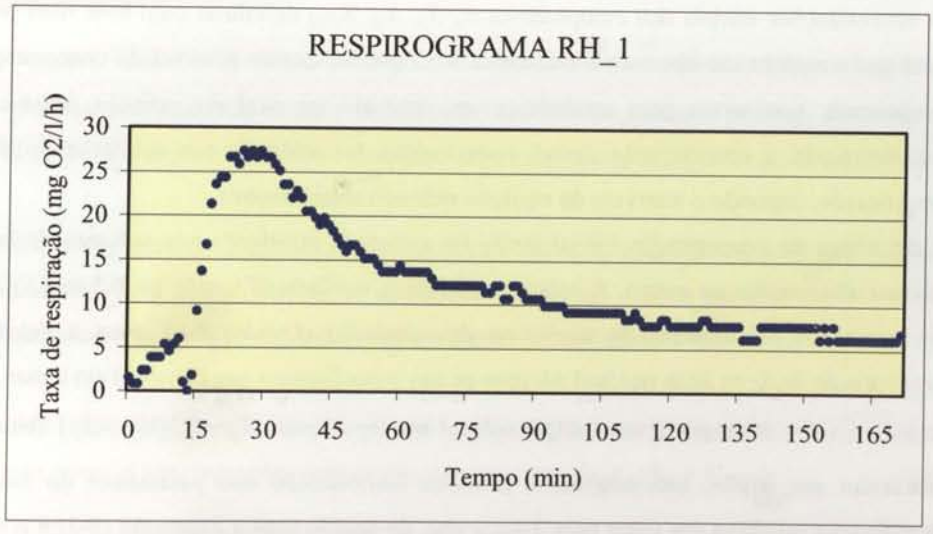


Figura 9–28 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_1.

Os valores destes 2 grupos de parâmetros não influenciam os resultados do algoritmo de identificação dado que os processos onde eles interferem estão inibidos através da adição de inibidor de nitrificação (autótrofos) e pela elevada concentração de oxigénio no reactor batch (processos anóxicos).

Assim, adoptou-se para estes grupos de parâmetros os valores típicos indicados por Gujer *et al.* (1999).

Relativamente à definição das condições iniciais adoptou-se a seguinte metodologia:

- A concentração de S_I foi considerada fixa e igual a 35 mgCQO/l de acordo com os resultados experimentais referidos em 9.3.1.
- A concentração de S_{NH} e S_{NO} foi estabelecida atendendo aos volumes e concentrações desses componentes nas lamas e água residual adicionadas no ensaio. A concentração desses componentes na água residual foi obtida através de análises físico-químicas ao afluente à estação. A concentração nas lamas foi estimada com base nos valores fornecidos pelo algoritmo de simulação e referidos anteriormente (Quadro 9-8).
- A alcalinidade inicial fixou-se em 5 Mole/l que corresponde a uma situação típica de elevada alcalinidade. A adopção desse valor é justificada pelos resultados do controle analítico da ETAR que forneceram um valor médio de pH da ordem de 7.2, à saída do reactor biológico, indiciando uma alcalinidade elevada no sistema.
- A concentração dos componentes S_{N2} e X_{SST} é irrelevante dado que estes componentes não interferem na cinética dos processos biológicos nem no valor da variável observada (r_{SO}). O seu valor foi fixado com base nos resultados preliminares fornecidos pelo algoritmo de simulação (Quadro 9-8).
- A concentração de X_A é considerada nula dado que nestes ensaios há adição de inibidor de nitrificação.
- As concentrações iniciais dos componentes S_S, X_S, X_H, X_{STO} definiu-se com base num procedimento geral que consistiu em obter uma estimativa tão rigorosa quanto possível da concentração de cada componente, que serviu para estabelecer um intervalo razoável de variação desse componente. Posteriormente, a concentração desses componentes foi estimada por aplicação do algoritmo de identificação, impondo o intervalo de variação definido anteriormente.

  A estimativa da concentração inicial de S_S foi calculada atendendo aos volumes de lamas e água residual adicionados no ensaio. A concentração de S_S nas lamas fixou-se em 0.5 mgCQO/l com base nos resultados preliminares do algoritmo de simulação (Quadro 9-8). Para a determinação da concentração de S_S na água residual adoptou-se um procedimento que consistiu em tomar inicialmente para S_S o valor correspondente à CQO solúvel biodegradável: $S_S = (CQO_S - S_I)$ (equação (9-2)).

  Este valor era, então, utilizado numa primeira identificação dos parâmetros do modelo. Dessa identificação resultava um valor para $Y_{STO,O2}$ que, de acordo com a expressão (9-3) e o respirograma experimental obtido, permitiam estimar a concentração de S_S no início do ensaio.

  Este valor era, então, comparado com a estimativa inicial utilizada no processo de identificação de parâmetros, permitindo confirmar esse valor ou determinar a sua correcção.

  Este procedimento, além de possibilitar a obtenção de uma estimativa bastante rigorosa da concentração de S_S na água residual adicionada no ensaio, teve também por finalidade investigar a aplicabilidade da hipótese formulada no ASM3 de que a CQO solúvel (CQO do filtrado em membranas de 0.45 μm) é aproximadamente igual à soma de S_I e S_S.

De facto, nos diversos ensaios realizados, foi possível verificar que o valor de S_S estimado por respirometria era muito próximo do estimado através da equação (9-2). No anexo 1 apresentam-se os valores da concentração inicial de S_S, estimado pelos 2 métodos anteriores, em cada um dos ensaios realizados. Verificou-se assim que na grande maioria dos ensaios (18 dos 21 ensaios realizados), a estimativa de S_S obtida pela equação (9-2) era consistente com o valor obtido por respirometria (nos restantes 3 ensaios, os desvios entre os 2 valores, apesar de mais significativos, não foram todavia muito elevados).

A estimativa de X_S obteve-se por subtracção das fracções S_I, S_S, e X_I à CQO total da água residual. O valor de X_I foi estimado por calibração dos SSV observados no reactor biológico. Para a situação de regime permanente e as condições médias de caudal e carga orgânica afluentes ao reactor biológico da ETAR, obteve-se uma estimativa para X_I de 55 mgCQO/l. Assim, para cada ensaio, a estimativa de X_S foi obtida de acordo com a expressão (9-8).

As estimativas de X_H e X_{STO} foram fixadas com base nos resultados preliminares do algoritmo de simulação referidos anteriormente (Quadro 9-8).

Os parâmetros associados à biomassa heterotrófica identificáveis em ensaios batch aeróbios são: $Y_{STO,O2}$, $Y_{H,O2}$, K_H, K_X, k_{STO}, K_{O2}, K_S, K_{STO}, μ_H, $b_{H,O2}$, $b_{STO,O2}$. Deste grupo e de acordo com o exposto em 9.1.1 foram excluídos do processo de identificação os parâmetros: $b_{H,O2}$, $b_{STO,O2}$ e K_{O2}.

Para o parâmetro μ_H e dada a natureza aproximada do método de determinação experimental, optou-se por utilizar a estimativa obtida experimentalmente para definir um intervalo de variação para μ_H de modo a enquadrar o algoritmo de identificação dentro dos valores esperados para esse parâmetro, que foram fixados em [7 d^{-1} a 11 d^{-1}].

Aplicando, então, o algoritmo de identificação de parâmetros aos respirogramas obtidos e ignorando os primeiros minutos do ensaio relativos à fase de regime transitório, de acordo com o exposto em 9.2.4, obtiveram-se os resultados indicados no Quadro 9-16 a Quadro 9-27 e Figura 9–29 a Figura 9–40.

Nos quadros são indicadas as estimativas obtidas para o conjunto de parâmetros associados à biomassa heterotrófica bem como as concentrações iniciais dos componentes S_S, X_S, X_H e X_{STO}.

Nas figuras representa-se graficamente o ajustamento entre a resposta do modelo (linha a cheio) e a resposta observada.

ENSAIO RH_1				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,85	0,02	0,02
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,02	0,03
k_H	d^{-1}	1,04	0,48	0,46
K_X	gCQO/gCQO	0,15	0,28	1,89
k_{STO}	d^{-1}	13,9	0,89	0,06
K_S	gCQO/m3	14,9	0,97	0,07
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,27	0,08	0,29
μ_H	d^{-1}	8,7	1,00	0,11
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	50	-	-
X_S	gCQO/m3	109	-	-
X_H	gCQO/m3	300	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	20	-	-

Quadro 9-16 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 1° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

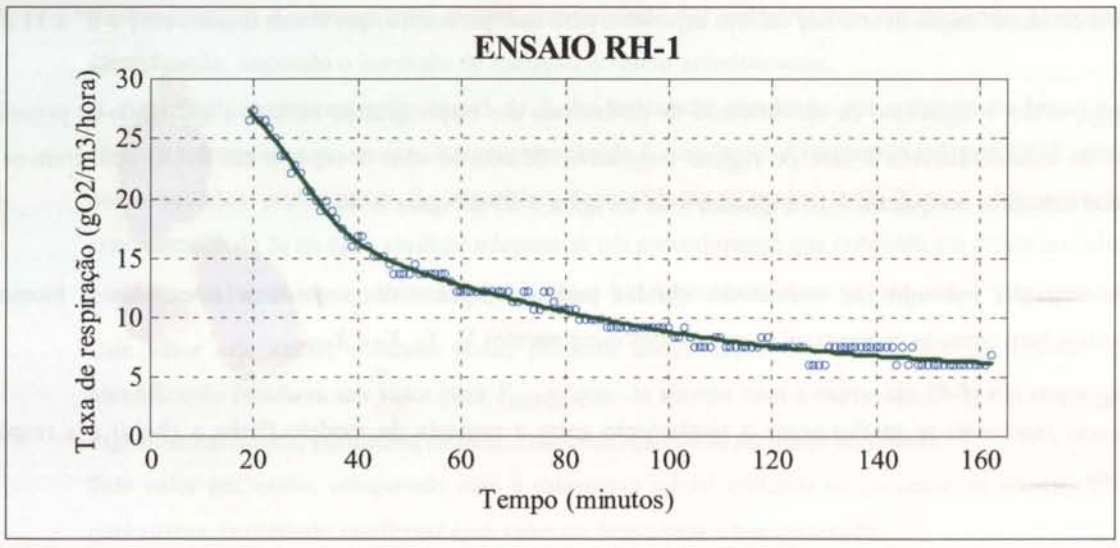


Figura 9–29 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº1 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_2				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,89	0,03	0,03
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,01	0,02
k_H	d^{-1}	1,00	1,48	1,48
K_X	gCQO/gCQO	0,34	0,89	2,67
k_{STO}	d^{-1}	13,0	1,99	0,15
K_S	gCQO/m3	19,9	1,42	0,07
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,52	0,13	0,25
μ_H	d^{-1}	11,0	1,62	0,15
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	50	-	-
X_S	gCQO/m3	80	-	-
X_H	gCQO/m3	320	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	20	-	-

Quadro 9-17 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 2º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

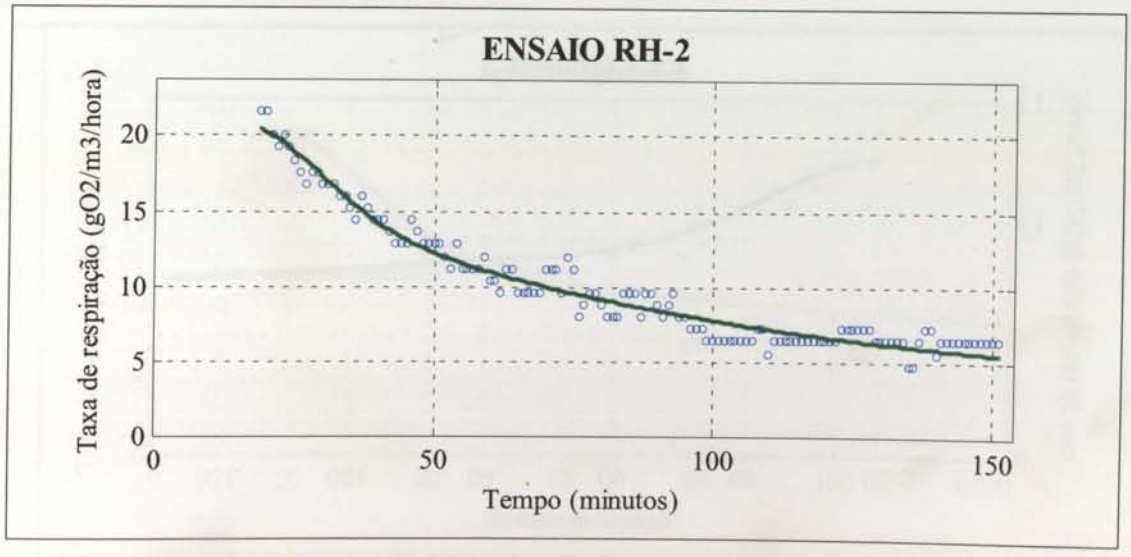


Figura 9–30 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº2 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_3				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,90	0,07	0,07
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,20	0,27
k_H	d^{-1}	2,75	0,96	0,35
K_X	gCQO/gCQO	0,11	0,51	4,74
k_{STO}	d^{-1}	13,0	0,91	0,07
K_S	gCQO/m3	14,6	0,99	0,07
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,87	0,65	0,74
μ_H	d^{-1}	9,8	0,97	0,10
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	45	-	-
X_S	gCQO/m3	52	-	-
X_H	gCQO/m3	250	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	0	-	-

Quadro 9-18 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 3º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

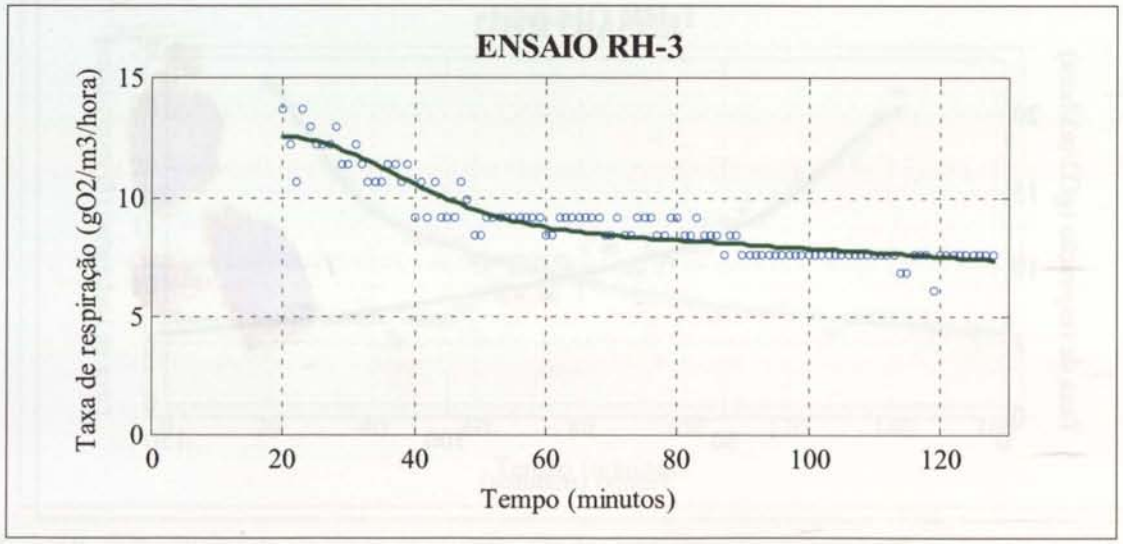


Figura 9–31 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº3 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_4				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,87	0,02	0,02
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,04	0,06
k_H	d^{-1}	1,00	1,56	1,56
K_X	gCQO/gCQO	0,08	0,51	6,86
k_{STO}	d^{-1}	13,0	1,04	0,08
K_S	gCQO/m3	17,7	2,13	0,12
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,90	0,24	0,26
μ_H	d^{-1}	11,0	2,06	0,19
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	57	-	-
X_S	gCQO/m3	88	-	-
X_H	gCQO/m3	322	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	24	-	-

Quadro 9-19 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 4º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

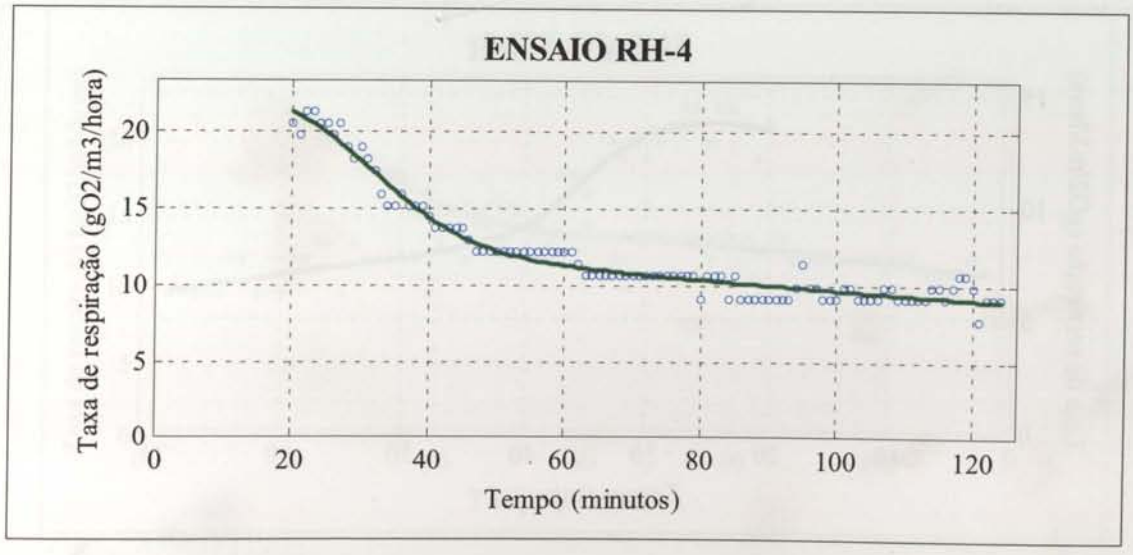


Figura 9–32 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº4 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_5				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,90	0,03	0,03
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,03	0,04
k_H	d^{-1}	2,64	2,31	0,88
K_X	gCQO/gCQO	3,00	2,58	0,86
k_{STO}	d^{-1}	8,0	1,18	0,15
K_S	gCQO/m3	3,2	2,89	0,90
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,36	0,23	0,64
μ_H	d^{-1}	9,3	2,52	0,27
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	39	-	-
X_S	gCQO/m3	78	-	-
X_H	gCQO/m3	254	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	0	-	-

Quadro 9-20 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 5º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

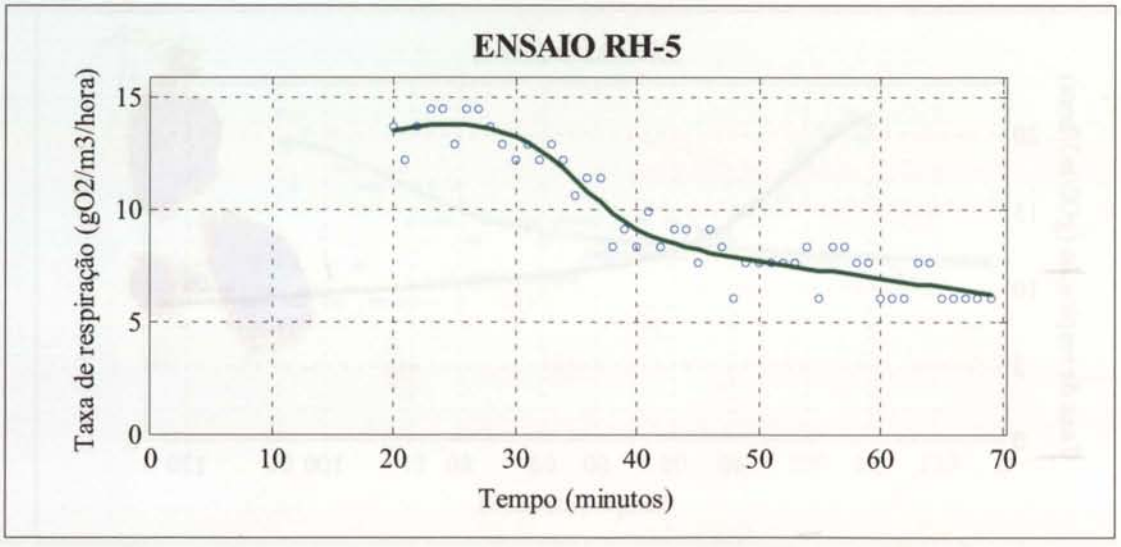


Figura 9–33 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº5 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_6				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,83	0,04	0,05
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,14	0,19
k_H	d^{-1}	1,85	0,40	0,22
K_X	gCQO/gCQO	0,03	0,01	0,49
k_{STO}	d^{-1}	5,3	1,14	0,22
K_S	gCQO/m3	9,3	8,27	0,89
K_{STO}	gCQO/gCQO	2,1	2,86	1,40
μ_H	d^{-1}	8,1	6,49	0,80
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	35	-	-
X_S	gCQO/m3	64	-	-
X_H	gCQO/m3	644	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	51	-	-

Quadro 9-21 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 6º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

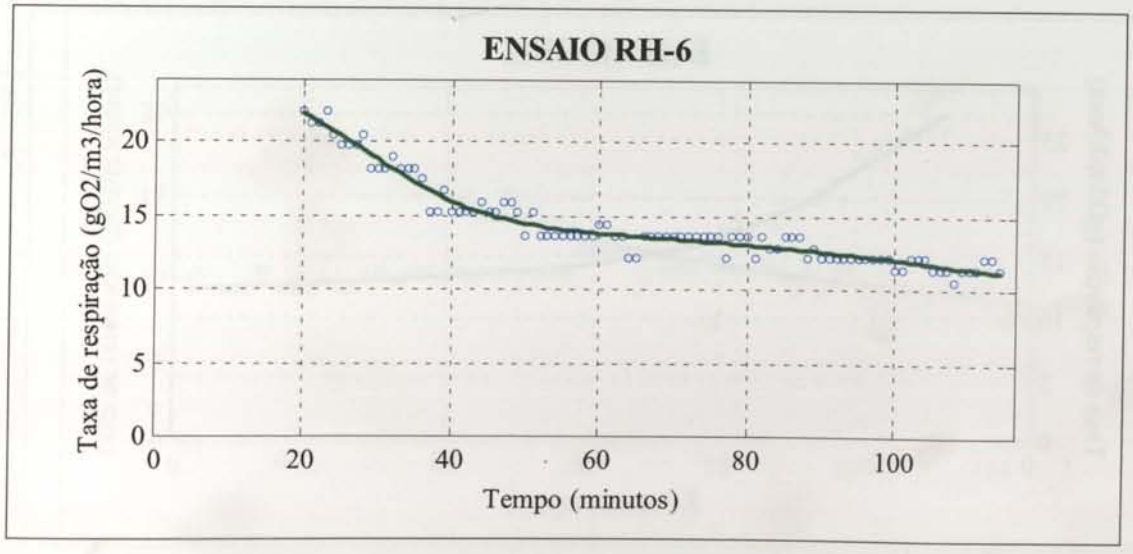


Figura 9–34 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº6 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_7				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,71	0,10	0,14
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,23	0,31
k_H	d^{-1}	0,96	0,43	0,45
K_X	gCQO/gCQO	0,05	0,15	3,08
k_{STO}	d^{-1}	5,9	0,82	0,14
K_S	gCQO/m3	20,0	0,94	0,05
K_{STO}	gCQO/gCQO	1,10	0,83	0,76
μ_H	d^{-1}	10,3	1,33	0,13
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	27	-	-
X_S	gCQO/m3	71	-	-
X_H	gCQO/m3	538	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	54	-	-

Quadro 9-22 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 7º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

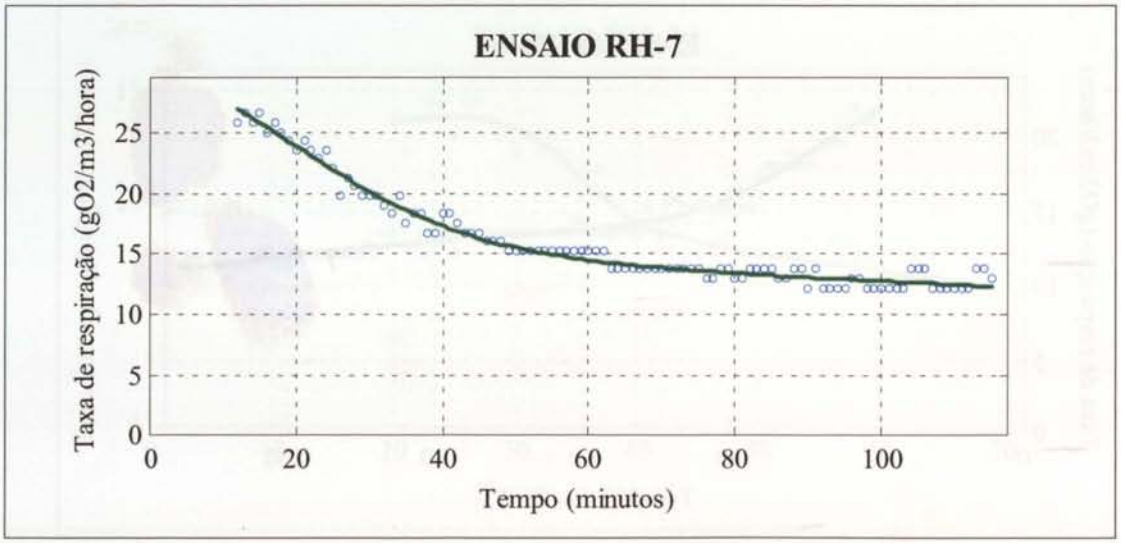


Figura 9–35 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº7 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_8				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,89	0,03	0,04
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,04	0,06
k_H	d^{-1}	1,00	1,07	1,07
K_X	gCQO/gCQO	0,01	0,27	26,6
k_{STO}	d^{-1}	11,7	1,18	0,10
K_S	gCQO/m3	20,0	1,18	0,06
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,53	0,23	0,44
μ_H	d^{-1}	11,0	1,13	0,10
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	43	-	-
X_S	gCQO/m3	76	-	-
X_H	gCQO/m3	294	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	27	-	-

Quadro 9-23 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 8º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

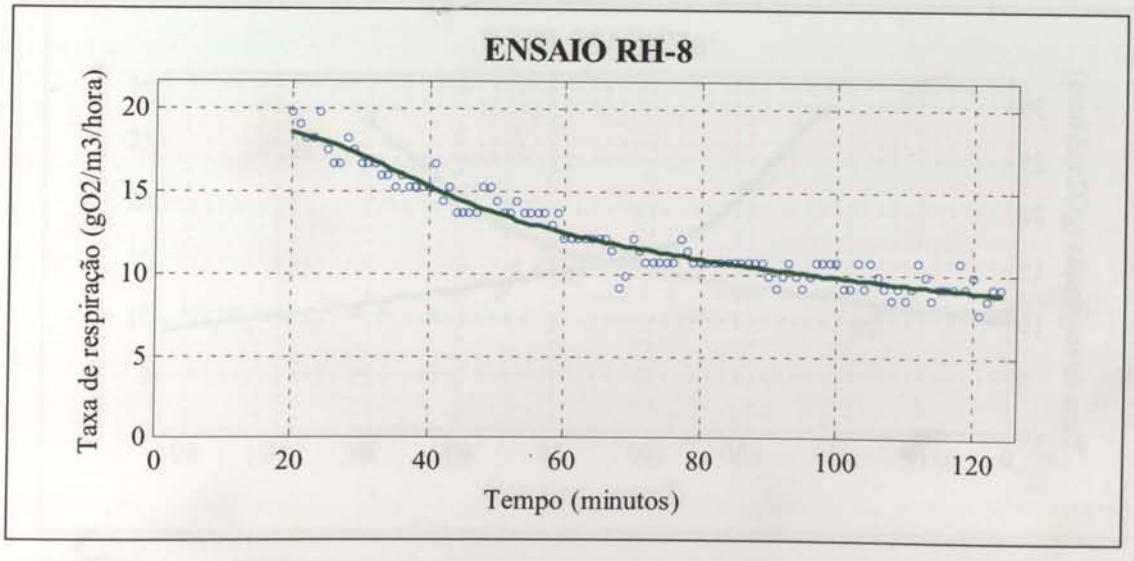


Figura 9–36 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº8 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_9				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,85	0,02	0,02
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,02	0,02
k_H	d^{-1}	1,00	1,24	1,24
K_X	gCQO/gCQO	0,14	0,51	3,63
k_{STO}	d^{-1}	13,0	0,82	0,09
K_S	gCQO/m3	10,2	0,89	0,75
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,36	0,08	0,21
μ_H	d^{-1}	11,0	1,37	0,12
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	52	-	-
X_S	gCQO/m3	82	-	-
X_H	gCQO/m3	322	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	24	-	-

Quadro 9-24 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 9º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

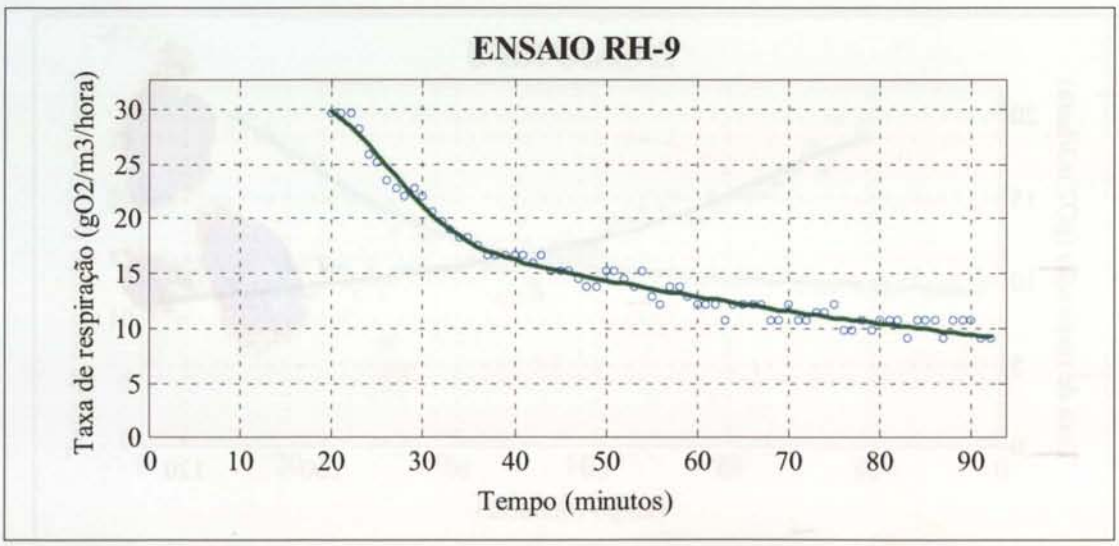


Figura 9–37 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº9 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_10				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,86	0,02	0,02
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,69	0,01	0,01
k_H	d^{-1}	1,00	2,10	2,10
K_X	gCQO/gCQO	3,83	1,95	0,51
k_{STO}	d^{-1}	13,0	1,23	0,09
K_S	gCQO/m3	13,9	1,47	0,11
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,65	0,12	0,19
μ_H	d^{-1}	11,0	1,15	0,10
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	52	-	-
X_S	gCQO/m3	67	-	-
X_H	gCQO/m3	322	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	36	-	-

Quadro 9-25 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 10º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

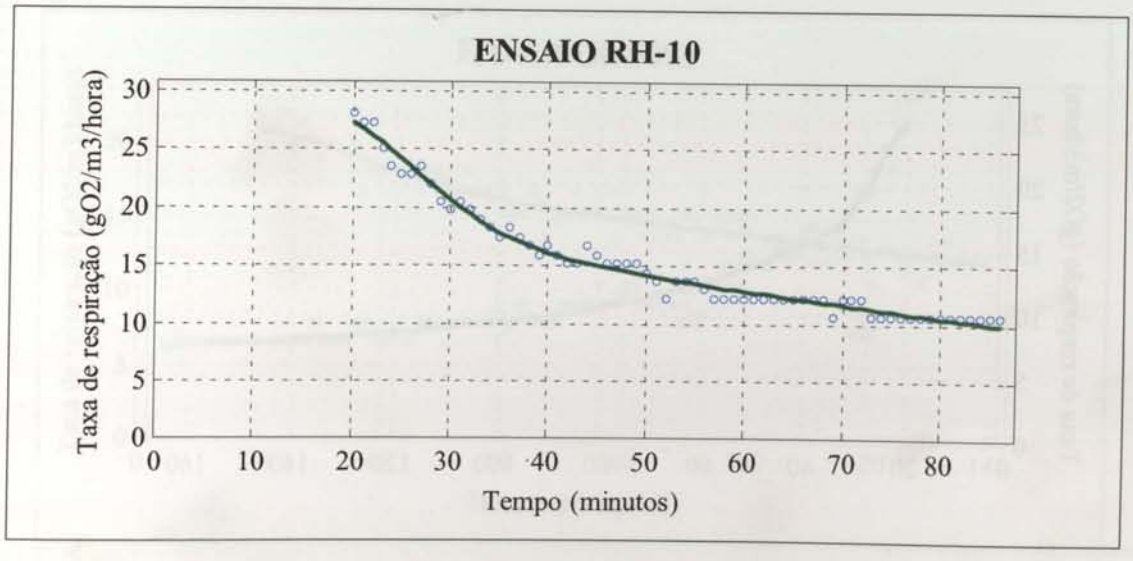


Figura 9–38 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº10 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_11				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,88	0,02	0,03
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,04	0,05
k_H	d^{-1}	1,93	0,11	0,06
K_X	gCQO/gCQO	0,06	0,05	0,82
k_{STO}	d^{-1}	13,4	0,84	0,06
K_S	gCQO/m3	6,54	0,90	0,14
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,25	0,10	0,42
μ_H	d^{-1}	11,4	0,88	0,08
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	69	-	-
X_H	gCQO/m3	285	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	0	-	-

Quadro 9-26 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 11º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

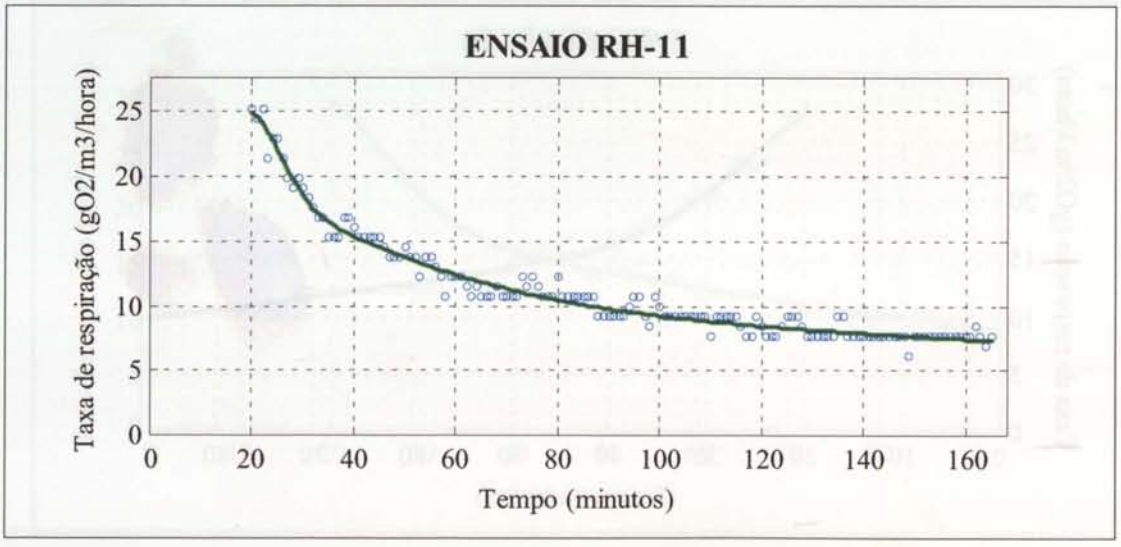


Figura 9–39 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº11 associado à biomassa heterotrófica.

ENSAIO RH_12				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
$Y_{STO,O2}$	gCQO/gCQO	0,90	0,04	0,05
$Y_{H,O2}$	gCQO/gCQO	0,75	0,05	0,07
k_H	d^{-1}	2,91	0,97	0,29
K_X	gCQO/gCQO	0,15	0,14	1,26
k_{STO}	d^{-1}	12,8	1,68	0,13
K_S	gCQO/m3	20,0	1,92	0,11
K_{STO}	gCQO/gCQO	0,25	0,18	0,91
μ_H	d^{-1}	7,0	1,90	0,27
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-

Quadro 9-27 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 12º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.

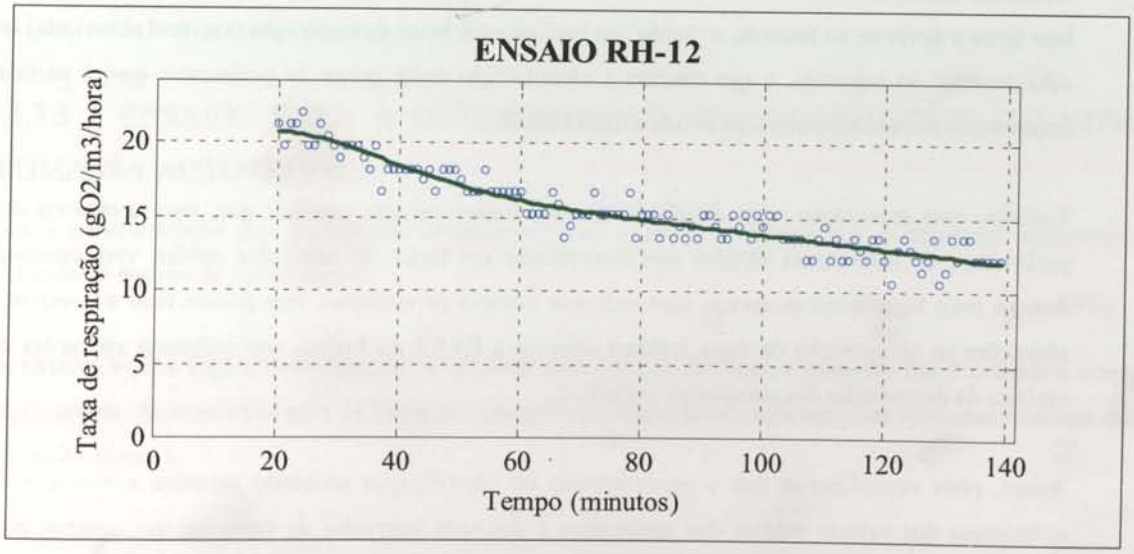


Figura 9–40 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº12 associado à biomassa heterotrófica.

Dos resultados anteriores elaborou-se uma síntese das estimativas obtidas para cada um dos parâmetros nos diversos ensaios realizados. Essa síntese apresenta-se no Quadro 9-28, onde se indica igualmente, (últimas 2 linhas), os valores médios e desvios padrão das estimativas dos parâmetros nos 12 ensaios realizados.

Dos resultados obtidos pode concluir-se:

- Os parâmetros $Y_{STO,O2}$ e $Y_{H,O2}$ apresentam estimativas bastante consistentes, com um desvio padrão muito reduzido indicando uma excelente identificabilidade destes parâmetros por aplicação da RNLM ao tipo de ensaios desenvolvido.

- As estimativas obtidas para k_{STO} e K_S apresentam igualmente valores razoavelmente consistentes exceptuando 2 ou 3 situações em que as estimativas dos parâmetros se afastam dos valores médios observados. No entanto, como se pode observar pelo valor do desvio padrão a identificabilidade destes parâmetros é boa podendo aceitar-se como fiáveis as estimativas obtidas.

- Os parâmetros k_H, K_X e K_{STO} são os que apresentam pior identificabilidade como se pode observar pela oscilação das estimativas em torno do seu valor médio e pelas estimativas dos respectivos desvios padrão (Quadro 9-28).

  A identificabilidade destes parâmetros revelou-se assim inferior à esperada com base na análise efectuada em 9.1.1 onde, apesar de este grupo se incluir no grupo de parâmetros pior identificáveis, se encontraram valores de variância e desvio padrão relativos inferiores aos obtidos com base nos resultados experimentais.

  Isso ficou a dever-se ao facto de o "ruído" na medição das taxas de respiração (variável observada) ter sido superior ao esperado, o que afectou a identificação deste grupo de parâmetros que, à partida, apresentava piores características de identificabilidade.

- Todavia, uma apreciação mais detalhada dos resultados permite concluir que, para a maioria dos parâmetros, as estimativas obtidas são consistentes em torno do seu valor médio, verificando-se desvios mais significativos apenas num reduzido número de situações, que podem ficar a dever-se a alterações na composição da água residual afluente à ETAR do Freixo, que induzisse alterações na cinética da degradação dos compostos orgânicos.

- Assim, pode considerar-se que o procedimento de identificação adoptado permitiu a obtenção de estimativas dos valores médios dos parâmetros e dos seus intervalos de variação, que contêm, com elevado grau de probabilidade, os valores reais dos parâmetros.

ENSAIOS	PARÂMETROS							
	$Y_{STO,O2}$	$Y_{H,O2}$	k_H	K_X	k_{STO}	K_S	K_{STO}	μ_H
RH_1	0,85	0,75	1,04	0,15	13,9	14,9	0,27	8,7
RH_2	0,89	0,75	1	0,34	13	19,9	0,52	11
RH_3	0,9	0,75	2,75	0,11	13	14,6	0,87	9,8
RH_4	0,87	0,75	1	0,08	13	17,7	0,9	11
RH_5	0,9	0,75	2,64	3	8	3,2	0,36	9,3
RH_6	0,83	0,75	1,85	0,03	5,3	9,3	2,1	8,1
RH_7	0,71	0,75	0,96	0,05	5,9	20	1,1	10,3
RH_8	0,89	0,75	1	0,01	11,7	20	0,53	11
RH_9	0,85	0,75	1	0,14	13	10,2	0,36	11
RH_10	0,86	0,69	1	3,83	13	13,9	0,65	11
RH_11	0,88	0,75	1,93	0,06	13,4	6,54	0,25	11,4
RH_12	0,9	0,75	2,91	0,15	12,8	20	0,25	7
MÉDIA	0,86	0,75	1,59	0,66	11,33	14,19	0,68	9,97
DESVIO PADRÃO	0,04	0,07	1,09	0,65	1,14	2,00	0,48	1,87

Quadro 9-28 Quadro síntese dos resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para os 12 ensaios de respirometria associados à biomassa heterotrófica.

9.3.3.3 ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS À BIOMASSA AUTOTRÓFICA

Para a caracterização dos parâmetros estequiométricos e cinéticos associados à biomassa autotrófica foram realizados 9 ensaios de respirometria.

No Quadro 9-29 e Figura 9–41 indicam-se as condições em que decorreu o primeiro dos 9 ensaios e o respectivo respirograma. As condições para os restantes ensaios e os respectivos respirogramas apresentam-se nos quadros e figuras do anexo 1.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_1		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	167,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	28,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
Temperatura média do ensaio (°C)		21,0
Adição de inibidor de nitrificação – ATU		0,0

Quadro 9-29 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_1.

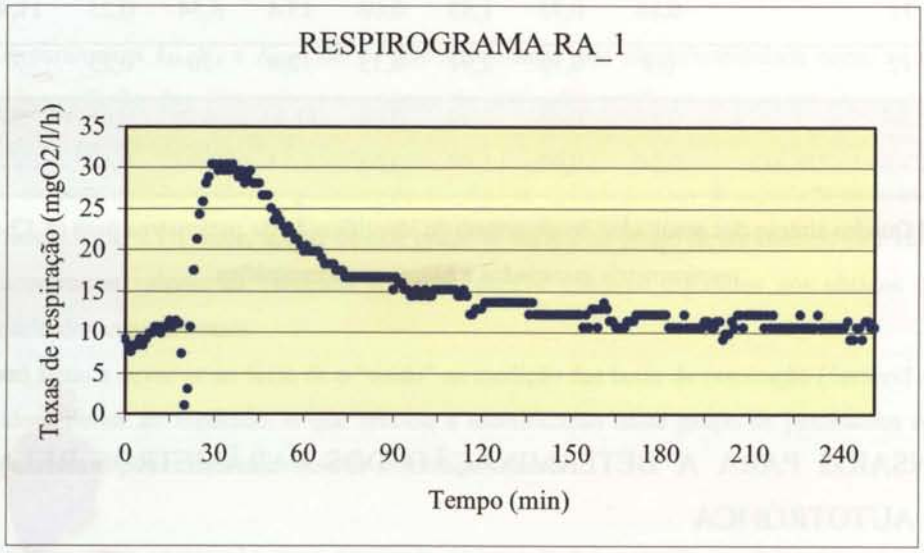


Figura 9-41 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_1.

No essencial, estes ensaios diferem dos realizados para a biomassa heterotrófica, por não ter sido adicionado inibidor de nitrificação. Complementarmente e de modo a garantir condições para a plena actividade da biomassa autotrófica, efectuou-se um controle do pH, mantendo o seu valor sempre acima de pH=7.5.

De acordo com o metodologia de calibração adoptada e conforme referido na secção 9.2.4, a identificação dos parâmetros relativos à biomassa autotrófica baseia-se no conhecimento prévio dos parâmetros relativos aos processos da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio.

O conhecimento prévio desses parâmetros permite utilizar a informação contida nos respirogramas para a caracterização exclusiva da biomassa autotrófica, aumentando assim o rigor das estimativas obtidas para os parâmetros associados a este grupo de microrganismos.

Assim, fixaram-se os valores dos parâmetros da biomassa heterotrófica nos respectivos valores médios encontrados no processo de identificação, aceitando-se para os parâmetros estimados via RNLM uma variação igual ao correspondente valor do desvio padrão.

Relativamente à definição das condições iniciais, adoptou-se um procedimento idêntico ao definido em 9.3.3.2.

Conforme justificado em 9.1.1, o conjunto de parâmetros associados à biomassa autotrófica a identificar nos ensaios de respirometria é constituído por: Y_A, μ_A, $K_{A,NH}$, $b_{A,O2}$.

Aplicando então o algoritmo de identificação de parâmetros aos respirogramas obtidos e ignorando os primeiros minutos do ensaio relativos à fase de regime transitório, de acordo com o exposto em 9.2.4, obtiveram-se os resultados indicados no Quadro 9-30 a Quadro 9-38 e Figura 9–42 a Figura 9–50.

Nos quadros são indicadas as estimativas obtidas para o conjunto de parâmetros associados à biomassa autotrófica bem como as concentrações iniciais dos componentes S_S, X_S, X_H, X_{STO}, S_{NH} e X_A.

Nas figuras representa-se o ajustamento entre a resposta do modelo (linha a cheio) e a resposta observada.

ENSAIO RA_1				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,3	0,01	0,02
μ_A	d^{-1}	0,84	0,02	0,03
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,51	0,2	0,39
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,05	0,18	3,70
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	15	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-30 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 1º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

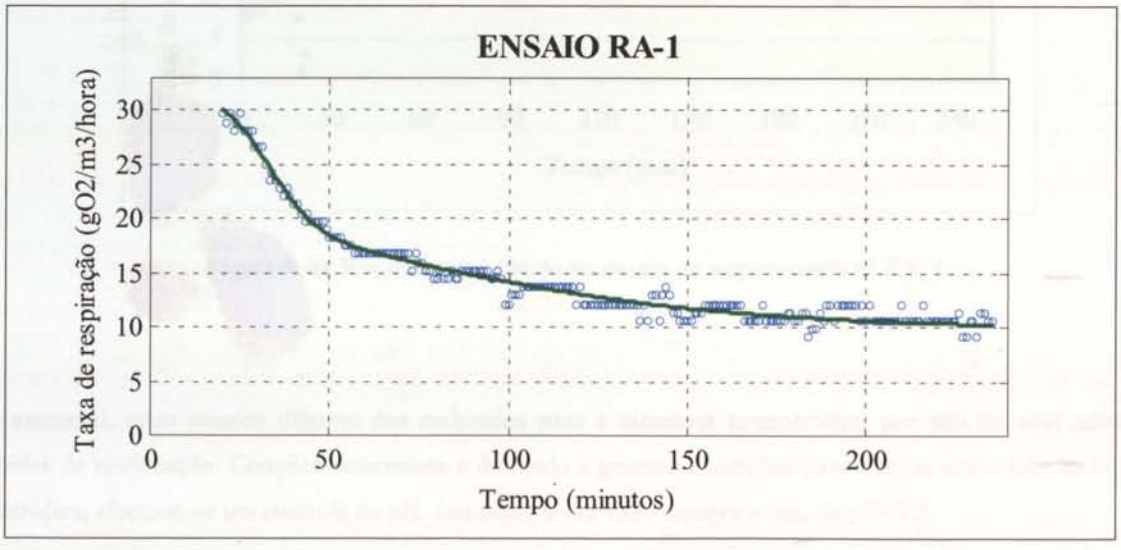


Figura 9–42 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº1 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_2				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,3	0,003	0,01
μ_A	d^{-1}	1,15	0,024	0,02
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,19	0,38
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,05	0,21	4,15
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	12	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-31 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 2º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

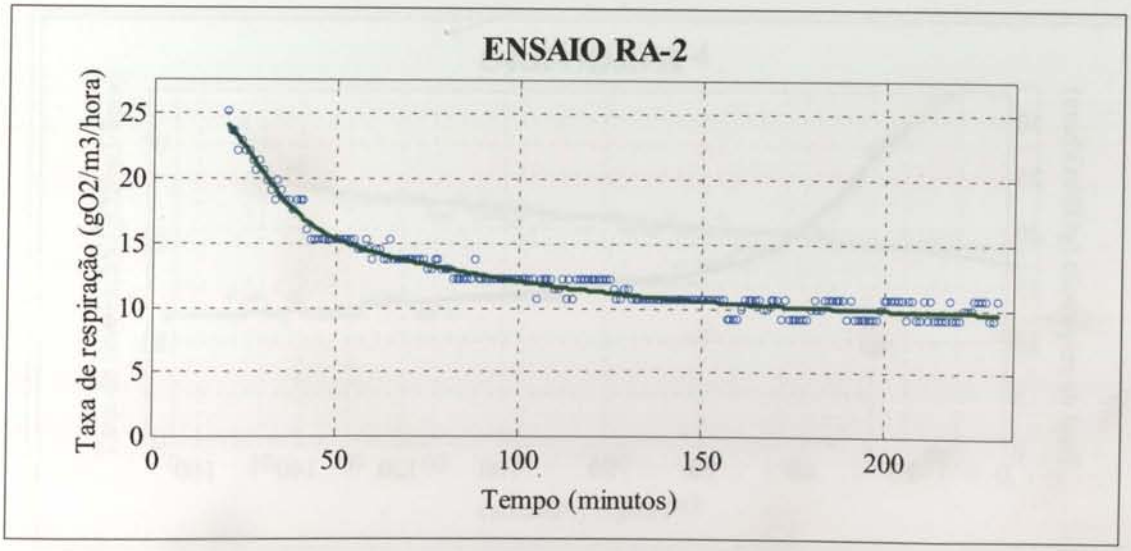


Figura 9–43 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº2 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_3				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,3	0,004	0,01
μ_A	d^{-1}	1,02	0,022	0,02
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,1	0,20
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,05	0,1	2,00
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	12	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-32 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 3º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

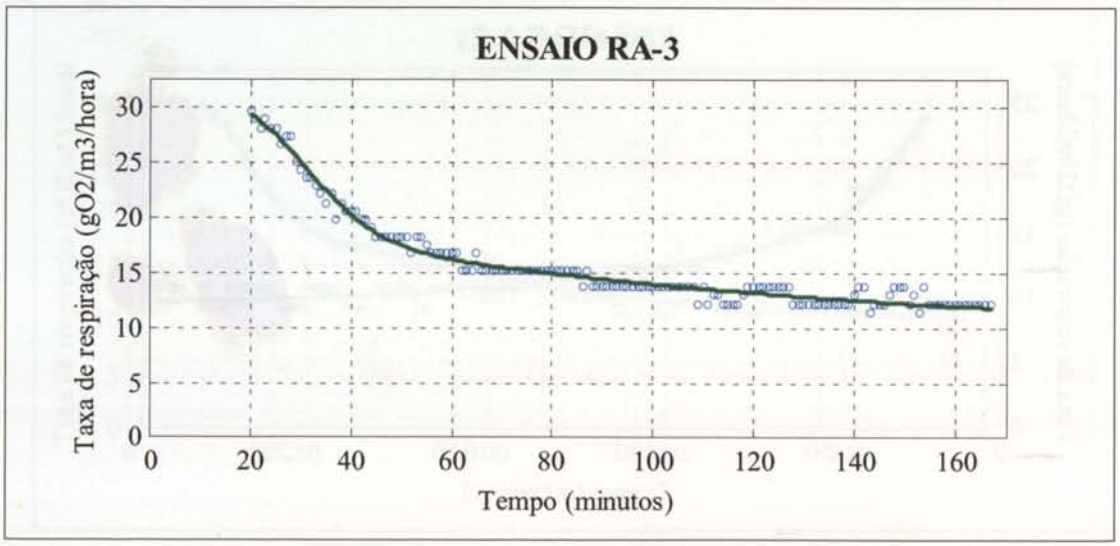


Figura 9–44 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº3 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_4				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,23	0,007	0,03
μ_A	d^{-1}	0,4	0,014	0,04
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,1	0,20
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,47	0,1	0,22
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	24	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-33 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 4º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

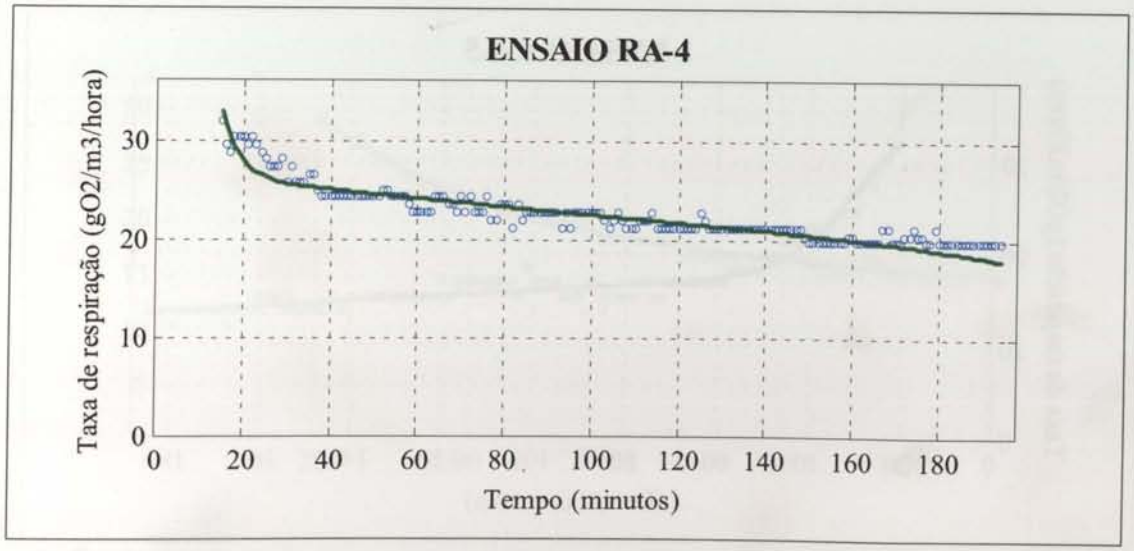


Figura 9–45 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº4 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_5				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,1	0,0014	0,01
μ_A	d^{-1}	0,52	0,013	0,03
$K_{A,NH}$	gN/m3	1,5	0,08	0,03
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,48	0,08	0,18
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	15	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-34 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 5º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

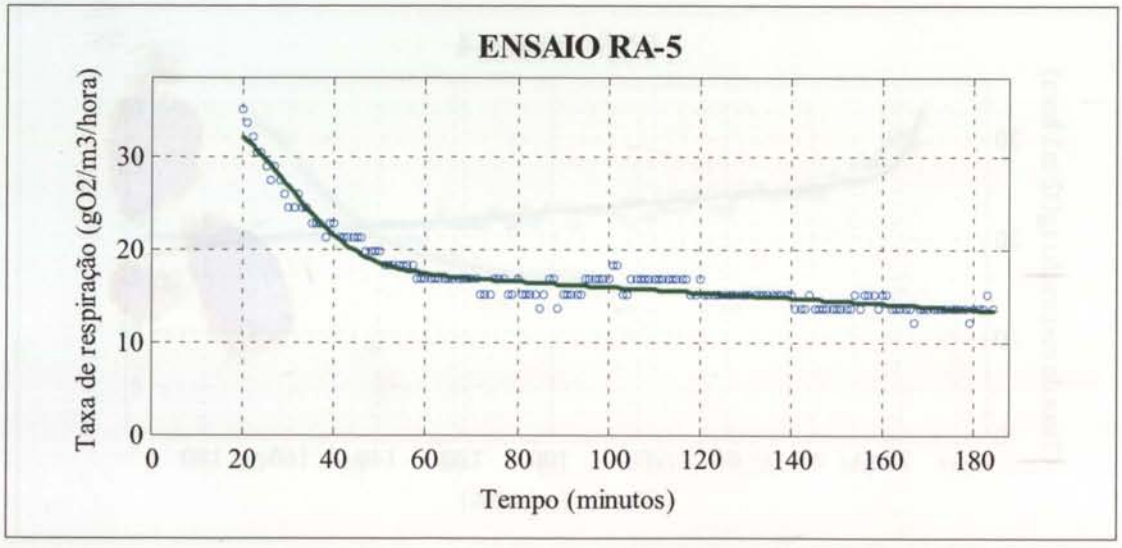


Figura 9-46 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº5 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_6				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,28	0,007	0,02
μ_A	d^{-1}	0,47	0,015	0,03
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,13	0,27
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,06	0,14	2,20
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	15	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-35 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 6º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

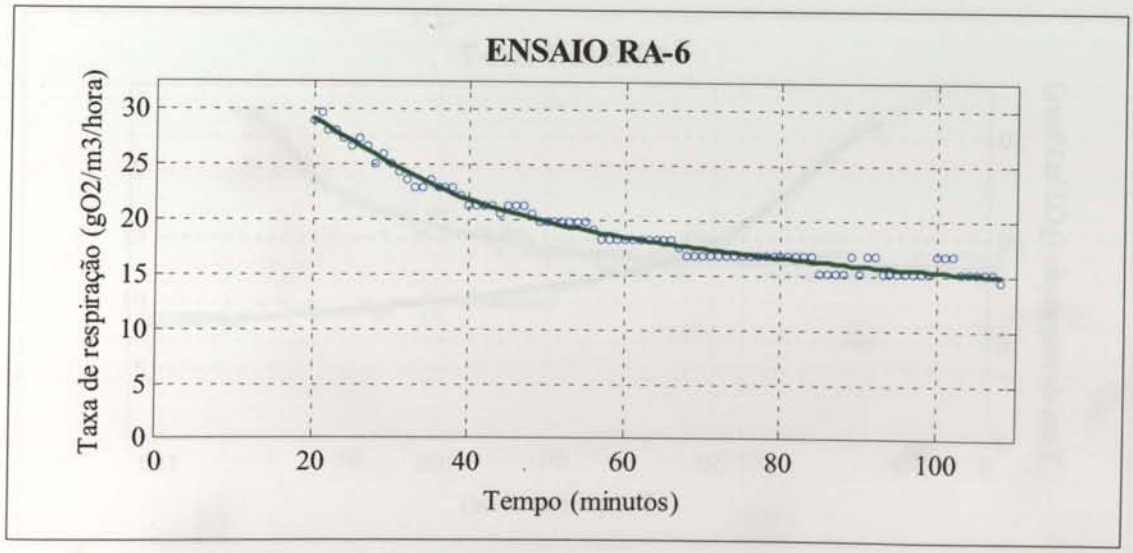


Figura 9–47 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº6 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_7				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,3	0,004	0,01
μ_A	d^{-1}	0,83	0,02	0,03
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,12	0,23
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,05	0,12	2,56
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	15	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-36 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 7º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

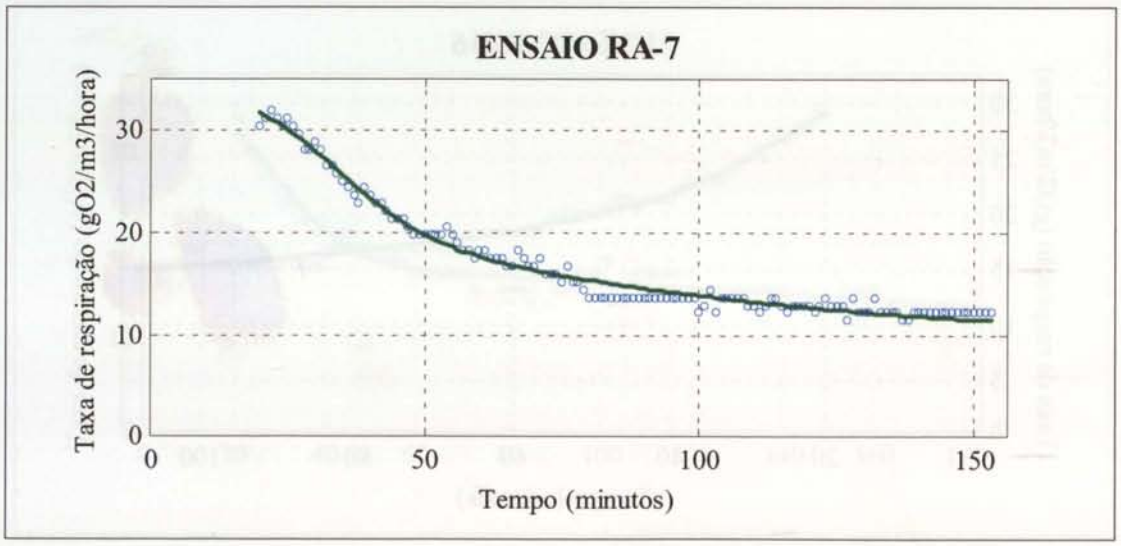


Figura 9–48 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº7 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_8				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,3	0,003	0,01
μ_A	d^{-1}	1,17	0,02	0,02
$K_{A,NH}$	gN/m3	0,5	0,07	0,14
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,05	0,08	1,50
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	10	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-37 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 8º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

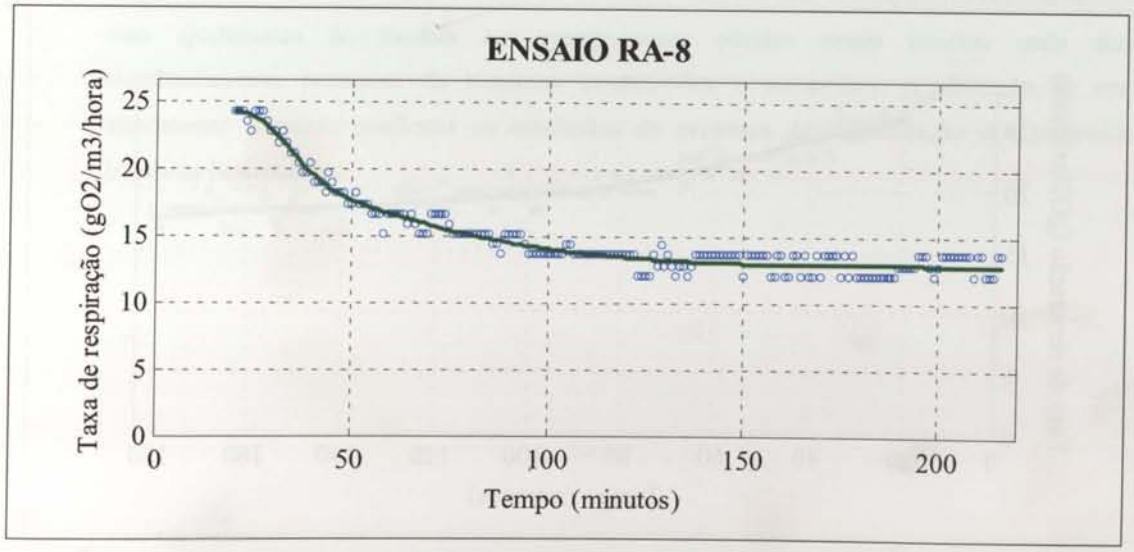


Figura 9–49 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº8 associado à biomassa autotrófica.

ENSAIO RA_9				
Parâmetros		Estimativas	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Y_A	gCQO/gN	0,23	0,003	0,01
μ_A	d^{-1}	0,97	0,03	0,03
$K_{A,NH}$	gN/m3	4,3	0,11	0,02
$b_{A,O2}$	d^{-1}	0,12	0,11	0,97
Condições iniciais				
S_S	gCQO/m3	44	-	-
X_S	gCQO/m3	112	-	-
X_H	gCQO/m3	298	-	-
X_{STO}	gCQO/m3	31	-	-
X_A	gCQO/m3	10	-	-
S_{NH4}	gN/m3	30	-	-

Quadro 9-38 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 9º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.

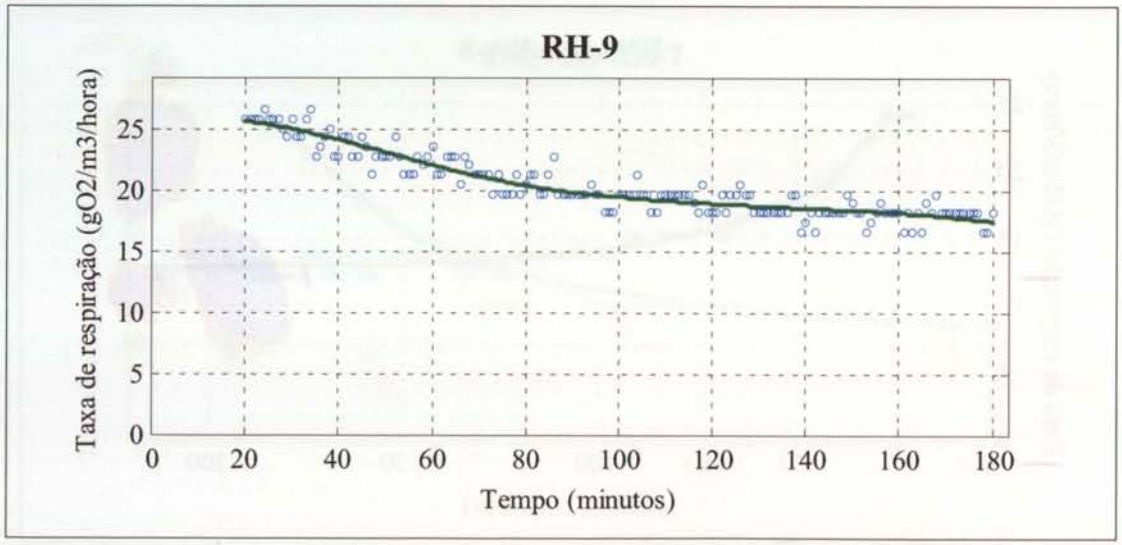


Figura 9–50 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº9 associado à biomassa autotrófica.

Dos resultados anteriores elaborou-se uma síntese das estimativas obtidas nos diversos ensaios realizados. Essa síntese apresenta-se no Quadro 9-39 e dela pode concluir-se:

- Relativamente aos parâmetros Y_A, μ_A, e $K_{A,NH}$ verifica-se, à excepção de 1 ou 2 ensaios, que as estimativas obtidas são consistentes, apresentando uma variação reduzida em torno do valor médio dos parâmetros. Também as estimativas dos desvios padrão apresentam valores reduzidos indicando boa identificabilidade deste grupo de parâmetros.

- Para o parâmetro $b_{A,O2}$ verifica-se igualmente que, à excepção dos ensaios 4, 5 e 9, as estimativas obtidas são consistentes apresentando uma variação mínima em torno do valor médio. Contudo, a estimativa do desvio padrão do parâmetro (0.12), apesar de igual à de $K_{A,NH}$, representa um desvio padrão relativo elevado, indicando uma pior identificabilidade deste parâmetro.

- Da apreciação da Figura 9–42 a Figura 9–50 pode verificar-se um bom ajustamento entre a resposta do modelo e os respirogramas observados. Este bom ajustamento, conjugado com a consistência das estimativas obtidas permite considerar que o procedimento de identificação forneceu valores médios para os parâmetros e respectivos intervalos de variação que contêm, com elevado grau de probabilidade, os valores reais dos parâmetros.

  Por outro lado, possibilitou uma confirmação dos resultados do processo de identificação dos parâmetros associados aos heterótrofos. Dado que os valores deste grupo de parâmetros estavam condicionados pelos resultados obtidos em 9.3.3.2, caso eles não "explicassem" correctamente a estequiometria e cinética dos processos da biomassa heterotrófica, tal implicaria necessariamente um mau ajustamento do modelo aos respirogramas obtidos nestes ensaios, onde decorrem simultaneamente processos da biomassa heterotrófica e autotrófica. A obtenção de um bom ajustamento permitiu confirmar os resultados do processo de identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica.

	PARÂMETROS			
ENSAIOS	Y_A	μ_A	$K_{A,NH}$	$b_{A,O2}$
RA_1	0,3	0,84	0,51	0,05
RA_2	0,3	1,15	0,5	0,05
RA_3	0,3	1,02	0,5	0,05
RA_4	0,23	0,4	0,5	0,47
RA_5	0,1	0,52	1,5	0,48
RA_6	0,28	0,47	0,5	0,06
RA_7	0,3	0,83	0,5	0,05
RA_8	0,3	1,17	0,5	0,05
RA_9	0,23	0,97	4,3	0,12
MÉDIA	0,26	0,82	1,03	0,15
DESVIO PADRÃO	0,01	0,02	0,12	0,12

Quadro 9-39 Quadro síntese dos resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para os 9 ensaios de respirometria associados à biomassa autotrófica.

9.3.4 ENSAIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS

De um modo geral este grupo de ensaios apresentou resultados bastante fracos. Não obstante a sua repetida execução, os resultados dos testes mantiveram sempre um padrão incaracterístico que consistiu na manutenção de um valor de nitratos oscilando em torno de um valor mais ou menos constante ao longo de tempo ou na observação de um decréscimo inicial seguido de um aumento da concentração na fase intermédia e/ou final do ensaio.

Dado que a concentração de oxigénio no reactor batch era nula (valor confirmado várias vezes por utilização de sonda de medição de O_2), não se consegue explicar o aumento de nitratos na fase intermédia e/ou final do ensaio.

Para que tal pudesse acontecer teria necessariamente de estar a ocorrer a nitrificação de azoto amoniacal presente na água residual adicionada no ensaio, o que não é possível face à concentração nula de oxigénio no reactor.

As condições utilizadas nestes ensaios foram idênticas às indicadas por outros autores para a realização de ensaios de avaliação do consumo de nitratos em ambiente anóxico:

- Foi utilizada biomassa de um sistema operando com reactores aeróbios e anóxicos pelo que os microrganismos já se encontravam aclimatizados ao crescimento em condições anóxicas;

- Foi adicionado nitrato de potássio no início dos ensaios de modo a garantir uma concentração de receptor de electrões suficiente à degradação do substrato presente na água residual;
- O ensaio decorreu em condições de mistura completa e com uma concentração de oxigénio nula;
- As amostras retiradas do reactor para avaliação da concentração de nitratos eram filtradas, de modo a eliminar possíveis interferências nos resultados, decorrentes da presença de matéria particulada.

De acordo com o conhecimento actual dos processos envolvidos na degradação da matéria orgânica em ambiente anóxico, as condições anteriores deveriam garantir o pleno desenvolvimento desses processos e consequentemente uma diminuição contínua da concentração de nitratos ao longo do tempo, à medida que se processava o crescimento (e decaimento) da biomassa. Contudo tal não se verificou.

Uma das explicações admitida inicialmente para os resultados observados foi a da falta de rigor do método analítico de avaliação dos nitratos (esse método, baseado em espectrofotometria, é descrito no anexo 2). De modo a eliminar essa possibilidade foram preparadas diversas soluções padrão, com um teor de nitratos conhecido e efectuada a determinação da concentração de nitratos pelo método anterior.

Desse procedimento foi possível concluir que uma das variantes do método, que usava volumes de amostra de 10 ml (ver anexo 2), era efectivamente muito pouco rigorosa, fornecendo valores de nitratos bastante inferiores aos reais. Para essa variante e com base nos resultados obtidos nesses testes, foi construída uma curva de calibração. Para a 2ª variante do método, que usava volumes de amostra de 25 ml, os resultados eram relativamente rigorosos, dando erros da ordem de 1 a 2%.

Contudo, esses resultados permitiram apenas avaliar o rigor do método para a determinação dos nitratos numa solução pura de KNO_3 em água desionizada. O rigor do método para a avaliação da concentração de nitratos no licor misto pode ser afectada pela presença de outros componentes (e.g. cloretos).

Contudo, os recursos disponíveis não permitiram recorrer a métodos de análise de nitratos mais rigorosos ou à realização das análises em laboratório acreditado. Assim ficou essa reserva relativamente ao método analítico utilizado na determinação dos nitratos.

Outra hipótese avançada foi a de a taxa de desnitrificação ser bastante reduzida o que, conjugado com alguma falta de rigor do método de determinação dos nitratos, explicaria as oscilações e a pequena redução do teor de nitratos verificada nalguns dos ensaios.

Nessas condições, para explicar o elevado grau de desnitrificação observado no reactor biológico da ETAR seria necessário admitir a ocorrência de nitrificação/desnitrificação simultânea no reactor aeróbio.

Essa possibilidade é muito remota dada a elevada concentração média de oxigénio nesse reactor, da ordem de 3 a 4 mg O_2/l e a baixa concentração de substrato solúvel rapidamente biodegradável nesse reactor (da ordem de 1 mgCQO/l).

Assim, dada a falta de meios disponíveis, não foi possível aprofundar a investigação sobre as causas que conduziram aos maus resultados obtidos nos ensaios anóxicos.

Desse modo, foi decidido ignorar os resultados desses ensaios e adoptar para o grupo de parâmetros associados aos processos anóxicos os valores típicos indicados no ASM3 (Gujer *et al.* 1999). Exceptuam-se os parâmetros $Y_{STO,NO}$ e $Y_{H,NO}$ que foram avaliados com base nos valores correspondentes em ambiente aeróbio, de acordo com a expressão (9-10).

Apesar de não terem sido utilizados, apresentam-se no anexo 1 os resultados dos diversos ensaios realizados para a caracterização dos parâmetros associados aos processos em ambiente anóxico.

9.3.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO

Com base nos resultados dos procedimentos de calibração apresentados nas secções anteriores, elaborou-se um quadro síntese das estimativas dos parâmetros do modelo ASM3 para a ETAR do Freixo (Quadro 9-40).

Para os parâmetros estimados via RNLM apresenta-se juntamente com a estimativa do parâmetro o respectivo valor do desvio padrão das estimativas obtidas.

Indicam-se igualmente os valores por defeito dos parâmetros do ASM3 por forma a facilitar a comparação com os valores obtidos na calibração do modelo.

	PARÂMETROS CINÉTICOS			
Símbolo	Designação	ASM3	Valores calculados	Unidades
k_H	Taxa máxima específica de hidrólise	3	1,6 ± 1,09	d^{-1}
K_X	Constante de semi-saturação da hidrólise	1	0,7 ± 0,65	g CQO g^{-1} CQO
	ORGANISMOS HETEROTRÓFICOS, DESNITRIFICAÇÃO			
k_{STO}	Taxa máxima específica de armazenamento de substrato	5	11,3 ± 1,14	d^{-1}
η_{NO}	Factor de redução anóxico	0,6	0,6	-
K_O	Constante de semi-saturação para o S_O	0,2	0,2	g O_2 m^{-3}
K_{NO}	Constante de semi-saturação para o S_{NO}	0,5	0,5	g N m^{-3}
K_S	Constante de semi-saturação para o S_S	2	14,2 ± 2,00	g CQO m^{-3}
K_{STO}	Constante de semi-saturação para o X_{STO}	1	0,7 ± 0,48	g CQO g^{-1} CQO
μ_H	Taxa específica máxima de crescimento	2	10 ± 1,87	d^{-1}
K_{NH}	Constante de semi-saturação para o S_{NH}	0,01	0,01	g N m^{-3}
K_{HCO}	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0,1	0,1	mole HCO_3^- m^{-3}
$b_{H,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia	0,2	0,17	d^{-1}
$b_{H,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica	0,1	0,1	d^{-1}
$b_{STO,O2}$	Coeficiente de respiração aeróbia do X_{STO}	0,2	0,17	d^{-1}
$b_{STO,NO}$	Coeficiente de respiração anóxica do X_{STO}	0,1	0,1	d^{-1}
	ORGANISMOS AUTOTRÓFICOS, NITRIFICAÇÃO			
μ_A	Taxa específica máxima de crescimento	1	0,8 ± 0,02	d^{-1}
$K_{A,NH}$	Constante de semi-saturação para o S_{NH}	1	1 ± 0,12	g N m^{-3}
$K_{A,O}$	Constante de semi-saturação para o S_O	0,5	0,5	g O_2 m^{-3}
$K_{A,HCO}$	Constante de semi-saturação para o S_{HCO}	0,5	0,5	mole HCO_3^- m^{-3}
$b_{A,O2}$	Coeficiente de respiração endógena aeróbia	0,15	0,15 ± 0,12	d^{-1}
$b_{A,NO}$	Coeficiente de respiração endógena anóxica	0,05	0,05	d^{-1}
	PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS			
$Y_{STO,O2}$	Coeficiente de armazenamento aeróbio	0,85	0,86 ± 0,04	g CQO g^{-1} CQO
$Y_{STO,NO}$	Coeficiente de armazenamento anóxico	0,80	0,81 ± 0,04	g CQO g^{-1} CQO
$Y_{H,O2}$	Coeficiente de crescimento heterotrófico aeróbio	0,63	0,75 ± 0,02	g CQO g^{-1} CQO
$Y_{H,NO}$	Coeficiente de crescimento heterotrófico anóxico	0,54	0,68 ± 0,02	g CQO g^{-1} CQO
Y_A	Coeficiente de crescimento autotrófico	0,24	0,26 ± 0,01	g CQO g^{-1} N

Quadro 9-40 Quadro resumo dos resultados da calibração do ASM3 na ETAR do Freixo. Os valores dos parâmetros referem-se a uma temperatura de 20 °C.

9.4 VALIDAÇÃO DO MODELO

9.4.1 DESCRIÇÃO DA ETAR DO FREIXO

A ETAR do Freixo é uma estação de nível terciário projectada para efectuar a remoção da matéria orgânica carbonatada e azoto, segundo o sistema Ludzak-Ettinger Modificado (MLE).

A linha de tratamento da fase líquida é constituída por (Figura 9–51):

- Obra de entrada dotada de gradagem/tamização e remoção de areias e gorduras;
- Decantação primária constituída por 2 decantadores rectangulares do tipo lamelar;
- Reactor biológico, constituído por 2 linhas de tratamento formadas por uma zona anóxica a montante seguida de uma zona aeróbia;
- Decantação secundária constituída por 8 decantadores rectangulares dotados de pontes raspadoras;
- Desinfecção final por radiação ultra violeta.

A linha de tratamento de lamas é constituída por (Figura 9–51):

- Espessamento de lamas primárias por unidades de espessamento gravítico e de lamas biológicas por centrifugação;
- Digestão anaeróbia funcionando no sistema de alta carga, em 2 estágios, com agitação do 1º digestor por injecção de biogás;
- Desidratação das lamas digeridas por centrifugação;
- Correcção de pH e/ou estabilização de emergência das lamas espessadas, por adição de cal.

A estação foi projectada para servir uma população equivalente de 210000 hab. (em 2035) a que corresponde um caudal médio, no horizonte de projecto, de 54100 m3/d e um caudal de ponta, em tempo de chuva, de 4356 m3/h.

Relativamente ás características dos órgãos relevantes no processo de validação do modelo indicam-se os seguintes valores:

- REACTOR BIOLÓGICO:
  - Nº de linhas do reactor biológico 2
  - Nº de linhas do reactor biológico em funcionamento 1
  - Zona anóxica do reactor biológico

Comprimento	14.5 m
Largura	29 m
Profundidade útil	9 m
Volume unitário	3785 m^3

- Zona aeróbia do reactor biológico

Comprimento	29 m
Largura	29 m
Profundidade útil	9 m
Volume unitário	7570 m^3

- DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA

• Nº de linhas de decantação secundária	8
• Nº de linhas de decantação secundária em funcionamento	4
• Geometria dos decantadores secundários	
Comprimento	61 m
Largura	9 m
Profundidade útil	4.5 m
Volume unitário	2470 m^3

- RECIRCULAÇÃO DE LAMAS

• Nº de grupos de recirculação de lamas	4
• Nº de grupos de recirculação de lamas em funcionamento	1
• Caudal unitário dos grupos de recirculação de lamas	832 m^3/h

- RECIRCULAÇÃO DE NITRATOS

• Nº de grupos de recirculação interna	6
• Nº de grupos de recirculação interna em funcionamento	1
• Caudal unitário dos grupos de recirculação interna	1350 m^3/h

Como se pode verificar, a geometria dos 2 compartimentos do reactor biológico caracteriza-se por possuir uma relação comprimento/largura muito baixa, conjugada com uma grande profundidade. A conjunção destas características permite admitir para o reactor biológico um comportamento hidráulico do tipo mistura completa. Este comportamento deveria ser comprovado através de ensaios com elementos traçadores, de acordo com o descrito no Capítulo 4. No entanto, por condicionalismos vários não foi possível implementar este tipo de ensaios na ETAR do Freixo.

Os estudos realizados neste domínio permitem todavia concluir que reactores com relações comprimento/largura inferiores a 3 e com um adequado nível de agitação, apresentam um comportamento hidráulico do tipo mistura completa (Water Environmental Federation, 1992).

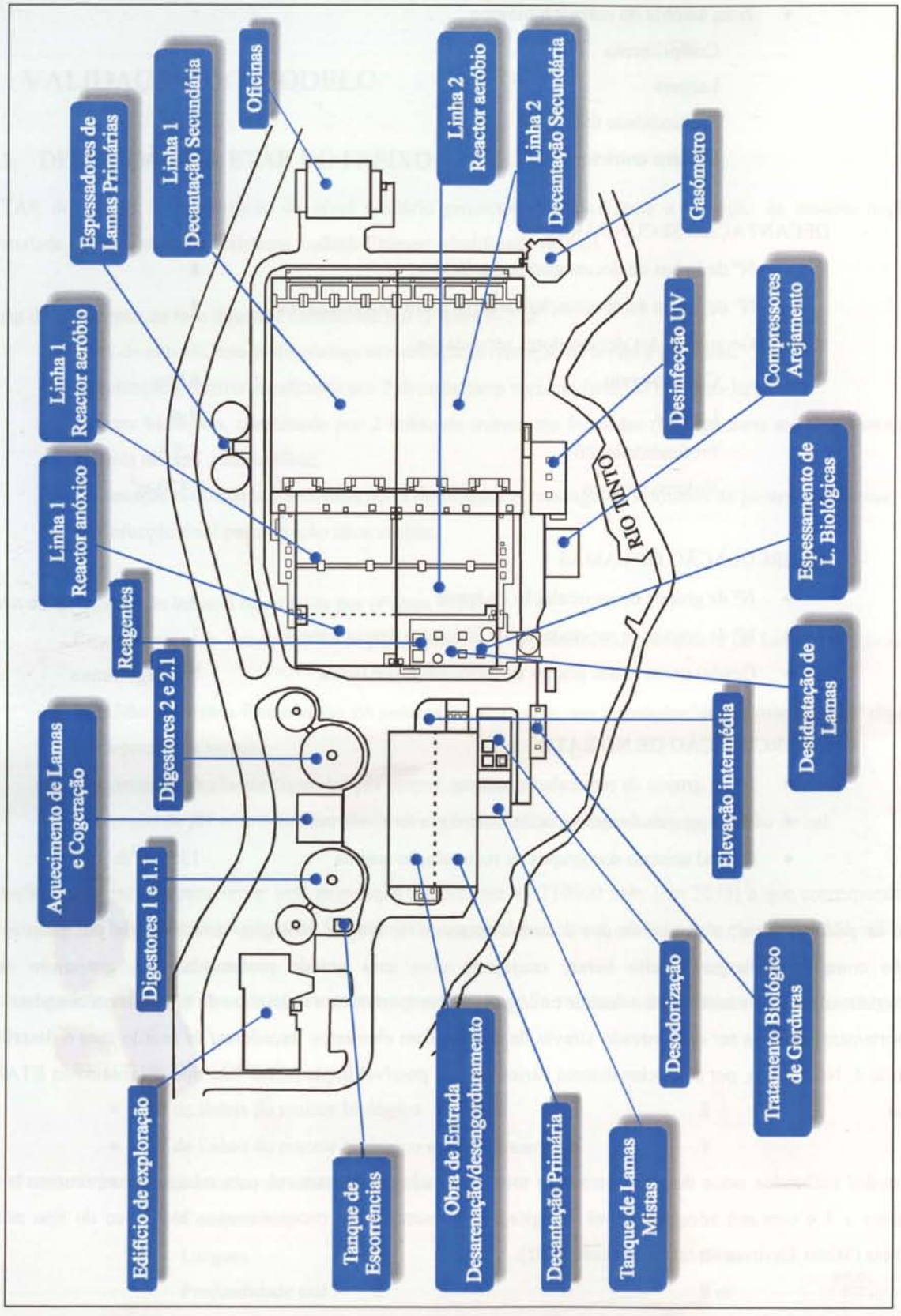


Figura 9–51 Planta da ETAR do Freixo.

Na ETAR do Freixo têm-se relações comprimento/largura de 0.5 e 1, respectivamente, para os reactores anóxico e aeróbio. Por seu turno, o tempo de retenção hidráulica é elevado, em resultado dos modestos caudais afluentes à ETAR, na fase inicial da sua vida útil.

Todos estes factores conjugados permitem admitir, para cada um dos compartimentos do reactor biológico, um comportamento hidráulico do tipo mistura completa.

Outro aspecto relevante na caracterização do sistema de tratamento biológico, para efeitos de simulação do seu funcionamento, relaciona-se com a dimensão das unidades de decantação secundária.

Face ao elevado volume dos decantadores secundários, a quantidade de biomassa acumulada nestes órgãos é bastante significativa, pelo que a actividade biológica desenvolvida nestes órgãos tem alguma influência na qualidade do efluente final da ETAR.

Por esse motivo decidiu-se incluir na análise da validação do modelo, os processos biológicos desenvolvidos no manto de lamas destas unidades, o qual foi caracterizado para efeitos de simulação como sendo constituído por 2 reactores correspondentes às zonas de sedimentação tipo zona e compactação/espessamento.

O volume desse "reactores" fictícios foi definido com base em profundidades das referidas zonas de sedimentação de 0.5m e 1.1m, estabelecidos de forma empírica a partir das profundidades normalmente definidas para essas zonas (Ekama *et al.* 1997, Qasim 1994).

Deste modo, o tratamento biológico da ETAR do Freixo foi caracterizado para efeitos de simulação por 4 reactores de mistura completa em série (Figura 9–52). Os reactores R1 e R4 representam respectivamente a zona de compactação/espessamento e a zona de sedimentação tipo zona, do sistema de decantação secundária. Os reactores R2 e R3 correspondem aos compartimentos anóxico e aeróbio do reactor biológico da ETAR.

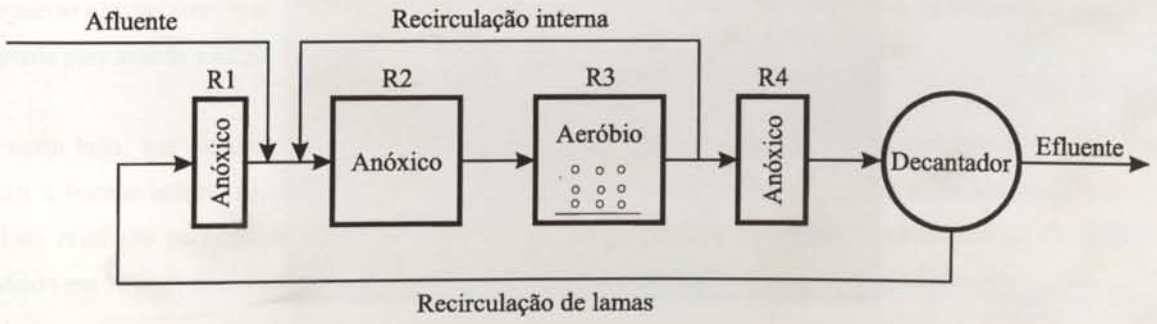


Figura 9–52 Esquema adoptado para a simulação do tratamento biológico.

9.4.2 METODOLOGIA DE VALIDAÇÃO

Para a validação dos resultados do processo de calibração aplicou-se o modelo calibrado na simulação dinâmica do funcionamento do reactor biológico e efectuou-se a comparação das respostas simuladas com os valores observados no sistema.

Conforme referido anteriormente, a aplicação do algoritmo de simulação dinâmica exige a definição dos caudais e cargas orgânicas afluentes ao reactor durante o período de simulação.

Os dados relativos aos caudais afluentes ao sistema foram obtidos a partir dos registos dos medidores de caudal instalados à entrada da ETAR e do reactor biológico os quais permitiam a obtenção de valores instantâneos do caudal observado ao longo do tempo.

Para a caracterização das cargas orgânicas afluentes ao reactor biológico foi utilizado um amostrador automático localizado à saída da decantação primária e indicado na Figura 9–53.



Figura 9–53 Amostrador automático localizado à saída da decantação primária.

Este aparelho estava programado para efectuar recolhas a intervalos de tempo constantes e possuía um contentor de recolha equipado com 12 garrafas permitindo desse modo a obtenção de amostras compostas relativas a períodos de 2 horas. O amostrador era refrigerado, armazenando as amostras a uma temperatura de 4ºC, garantindo assim a sua preservação.

Nas amostras de efluente primário efectuou-se a determinação dos seguintes componentes (os métodos analíticos utilizados apresentam-se no anexo 2):

- CQO total para cada uma das 12 amostras diárias;
- Azoto amoniacal para a amostra composta de 24 horas;
- Nitratos para a amostra composta de 24 horas.

Com base nesta informação e na metodologia discutida seguidamente, definiram-se os diagramas de afluências dos diferentes componentes do modelo ao reactor biológico.

Durante o período de calibração do modelo foi realizado um número significativo de avaliações da CQO total e solúvel de amostras compostas de 24 horas do efluente primário. Estes dados permitiram estabelecer uma correlação entre estes 2 componentes no afluente ao reactor biológico.

Por esse motivo (e também por razões de ordem económica), não se efectuaram as análises de determinação da CQO solúvel no afluente ao reactor durante o período de validação, tendo-se obtido as respectivas estimativas a partir do diagrama da CQO total e da correlação entre CQO_T e CQO_S.

Na Figura 9–54 representam-se pares de valores de CQO total e solúvel avaliados no efluente primário da ETAR durante a fase de calibração. Como se pode verificar, existe uma boa correlação entre os 2 componentes (coeficiente de correlação = 0.85), sendo a relação média entre os 2 componentes de: $CQO_T / CQO_S = 0.42$.

Na Figura 9–55 apresentam-se, para os diversos ensaios realizados na fase de calibração do modelo, os valores da CQO solúvel medida e estimada a partir da CQO total, com base na relação anterior. Como se pode observar, as estimativas obtidas com base na CQO total aproximam-se bastante dos valores medidos, justificando a metodologia adoptada para avaliar a CQO solúvel na fase de validação do modelo.

Por outro lado, nos estudos desenvolvidos para a calibração do modelo foi possível concluir que, na ETAR do Freixo, a fracção solúvel da CQO afluente ao reactor biológico é sensivelmente igual à soma dos componentes S_I e S_S. Este resultado permitiu determinar o diagrama do componente S_S por simples subtracção do componente S_I (avaliado em 35 mg/l de acordo com os resultados da fase de calibração) ao diagrama da CQO solúvel afluente.

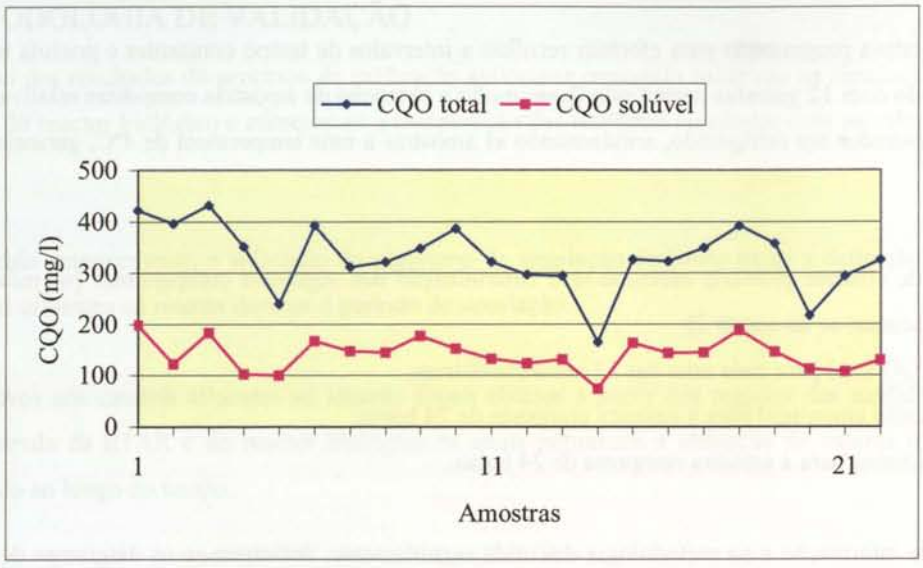


Figura 9–54 Valores da CQO total e solúvel em amostras compostas (24 horas) do efluente primário da ETAR do Freixo.

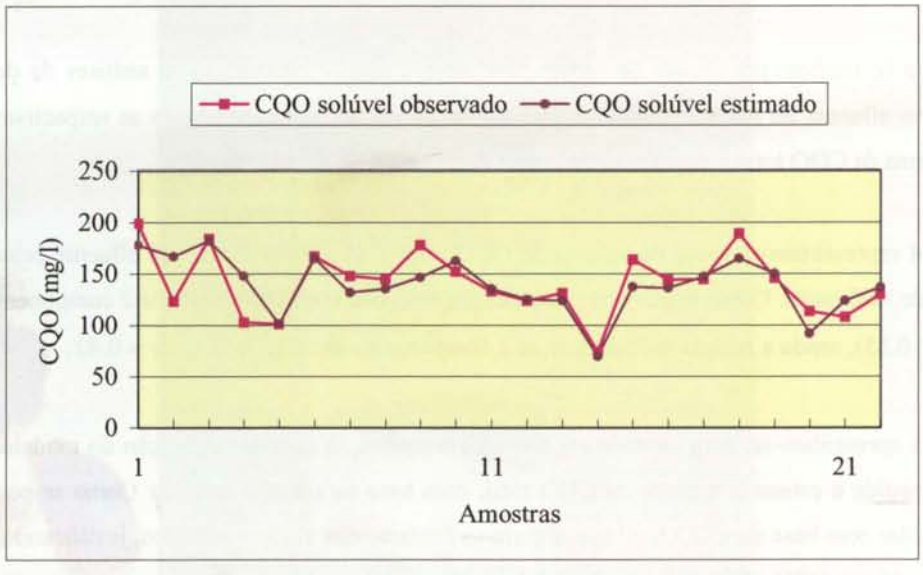


Figura 9–55 Valores de CQO solúvel observados e estimados no efluente primário da ETAR.

Relativamente à concentração dos componentes S_{NH} e S_{NO} no afluente ao reactor biológico, a sua determinação fez-se apenas nas amostras compostas relativas ao período de 24 horas.

Para a definição do diagrama de afluências desses componentes ao tratamento biológico, considerou-se que a sua variação ao longo do dia era igual à verificada para a CQO total.

Relativamente aos componentes X_{STO}, e X_A admitiu-se uma concentração nula no afluente ao reactor. Esta hipótese, apesar de poder não corresponder integralmente à situação existente (as concentrações destes componentes apesar de serem previsivelmente muito reduzidas não são necessariamente nulas) não introduz um erro significativo no processo de validação do modelo, dado que tem uma influência muito reduzida nas concentrações destes componentes no reactor biológico. Essas concentrações são determinadas fundamentalmente pela massa de substrato afluente e pela idade das lamas do sistema.

A concentração do componente X_H no efluente primário é normalmente bastante reduzida podendo, em diversas situações, considerar-se nula para efeitos de análise de resultados experimentais. No entanto os microrganismos heterotróficos desenvolvem-se com muito maior facilidade que os microrganismos autotróficos quer no sistema de tratamento biológico quer na própria rede de drenagem servida pela ETAR. Desse modo, a afluência de microrganismos heterotróficos na água residual afluente ao reactor biológico ou através da recirculação de escorrências na ETAR, tende a ter um valor não desprezável.

Para a obtenção de uma estimativa desse valor foi aplicada a equação (9-24) que, conhecidas as estimativas de $Y_{STO,O2}$, $Y_{H,O2}$, $b_{H,O2}$ e f_{XI}, permite estimar a concentração de X_H em qualquer instante da fase de crescimento sem limitações de substrato.

$$X_H(t) = r_{SO}(t) \cdot \left[\left(\frac{1 - Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}}{Y_{H,O2} \cdot Y_{STO,O2}} \right) \cdot \mu_H - (1 - f_{XI}) \cdot b_{H,O2} \right]^{-1} \tag{9.45}$$

Utilizando os resultados do 1º ensaio de avaliação de μ_H e considerando os valores dos parâmetros obtidos na fase de calibração, a aplicação da equação anterior conduziu a um valor de $X_H(0) = 32$ mg/l.

Efectuando a correcção desta concentração atendendo ao volume de lamas adicionadas no ensaio (0.01litros) e à concentração média de biomassa heterotrófica no reactor (1070 mg/l), obteve-se uma estimativa para a concentração de X_H no afluente ao reactor biológico de $X_H(0) = 28$ mg/l, muito próximo do valor de $X_H(0) = 30$ mg/l considerado como valor típico no ASM3 (Gujer *et al.* 1999).

Para o componente X_I adoptou-se o valor de 55 mg/l (de acordo com o determinado na fase de calibração) o que permitiu determinar a concentração de X_S com base na expressão (9-8).

Relativamente à definição dos diagramas de afluências destes componentes particulados, considerou-se que a sua variação ao longo do dia era igual à verificada para a CQO total.

Finalmente, a aplicação do algoritmo de simulação exige o conhecimento das condições iniciais no sistema. Estas foram consideradas iguais aos valores correspondentes à situação de regime permanente, considerando caudais e cargas orgânicas afluentes iguais aos valores médios observados na ETAR nos 2 meses anteriores à fase de validação. Esta metodologia simplificada não introduz um erro significativo dado que a concentração das variáveis observadas evolui muito rapidamente em função dos caudais e cargas afluentes na fase de simulação dinâmica, convergindo rapidamente para os valores correctos (desde que, obviamente, as estimativas das condições iniciais não estejam muito afastadas dos valores reais).

As variáveis observadas utilizadas na validação do modelo foram o S_{NH} no reactor anóxico e o S_{NH} e S_{NO} no efluente final da ETAR.

Optou-se por não utilizar a CQO como variável observada, em virtude de os resultados da simulação do sistema em regime permanente fornecerem valores de S_S muito reduzidos, tanto no reactor anóxico como no reactor aeróbio. Assim, o valor da CQO solúvel no efluente final é basicamente constituído por S_I, componente que não é afectado pelos processos biológicos a decorrer no sistema. Por seu turno, o valor da CQO total é constituído essencialmente por S_I e pela CQO dos SST presentes no efluente final da ETAR, cujo valor depende fundamentalmente da eficiência de clarificação da unidade de decantação secundária e não dos processos biológicos desenvolvidos no reactor.

Também se optou por não utilizar como variável observada o valor dos nitratos no reactor anóxico, por ser bastante reduzido e o rigor do método de avaliação dos nitratos não ser adequado a medir nessa faixa de valores.

Para efectuar a colheita de amostras do efluente final da ETAR foi utilizado um amostrador automático localizado à saída da unidade de desinfecção final (Figura 9–56).

Este aparelho estava programado para efectuar colheitas em intervalos de tempo constantes e possuía um contentor de recolha de amostras com 24 garrafas, possibilitando a obtenção de amostras compostas de períodos de 1 hora. O amostrador era refrigerado e armazenava as amostras a uma temperatura de 4°C, garantindo assim a sua preservação.

Para a determinação do S_{NH} no reactor anóxico efectuaram-se colheitas pontuais no reactor, em intervalos de tempo de 1 hora. Dado que essas colheitas eram feitas manualmente, não foi possível efectuá-las no período nocturno.



Figura 9–56 Amostrador automático na saída da ETAR.

9.4.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A campanha de validação do modelo decorreu de 20 a 21 de Fevereiro, não tendo sido possível estender este período devido a problemas operativos e/ou falhas em equipamentos que se iniciaram em 22 de Fevereiro e se estenderam até Maio.

Os caudais médios afluentes ao tratamento biológico nestes 2 dias foram de 12230 m^3/d e 12470 m^3/d, apresentando-se o diagrama de caudais médios horários afluentes à ETAR no Quadro 9-41 e Figura 9–57.

CAUDAIS AFLUENTES							
20 de Fevereiro				21 de Fevereiro			
Tempo (horas)	Caudal (m^3/h)	Tempo (horas)	Caudal (m^3/h)	Tempo (horas)	Caudal (m^3/h)	Tempo (horas)	Caudal (m^3/h)
0:00	490	13:00	630	0:00	480	13:00	630
1:00	460	14:00	640	1:00	430	14:00	640
2:00	420	15:00	620	2:00	390	15:00	610
3:00	370	16:00	600	3:00	340	16:00	570
4:00	360	17:00	580	4:00	345	17:00	560
5:00	360	18:00	560	5:00	360	18:00	560
6:00	380	19:00	580	6:00	350	19:00	560
7:00	420	20:00	600	7:00	400	20:00	570
8:00	570	21:00	620	8:00	590	21:00	590
9:00	635	22:00	580	9:00	610	22:00	580
10:00	630	23:00	520	10:00	610	23:00	500
11:00	630			11:00	600		600
12:00	630			12:00	650		650

Quadro 9-41 Caudais médios horários afluentes ao reactor biológico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

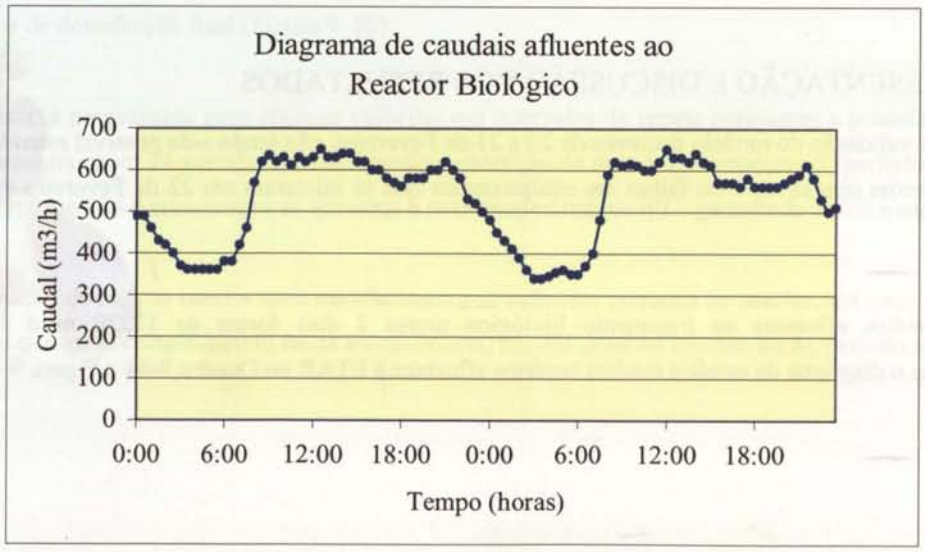


Figura 9–57 Diagrama de caudais afluentes ao reactor biológico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

Para a caracterização das cargas orgânicas afluentes ao reactor biológico foram analisadas as 12 amostras colhidas diariamente no amostrador automático localizado à saída da decantação primária.

Os valores da CQO total ao longo dos 2 dias de ensaios indicam-se no Quadro 9-42 e Figura 9–58.

EFLUENTE PRIMÁRIO			
20 de Fevereiro		21 de Fevereiro	
Tempo (horas)	CQO total (mg/l)	Tempo (horas)	CQO total (mg/l)
1:00	533	1:00	551
3:00	497	3:00	527
5:00	430	5:00	432
7:00	322	7:00	362
9:00	188	9:00	226
11:00	137	11:00	137
13:00	323	13:00	331
15:00	457	15:00	475
17:00	502	17:00	534
19:00	612	19:00	619
21:00	524	21:00	552
23:00	472	23:00	480

Quadro 9-42 CQO total no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

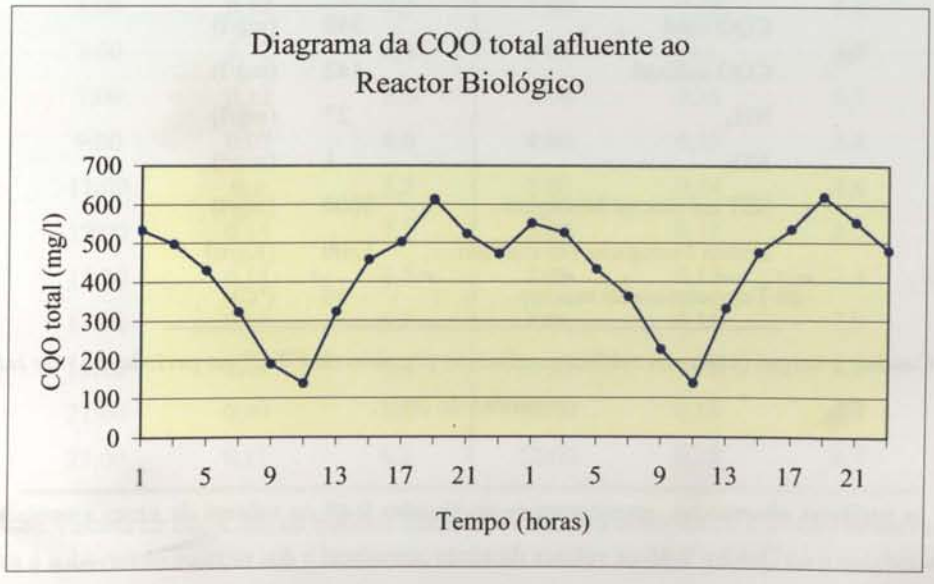


Figura 9–58 Diagrama da CQO total no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

Os valores do azoto amoniacal e nitratos para as amostras compostas de 24 horas do efluente primário indicam-se no Quadro 9-43.

EFLUENTE PRIMÁRIO		
	20 de Fevereiro	21 de Fevereiro
NH_4 (mg/l)	40,3	38,0
NO_3 (mg/l)	5,0	3,0

Quadro 9-43 Valores médios de NH_4 e NO_3 no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

Com base nestes elementos e de acordo com a metodologia definida em 9.4.2, estabeleceram-se os diagramas de concentração dos diferentes componentes do modelo no afluente ao tratamento biológico.

As condições iniciais no período de simulação foram consideradas iguais aos valores correspondentes à situação em regime permanente, obtida considerando as condições médias de operação da ETAR no período de 1 de Janeiro a 20 de Fevereiro. Os valores correspondentes a essas condições de operação indicam-se no Quadro 9-44.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO		
Parâmetro	Valor médio	
Caudal	14000	(m^3/d)
CQO total	340	(mg/l)
CQO solúvel	142	(mg/l)
NH_4	27	(mg/l)
NO_3	1	(mg/l)
SST no reactor biológico	3600	(mg/l)
Lamas biológicas em excesso	1300	(Kg/d)
Temperatura no reactor	18	(°C)

Quadro 9-44 Caudais e cargas orgânicas médias no efluente primário da ETAR no período de 1 de Janeiro a 20 de Fevereiro de 2001.

Relativamente às variáveis observadas, apresentam-se no Quadro 9-45 os valores de azoto amoniacal medidos no compartimento anóxico e no Quadro 9-46 os valores do azoto amoniacal e dos nitratos observados à saída da ETAR.

REACTOR ANÓXICO			
20 de Fevereiro		21 de Fevereiro	
Tempo (horas)	S_{NH} (mg/l)	Tempo (horas)	S_{NH} (mg/l)
11:00	6	11:00	2,6
12:00	5,3	12:00	2,4
13:00	8,8	13:00	4,7
14:00	11,6	14:00	8,5
15:00	10,4	15:00	9,4
16:00	10,5	16:00	9,5
17:00	7,8	17:00	7,5
18:00	7,2	18:00	8,1
19:00	5,2	19:00	9,5

Quadro 9-45 Valores de S_{NH} no reactor anóxico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

SAÍDA DA ETAR					
21de Fevereiro			22 de Fevereiro		
Tempo (horas)	S_{NH} (mg/l)	S_{NO} (mg/l)	Tempo (horas)	S_{NH} (mg/l)	S_{NO} (mg/l)
1:00	0,11	4,7	0:00	0,14	5,5
3:00	0,12	7,5	1:00	0,12	5,2
5:00	0,12	6,0	2:00	0,1	5,3
7:00	0,12	8,0	3:00	0,11	5,3
9:00	0,07	8,0	4:00	0,13	5,4
11:00	0,1	5,2	5:00	0,14	4,6
13:00	0,14	7,3	6:00	0,11	4,7
15:00	0,11	6,5	7:00	0,17	3,4
17:00	0,11	6,2	8:00	0,15	2,8
19:00	0,09	6,8	9:00	0,15	4,2
21:00	0,09	6,8	10:00	0,13	4,7
23:00	0,11	6,2	12:00	0,12	4,7

Quadro 9-46 Valores de S_{NH} e S_{NO} no efluente final da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.

De posse destes elemento foi utilizado o algoritmo de simulação dinâmica para permitir a comparação das respostas previstas pelo modelo calibrado com as respostas observadas no sistema.

De acordo com o definido anteriormente, o tratamento biológico foi caracterizado como sendo constituído por 4 reactores de mistura completa em série, de modo a integrar a influência dos processos biológicos desenvolvidos no manto de lamas dos decantadores secundários.

Os caudais de recirculação médios no período de simulação foram de 32400 m^3/d e 20000 m^3/d para a recirculação de nitratos e de lamas, respectivamente.

Em termos de concentração de oxigénio definiu-se para o reactor aeróbio (R3) um valor constante e igual ao valor médio verificado no período de simulação: 4 mg/l. Para o reactor anóxico (R2) fixou-se um valor constante e igual a zero.
Para os reactores R1 e R4 considerou-se um coeficiente de transferência de oxigénio fixo e igual a zero ($K_{La} = 0$). Deste modo entrou-se em consideração com a transferência de oxigénio do reactor aeróbio para o manto de lamas na decantação secundária.

Não se adoptou o mesmo procedimento para simular a transferência de oxigénio na recirculação de nitratos em virtude de essa linha de recirculação estar dotada de uma câmara de desgaseificação que reduzia a concentração de oxigénio a níveis suficientemente baixos.

Assim, de acordo com as condições anteriores, o esquema e condições de operação adoptados para a representação do sistema de tratamento biológico da ETAR do Freixo resumem-se na Figura 9–59.

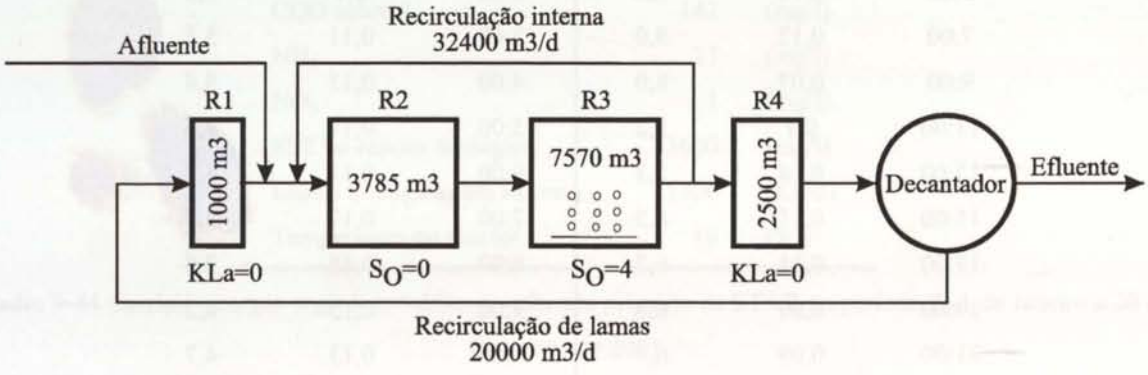


Figura 9–59 Esquema adoptado para a simulação dinâmica do tratamento biológico da ETAR do Freixo no período de 21 e 22 de Fevereiro de 2001.

Os resultados da aplicação do algoritmo de simulação ao sistema anterior apresentam-se sob a forma gráfica na Figura 9–60 e Figura 9–61, onde se indicam as respostas do modelo para os componentes solúveis nos reactores R2 e R3 (linhas) e os valores observados no sistema para as variáveis S_{NH} e S_{NO} (pontos).

A Figura 9–62 constitui uma ampliação da Figura 9–61 na zona relativa ao azoto amoniacal. Dado que os valores de S_{NH} no efluente final são muito reduzidos, na Figura 9–61 a resposta do modelo e do sistema são praticamente coincidentes, não sendo possível fazer a sua apreciação de forma adequada. A Figura 9–62 permite assim visualizar correctamente essas 2 respostas.

No Quadro 9-47 apresenta-se a solução correspondente ao regime permanente, que serviu de base ao estabelecimento das condições iniciais no período de simulação dinâmica.

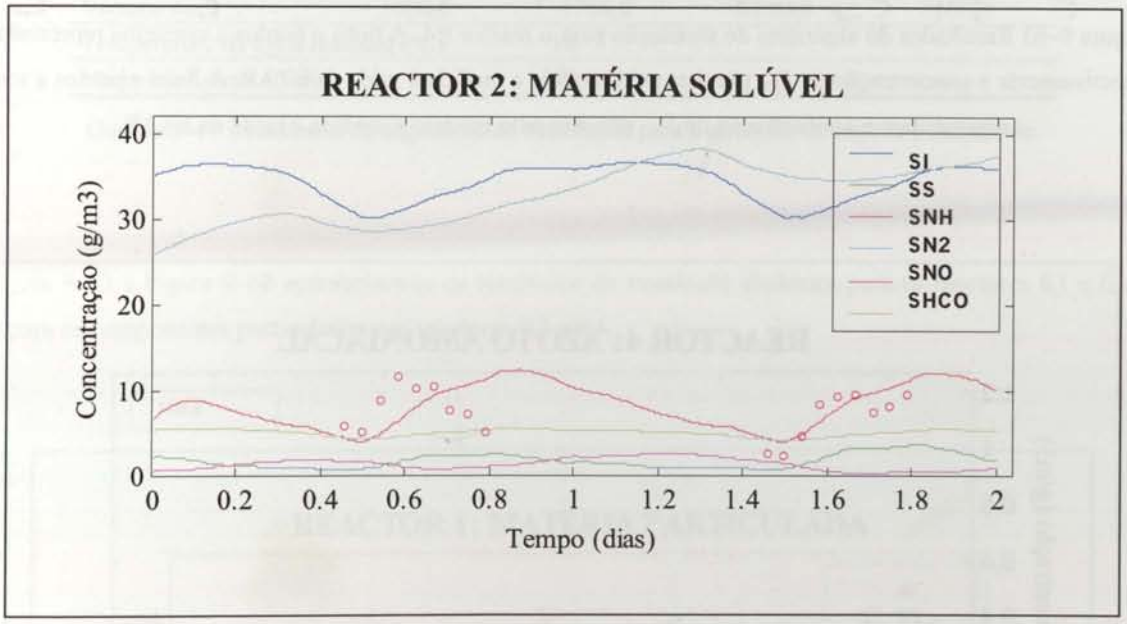


Figura 9–60 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R2. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de S_{NH} prevista pelo modelo e medida no reactor anóxico.

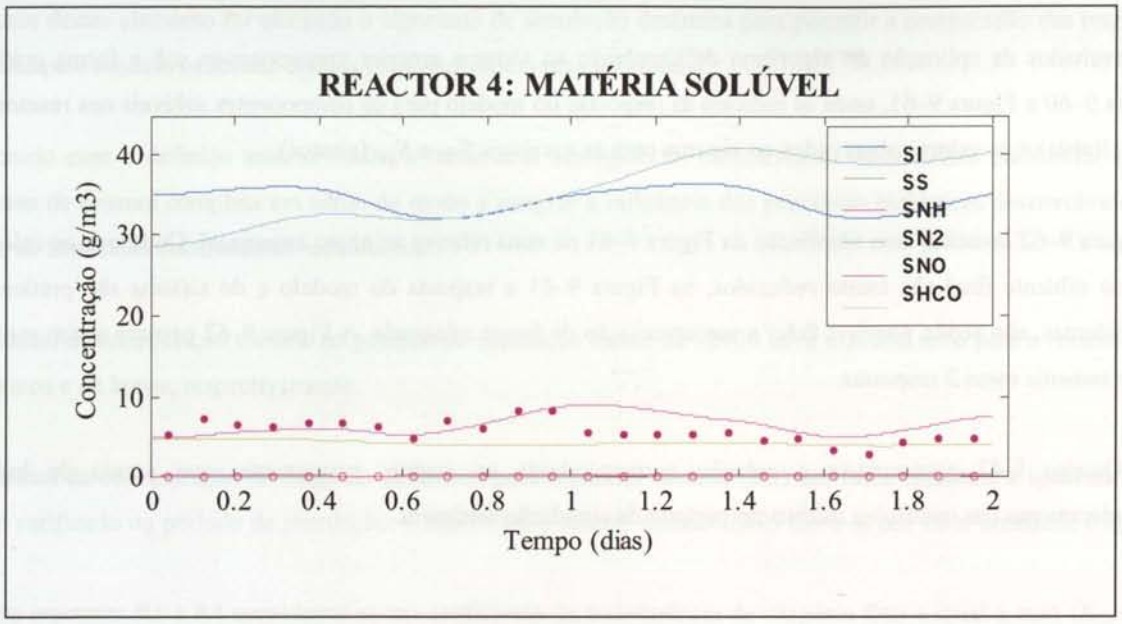


Figura 9–61 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R4. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de S_{NH} prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR. A linha e pontos a violeta representam a concentração de S_{NO} prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR.

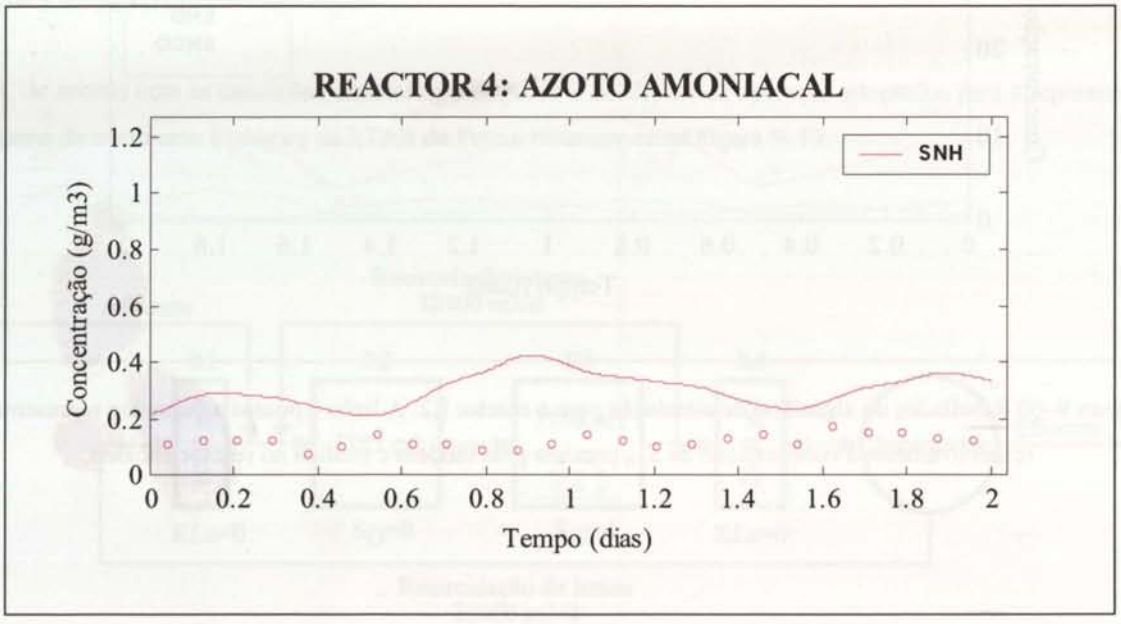


Figura 9–62 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R4. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de S_{NH} prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR.

Componente		Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
S_O	(mg CQO/l)	0,0	0,0	4,0	0,04
S_I	(mg CQO/l)	35,0	35,0	35,0	35,0
S_S	(mg CQO/l)	0,2	2,0	0,2	0,2
S_{NH}	(mg N/l)	0,6	6,6	0,3	0,3
S_{N2}	(mg N/l)	31,6	25,8	26,0	28,6
S_{NO}	(mg N/l)	2,0	0,6	7,2	5,0
S_{HCO}	(Mole/l)	5,0	5,5	4,6	4,7
X_I	(mg CQO/l)	4812,0	2856,0	2860,0	2862,0
X_S	(mg CQO/l)	64,8	59,8	48,6	42,4
X_H	(mg CQO/l)	1789,3	1068,0	1066,7	1065,2
X_{STO}	(mg CQO/l)	14,1	23,3	12,4	9,4
X_A	(mg CQO/l)	139,4	82,6	83,3	83,1
X_{TS}	(mg CQO/l)	6819,6	4089,7	4071,0	4062,1
	(mg SSV/l)	5114,7	3067,3	3053,3	3046,6
Volume (m^3)		1000,0	3700,0	7800,0	2500,0
Temperatura da água residual (°C)			18		
Idade das Lamas (dias)			42		

Quadro 9-47 Resultados do algoritmo de simulação para a situação de regime permanente.

Na Figura 9–63 a Figura 9–68 apresentam-se os resultados da simulação dinâmica para os reactores R1 e R3 bem como para os componentes particulados nos reactores R2 e R4.

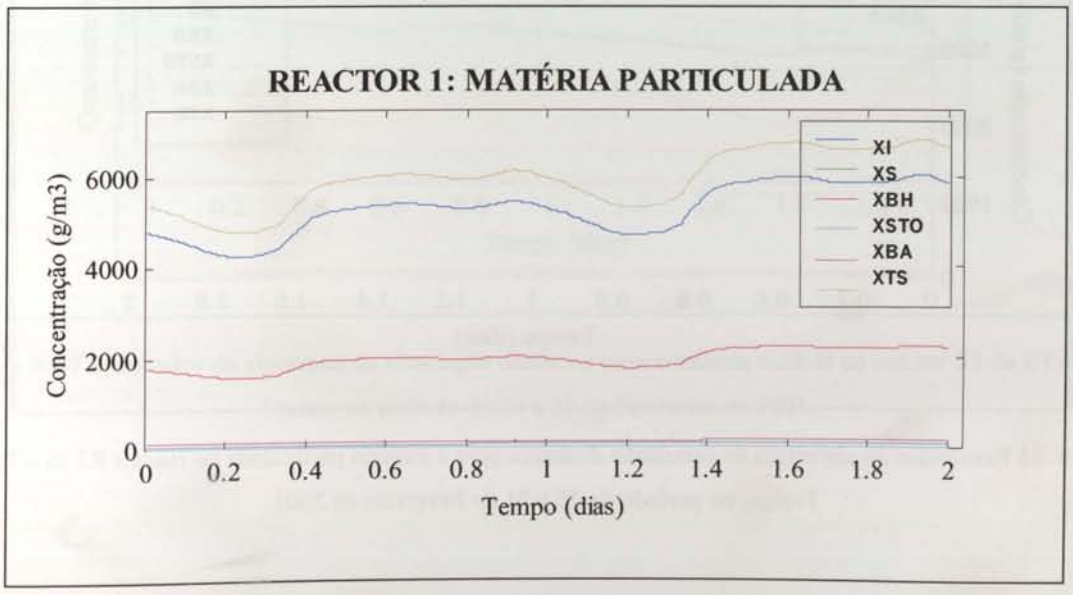


Figura 9–63 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R1 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

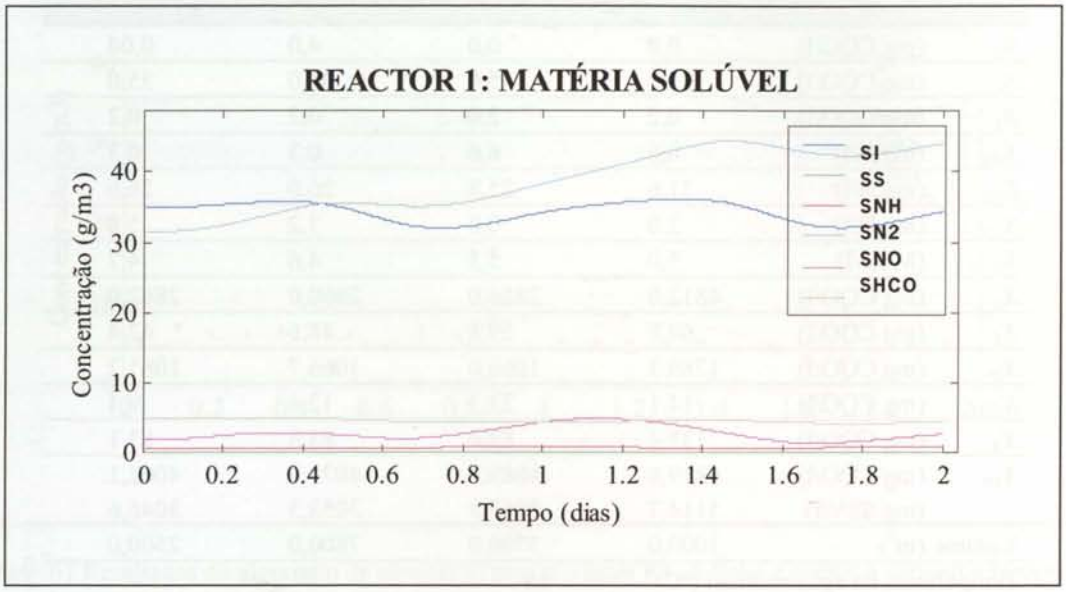


Figura 9–64 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria solúvel no reactor R1 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

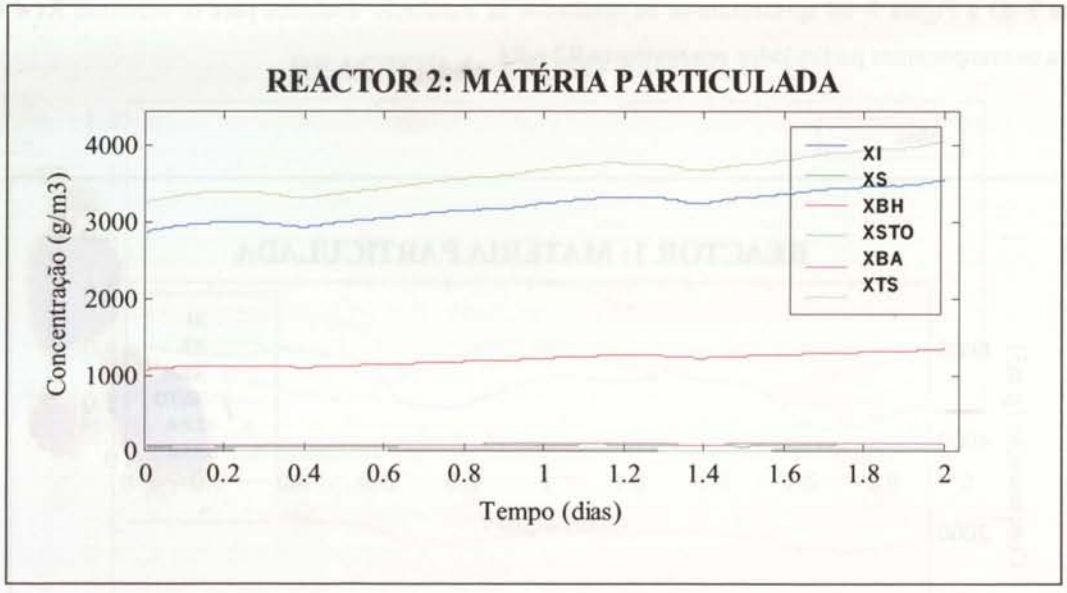


Figura 9–65 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R2 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

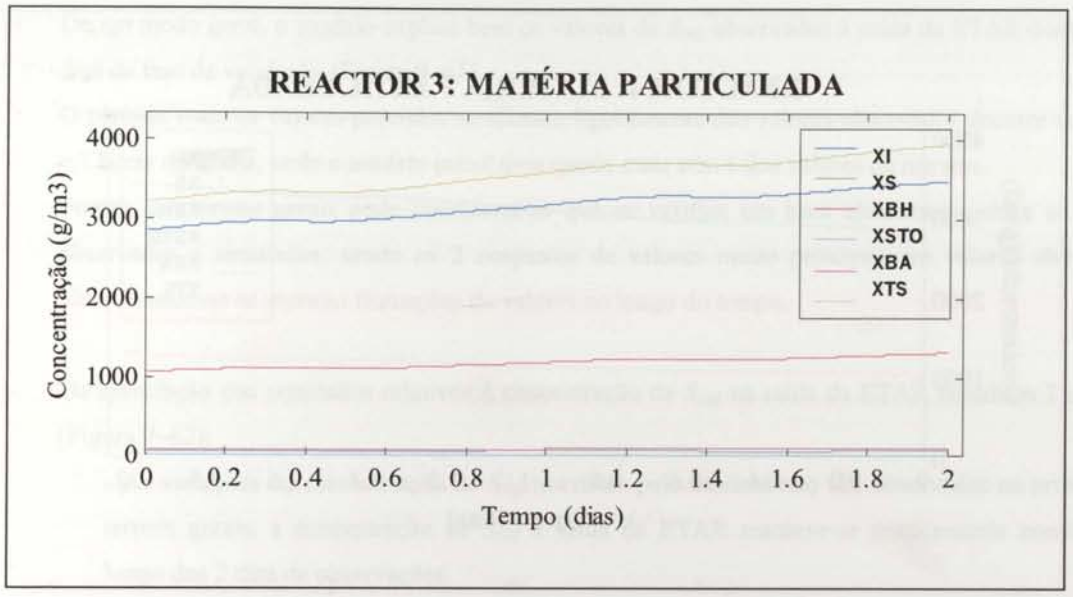


Figura 9–66 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R3 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

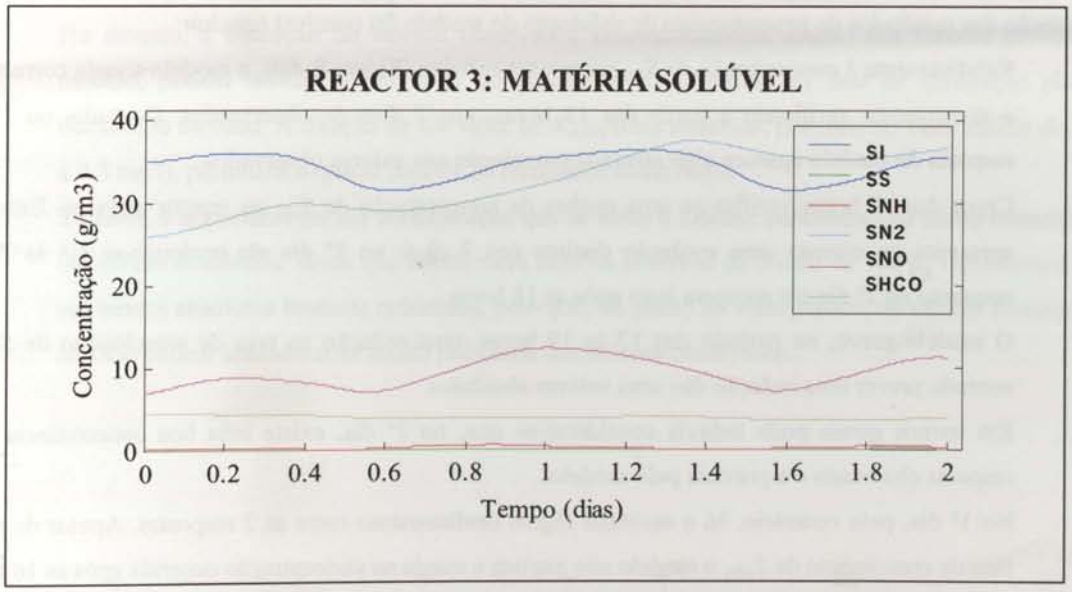


Figura 9–67 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria solúvel no reactor R3 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

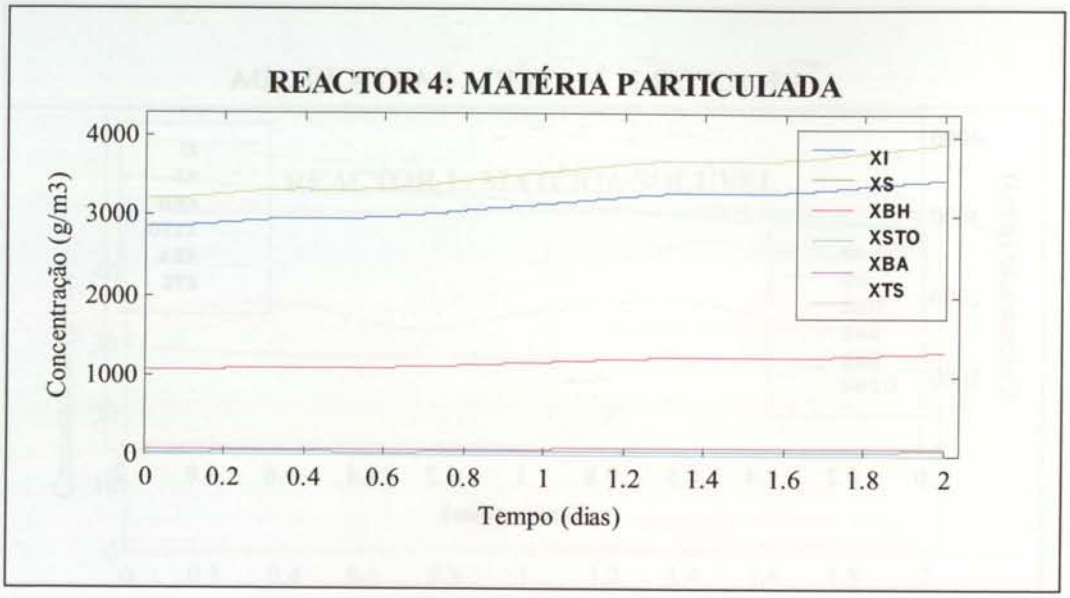


Figura 9–68 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R4 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001.

Da apreciação dos resultados do procedimento de validação do modelo foi possível concluir:

- Relativamente à concentração de S_{NH} no reactor anóxico (Figura 9–60), o modelo simula correctamente o crescimento verificado a partir das 12 horas, nos 2 dias de observações. Contudo, no 1º dia, a resposta do modelo aparece algo atrasada em relação aos valores observados.

  Cerca das 17 horas verifica-se uma quebra da concentração de S_{NH} no reactor anóxico. Esta quebra apresenta no entanto uma evolução distinta nos 2 dias: no 1º dia ela prolonga-se até às 19 horas enquanto no 2º dia ela recupera logo após as 18 horas.

  O modelo prevê, no período das 17 às 19 horas, uma redução na taxa de crescimento de S_{NH}, sem contudo prever uma redução dos seus valores absolutos.

  Em termos gerais pode todavia considerar-se que, no 2º dia, existe uma boa concordância entre a resposta observada e a prevista pelo modelo.

  No 1º dia, pelo contrário, há a assinalar algum desfasamento entre as 2 respostas. Apesar de prever a fase de crescimento de S_{NH}, o modelo não explica a queda na concentração ocorrida após as 16 horas.

  Esta quebra, está muito provavelmente associada a uma redução do teor de S_{NH} no afluente ao reactor biológico, que não foi considerada no algoritmo de simulação dado que este assume um diagrama de afluências de S_{NH} com uma configuração idêntica à observada para a CQO total i.e., um crescimento constante do S_{NH} afluente entre as 11 e as 19 horas (Figura 9–58).

  Assim, a discrepância resulta muito provavelmente de um erro na definição da concentração de azoto amoniacal no afluente e não na falta de capacidade do modelo para simular o comportamento do sistema.

- De um modo geral, o modelo explica bem os valores de S_{NO} observados à saída da ETAR durante os 2 dias da fase de validação (Figura 9–61).

  O período onde os valores previstos se afastam ligeiramente dos valores observados decorre entre as 1 e 7 horas do 2º dia, onde o modelo prevê uma queda mais suave dos valores de nitratos.

  Porém, em termos gerais pode considerar-se que se verifica um bom ajustamento entre os valores observados e simulados, sendo os 2 conjuntos de valores muito próximos em valores absolutos e identificando-se as mesmas flutuações de valores ao longo do tempo.

- Da apreciação dos resultados relativos à concentração de S_{NH} na saída da ETAR ressaltam 2 aspectos (Figura 9–62):

  - As variações da concentração de S_{NH} previstas pelo modelo não são observadas na prática. Em termos gerais, a concentração de S_{NH} à saída da ETAR manteve-se praticamente constante ao longo dos 2 dias de observações.

  - A concentração média de S_{NH} prevista pelo modelo é cerca do dobro da concentração média observada.

  Julga-se que estes resultados se devem fundamentalmente ao facto de os valores envolvidos serem muito reduzidos (valor médio de S_{NH} = 0.12 mg/l) pelo que, pequenos erros no processo de determinação analítica de S_{NH}, podem ter efeitos relativos bastante significativos.

  No entanto, a obtenção de valores observados sistematicamente abaixo dos valores previstos pelo modelo, podem indicar que o valor do parâmetro $K_{A,NH}$ obtido na fase de calibração pode estar demasiado elevado. A fixação de um valor de $K_{A,NH}$ mais reduzido, próximo do valor médio de S_{NH} (0.2 a 0.3 mg/l), permitiria explicar melhor os resultados observados.

  Todavia, é importante ter em consideração que se estão a discutir concentrações muito reduzidas e que os valores simulados, ainda que apresentem desvios relativos da ordem de 100%, representam desvios em termos absolutos bastante reduzidos, pelo que, do ponto de vista prático, os valores fornecidos pelo modelo podem considerar-se muito próximos dos valores observados.

10 DIMENSIONAMENTO OPTIMIZADO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA PARA A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONATADA E AZOTO

10.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Basicamente, o dimensionamento de um sistema de biomassa suspensa para a remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e do azoto consiste na definição das dimensões dos diferentes compartimentos do reactor biológico que, conjuntamente com as condições de operação do sistema, garantam o cumprimento dos requisitos definidos para a qualidade do efluente final.

As condições de operação do sistema englobam, no essencial, os caudais e cargas orgânicas afluentes ao reactor biológico, os caudais de recirculação de nitratos e de lamas, a idade de lamas do sistema e a temperatura média de operação.

Numa situação de dimensionamento é possível estimar, com maior ou menor rigor, os caudais e cargas orgânicas afluentes ao sistema, no período correspondente ao seu horizonte de projecto.

Fixadas essas condições, os níveis de qualidade pretendidos para o efluente final da ETAR determinam a quantidade de biomassa a manter no sistema ou, indirectamente, a idade de lamas a adoptar. Este é um conceito fundamental dos sistemas de biomassa suspensa: o elemento primordial no desempenho do reactor biológico é a quantidade total de biomassa presente e não a sua concentração.

Assim, do ponto de vista do dimensionamento económico do reactor biológico interessa trabalhar com a máxima concentração de biomassa possível de modo a minimizar o volume do reactor e os correspondentes custos de investimento.

No entanto, a adopção de concentrações de biomassa elevadas tem como contrapartida a aplicação de cargas de sólidos mais elevadas nos órgãos de decantação secundária.

Estes órgãos têm como funções fundamentais:

- A separação da biomassa do efluente final, garantindo a decantação, espessamento e recirculação da biomassa para o reactor biológico;
- A clarificação do efluente final;
- O armazenamento temporário das lamas durante a afluência de caudais elevados.

O desempenho dos decantadores nestas 3 funções é influenciado pelas suas características físicas (área, arranjo dos dispositivos de entrada e saída, etc.) e pelas suas condições de operação (caudal, características das lamas, etc.).

Na perspectiva do dimensionamento destes órgãos, os factores mais importantes são, no entanto, o caudal e as características das lamas afluentes, designadamente no que se refere às suas características de sedimentabilidade e à sua concentração. Estas características são determinantes no desempenho dos decantadores na sua função de decantação e espessamento que envolve cerca de 97% a 99% da massa de lamas afluentes ao decantador e que constitui uma função de primordial importância dado que o sistema exige uma contínua recirculação de biomassa para o reactor biológico.

Em termos gerais, a afluência de lamas com maior concentração e/ou piores características de sedimentabilidade determinam a necessidade de utilizar maiores áreas e profundidades de decantação, por forma a garantir o bom desempenho dos decantadores na sua função de decantação/espessamento.

Em consequência, a redução do volume do reactor biológico, ao conduzir a um aumento da concentração da biomassa afluente à decantação secundária, implica a utilização de maiores áreas de decantação.

Do ponto de vista da minimização dos custos globais do sistema de tratamento biológico existe assim a necessidade de determinar as dimensões do conjunto reactor biológico/decantação secundária que conduzam a um custo global mínimo, garantindo simultaneamente a qualidade pretendida para o efluente final.

Na Figura 10–1 representam-se esquematicamente a evolução dos custos do reactor biológico e da decantação secundária em função da concentração de lamas no reactor.

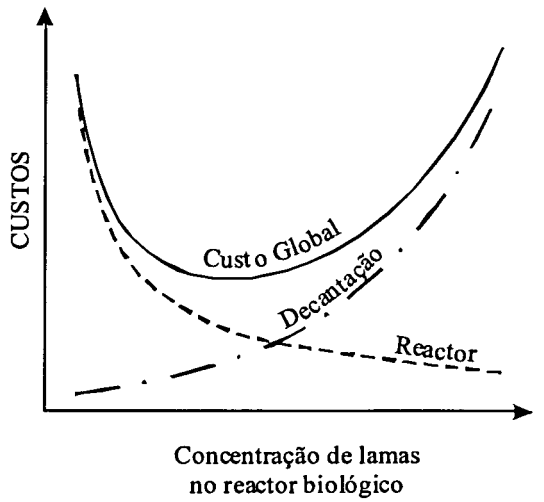


Figura 10–1 Evolução qualitativa dos custos globais do sistema de tratamento biológico em função da concentração de lamas no reactor.

Relativamente aos restantes 1% a 3% de SST afluentes aos órgãos de decantação secundária e perdidos através do efluente, o seu valor é determinante no desempenho global do sistema dado que exercem uma influência significativa na qualidade do efluente final. Todavia, não exercem qualquer influência no desenvolvimento dos processos biológicos no sistema dado que não afectam a concentração de biomassa no reactor biológico.

A fracção de SST perdida no efluente final depende apenas da eficiência dos órgãos de decantação secundário no desempenho da sua função de clarificação, sendo essa função influenciada por 3 factores principais:

- O arranjo das estruturas de entrada e saída;
- A ocorrência de curto circuitos hidráulicos e turbulência;
- A existência de câmara de floculação na entrada dos decantadores.

A profundidade e a área de decantação são condicionadas pela função de decantação/espessamento e não pela função de clarificação.

Assim, o procedimento de dimensionamento destes órgãos é composto por 2 fases principais:

- Definição da área e profundidade útil, de modo a garantir o correcto desempenho das funções de decantação/espessamento;
- Definição dos pormenores construtivos ao nível da entrada e saída dos decantadores, da colocação de deflectores de controlo do padrão de escoamento e eventual adopção de câmaras de floculação, por forma a optimizar a função de clarificação. Estes aspectos são normalmente definidos com base em soluções padrão, que não dependem da concentração das lamas no afluente à decantação secundária nem da área ou profundidade de decantação.

Deste modo, a abordagem adoptada para o desenvolvimento de um procedimento de dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária, incide apenas na definição da área e profundidade dos órgãos de decantação. A definição dos pormenores construtivos ao nível da entrada/saída do decantador, colocação de deflectores, etc., é feita à posteriori, com base em soluções típicas de eficiência comprovada.

Os avanços mais recentes no domínio da modelação dos sistemas de biomassa suspensa conduziram ao desenvolvimento dos modelos apresentados nos Capítulos 6 e 7, que permitem obter estimativas muito fiáveis da concentração de biomassa no reactor biológico e da qualidade do efluente final, dadas as características do reactor e as condições de operação do sistema.

De igual modo a investigação no domínio da caracterização da sedimentabilidade das lamas e a incorporação dessas características no dimensionamento dos órgãos de decantação secundária permitiram o desenvolvimento de procedimentos de dimensionamento bastante mais rigorosos, limitando a aplicação dos métodos tradicionais, assentes unicamente na aplicação de critérios baseados em cargas hidráulicas e/ou de sólidos.

Esses procedimentos de dimensionamento permitem a determinação da área de decantação com base na concentração e características de sedimentabilidade das lamas afluentes, medidas através de um dos seguintes parâmetros de sedimentabilidade:

- A velocidade de sedimentação de zona (*VSZ*), associada à metodologia de dimensionamento assente na teoria do fluxo;
- O índice específico de volume de lamas com agitação ($IEVL_{3,5}$), associado ao procedimento de dimensionamento proposto pelo WRC (Water Research Center) (White 1976);
- O índice de volume de lamas diluído (*IVLD*), utilizado no procedimento de dimensionamento proposto pelas normas Alemãs (ATV 1976, 1991, 1999, Kayser 2000) e Holandesas (STOWa 1981, 1983).

O dimensionamento conjunto do reactor biológico/decantação secundária utilizando as metodologias anteriores, conjugado com a aplicação de um método de optimização, permite um dimensionamento bastante mais rigoroso destes órgãos e a obtenção da solução de custo global mínimo que garanta simultaneamente a qualidade pretendida para o efluente final da ETAR.

A obtenção dessa solução que passamos a designar por *solução óptima* pressupõe a resolução de um problema de optimização que pode ser formulado genericamente do seguinte modo:

$$\begin{aligned} &\underset{x\in R^n}{\text{Minimizar}} && f(x) && \\ &\text{satisfazendo:} && && \\ & && g_i(x)=0 && i=1,\ldots,m_e \\ & && g_i(x)\le 0 && i=m_e+1,\text{K } m \\ & && l\le x\le u && \end{aligned} \qquad (10.1)$$

onde a função objectivo, $f(x)$, representa o custo global do sistema de tratamento biológico (custos de investimento e exploração) e as restrições $g_i(x)$ correspondem às equações que definem os modelos do reactor biológico, da decantação secundária e a qualidade do efluente final.

Como a função objectivo e a grande maioria das restrições são funções não lineares, o problema anterior pertence ao domínio da programação não linear.

Para a sua resolução foi estudada a aplicabilidade de 2 métodos que conduzem normalmente aos algoritmos mais eficientes e robustos: o método do gradiente reduzido generalizado (GRG) e o método da programação quadrática sequencial (PQS).

Para o desenvolvimento do algoritmo de dimensionamento optimizado foram utilizados algoritmos comerciais dos métodos de programação não linear atrás referidos. Para a resolução do problema de optimização pelo método do GRG foi utilizado o algoritmo GAMS/MINOS (GAMS Development Corporation, Brooke *et al.* 1998). Para a

resolução do problema de optimização pelo método da PQS foi utilizado o algoritmo MATLAB/FMINCON (MATLAB, Coleman 1999).

Na secção seguinte faz-se uma descrição dos 2 métodos de optimização utilizados nos algoritmos desenvolvidos para o dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária.

10.2 MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO

10.2.1 MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO

O algoritmo MINOS permite a resolução de problemas de optimização de 3 tipos: programação linear, programação não linear e programação mista inteira e não linear.

Na sua formulação mais genérica, os problemas de optimização resolúveis pelo algoritmo têm a seguinte forma:

$$\begin{array}{lllll} \text{Minimizar} & f(x) & +c^T x & +d^T y & \\ x, y \in R^n & & & & \\ \text{satisfazendo:} & & g(x) & +A_1 y <> b_1 & \\ & & A_2 x & +A_3 y <> b_2 & \\ & l \le x, y \le u & & & \end{array} \qquad (10.2)$$

onde os vectores c, d, b_1, b_2, l, u e as matrizes A_1, A_2, A_3 são constantes, $f(x)$ é uma função contínua, $g(x)$ é um vector de funções contínuas correspondentes às restrições do problema e o símbolo <> significa que as restrições podem ser definidas em termos de $\le$, = ou $\ge$.

Os componentes de x constituem as variáveis não lineares e os componentes de y as variáveis lineares do problema. De igual modo, a 1ª linha do bloco das restrições da equação (10.2) refere-se às restrições não lineares e a 2ª linha às restrições lineares. A última linha refere-se aos limites para os valores das variáveis do sistema.

O MINOS adopta estratégias distintas para a resolução do problema (10.2), em função do tipo de problema em causa. Caso alguma das restrições seja não linear, como acontece no problema do dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária, o MINOS emprega um algoritmo baseado num método proposto por Robinson (1972) (ver Murtagh e Saunders 1982).

O método envolve uma sequência de iterações principais, sendo resolvido em cada iteração um subproblema linear com restrições, construído a partir do problema principal. Cada subproblema é constituído por versões linearizadas das restrições não lineares assim como pelas restrições lineares do problema inicial.

No início da iteração principal k, x_k e λ_k constituem as estimativas das variáveis não lineares e dos multiplicadores de Lagrange associados às restrições não lineares. As restrições são linearizadas substituindo $g(x)$ na equação (10.2) pela função linear aproximada, na vizinhança de x_k:

$$g'(x,x_k) = g(x_k) + J(x_k)\cdot(x - x_k) \tag{10.3}$$

onde $J(x_k)$ é o Jacobiano das restrições não lineares avaliado no ponto x_k.

O subproblema resolvido na iteração principal k tem a forma seguinte:

$$\begin{array}{lllll} \text{Minimizar} & f(x) & +c^T x & +d^T y & -\lambda_k^T (g-g') + 0.5\rho (g-g')^T (g-g') \\ x, y \in R^n & & & & \\ \text{satisfazendo} & & g'(x) & +A_1 y <> b_1 & \\ & & A_2 x & +A_3 y <> b_2 & \\ & l \le x, y \le u & & & \end{array} \tag{10.4}$$

sendo a função objectivo o Lagrangeano aumentado do problema (10.2).

O algoritmo MINOS usa o método do GRG para a resolução do subproblema anterior. Para simplificar a notação na discussão do método do GRG, a equação (10.4) pode ser escrita sob a forma equivalente:

$$\begin{array}{lll} \underset{X \in R^n}{\text{Minimizar}} & f(X) & \\ \text{satisfazendo} & h_i(X) = 0 & i = 1,\text{K}\ ,m \\ & l \le X \le u & \end{array} \tag{10.5}$$

reunindo X as variáveis x, y na notação do problema (10.4) e eventuais variáveis de folga necessárias à transformação das inequações em equações.

A primeira fase do método do GRG consiste em efectuar a partição do vector X em variáveis dependentes W e variáveis independentes Z, também designadas por variáveis básicas e não básicas:

$$X = \begin{bmatrix} W \\ Z \end{bmatrix} \qquad \begin{array}{l} m \text{ variaveis dependentes} \\ n-m \text{ variaveis independentes} \end{array} \tag{10.6}$$

As variáveis W são escolhidas de modo a estarem estritamente dentro dos limites do problema:

$$l \le W \le u \tag{10.7}$$

e indicam-se como os primeiros componentes do vector X na equação (10.6) apenas para simplificar a notação da equação.

Assumindo que em cada iteração o ponto X_k é um *ponto regular* (i.e. os vectores $\nabla h_i(X_k)$ são linearmente independentes), a matriz $(m \times n)$[1] dos gradientes das restrições $\left[\nabla h_i(X_k)\right]^T$ tem m colunas linearmente independentes e pode ser decomposta numa matriz quadrada B $(m \times m)$ e numa matriz C $(m \times (n-m))$:

$$\left[\nabla h(X_k)\right]^T = [B, C] \tag{10.8}$$

A assunção de regularidade do ponto X_k implica que, para determinada escolha das variáveis dependentes, W, a matriz B é *não singular.*

Assim, a escolha das variáveis W é feita de modo a observar a equação (10.7) e garantir a não singularidade de B. Uma técnica utilizada para realizar essa operação pode ser encontrada em Belegundu e Chandrupatla (1999).

A não singularidade de B permite a aplicação do teorema da função implícita que estabelece que existe uma vizinhança de X_k onde, para Z nessa vizinhança, $W(Z)$ é uma função diferenciável de Z garantindo simultaneamente $h(W(Z), Z) = 0$. Assim, a função $f(X)$ pode ser tomada como uma função implícita de Z: $f = f(W(Z), Z)$.

O gradiente de f em ordem a Z, no espaço $(n\text{-}m)$, é designado por *gradiente reduzido* e é dado por:

$$R^T = \frac{df}{dZ} = \frac{\partial f}{\partial Z} + \frac{\partial f}{\partial W}\frac{\partial W}{\partial Z} \tag{10.9}$$

Diferenciando $h(W(Z), Z) = 0$ obtém-se

$$B \cdot \frac{\partial W}{\partial Z} + C = 0 \tag{10.10}$$

e combinando as 2 equações anteriores obtém-se:

---

[1] definindo $\nabla h(x) = \left[\frac{dh}{dx_1}, \frac{dh}{dx_2}, \mathrm{K}, \frac{dh}{dx_n}\right]^T$

$$R^T = \frac{\partial f}{\partial Z} - \frac{\partial f}{\partial W} B^{-1} C \tag{10.11}$$

O vector coluna p que define a direcção de busca ou a direcção descendente é então determinado com base no gradiente reduzido R.

À semelhança do efectuado para X, o vector p é decomposto em 2 vectores associados às variáveis W e Z:

$$p = \begin{bmatrix} p_W \\ p_Z \end{bmatrix} \tag{10.12}$$

A direcção p_Z é então definida como a direcção mais descendente no espaço Z, a partir dos componentes do vector R, com os elementos de Z que se encontram no limite do domínio possível mantidos inalterados de modo a não violar os limites das variáveis de decisão i.e.:

$$p_{Z,i} = \begin{cases} -R_i & \\ 0 & \text{se } Z_i = l_i \text{ e } R_i > 0 \\ 0 & \text{se } Z_i = u_i \text{ e } R_i < 0 \end{cases} \tag{10.13}$$

A direcção p_W é obtida da equação (10.10):

$$dW = -B^{-1} C \, dZ \qquad \Rightarrow \qquad p_W = -B^{-1} C \, p_Z \tag{10.14}$$

Caso se obtenha $p = 0$ então o ponto X_k satisfaz as condições de Kuhn-Tucker (CKT) e constitui a solução do problema.

Caso $p \neq 0$, o novo ponto no processo iterativo de resolução do problema é determinado pela expressão:

$$X_{k+1} = X_k + \alpha_k p \tag{10.15}$$

Onde α_k, o passo em cada iteração, é determinado por um processo de pesquisa linear semelhante ao referido no Capítulo 8, devendo garantir-se que $l \leq X_{k+1} \leq u$

Como as restrições do problema (10.4) são lineares demonstra-se (Belegundu e Chandrupatla 1999) que X_{k+1} é um novo ponto que garante uma redução no valor da função objectivo pelo que o processo iterativo converge até à obtenção da solução final (para restrições não lineares é necessário impor condições adicionais de modo a garantir que X_{k+1} corresponda a uma redução do valor da função objectivo - ver Belegundu e Chandrupatla 1999).

Note-se, por fim, que um aspecto fundamental na garantia de convergência do método é que a estimativa inicial X_0 satisfaça as restrições do problema i.e.: $h_i(X_0)=0\ ;\ l \le X_0 \le u$.

10.2.2 MÉTODO DA PROGRAMAÇÃO QUADRÁTICA SEQUENCIAL

No essencial, o método da PQS pode ser visto como a aplicação do método de Newton na resolução das condições de Kuhn-Tucker.

As equações de Kuhn-Tucker constituem as condições necessárias de optimalidade para os problemas de optimização com restrições. Uma solução que satisfaça as CKT corresponde a um óptimo local ou a um "*ponto sela*" da função objectivo. Todavia, se o problema de optimização for convexo i.e. se a função objectivo e as restrições forem funções convexas então as CKT são as condições necessárias e suficientes para garantir a obtenção de um óptimo global do problema.

Para a formulação geral do problema de optimização definido na equação (10.1), as CKT podem ser escritas sob a forma:

$$\begin{aligned} &\nabla f\left(x^*\right)+\sum_{i=1}^{m}\lambda_i^*\cdot\nabla g_i\left(x^*\right)=0 \\ &\nabla g_i\left(x^*\right)=0 \qquad i=1,\mathrm{K}\ ,m_e \\ &\lambda_i^*\ge 0 \qquad\qquad i=m_e+1,\mathrm{K}\ ,m \end{aligned} \tag{10.16}$$

onde a 1ª equação estabelece o cancelamento das derivadas da função objectivo e das restrições activas no ponto x^*, correspondente à solução do problema.

Para garantir o cancelamento das derivadas é necessário que os multiplicadores de Lagrange $(\lambda_i^*, i=1,\mathrm{K}\ ,m)$ compensem as diferenças entre as derivadas da função objectivo e das restrições.

Dado que nesta expressão apenas se consideram as restrições activas, as restrições não activas não devem ser incluídas na formação do Lagrangeano. Isso é estabelecido implicitamente nas 2 últimas expressões em (10.16).

A solução das equações de Kuhn-Tucker formam a base do método da PQS. Para a resolução do problema de programação não linear com restrições definido por essas condições, o método da PQS obtém a direcção de busca, em cada iteração (p_k), resolvendo um subproblema de programação quadrática i.e., um problema com uma função objectivo quadrática e com restrições lineares.

Esse subproblema de programação quadrática obtém-se aplicando às equações de Kuhn-Tucker a expressão do método de Newton para a definição da direcção de busca. O subproblema a resolver em cada iteração tem então a seguinte forma geral:

$$\begin{aligned} &\text{Minimizar} && \frac{1}{2} p_k^T H_k p_k + \nabla f(x_k)^T p_k && \\ &\text{satisfazendo} && \nabla g_i(x_k)^T p_k + g_i(x_k) = 0 && i = 1,\text{K}\ , m_e \\ & && \nabla g_i(x_k)^T p_k + g_i(x_k) \le 0 && i = m_e + 1,\text{K}\ , m \end{aligned} \tag{10.17}$$

onde a matriz H_k é uma aproximação positiva definida da matriz Hessiana do Lagrangeano do problema, sendo actualizada em cada iteração por aplicação do método de Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS) e p_k representa a direcção de busca.

Este subproblema é resolvido por um algoritmo de programação quadrática e a sua solução permite obter um novo ponto no processo iterativo de determinação da solução do problema principal:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k \tag{10.18}$$

O passo α_k é determinado por um procedimento de pesquisa linear do tipo referido no Capítulo 8. O algoritmo utilizado consiste em determinar o valor de α_k que produz um decréscimo suficiente numa função de mérito do tipo proposto por Han (1977) e Powell (1983):

$$\begin{aligned} &\psi(x) = f(x) + \sum_{i=1}^{m_e} r_i \cdot g_i(x) + \sum_{i=m_e+1}^{m} r_i \cdot \max\{0, g_i(x)\} \\ &\text{com} \\ &r_i = (r_{k+1})_i = \max_i \left\{ \lambda_i, \frac{1}{2}\left((r_k)_i + \lambda_i \right) \right\} \end{aligned} \tag{10.19}$$

A função mérito é utilizada na pesquisa linear dos problemas com restrições de modo a fazer intervir a amplitude da violação das restrições na análise do decréscimo da função objectivo. A função de mérito é constituída pela soma da função objectivo e de um termo que avalia a amplitude da violação das restrições. Se o novo ponto reduz o valor da função objectivo e a amplitude da violação das restrições então, o valor da função de mérito decresce e o novo ponto é aceite. Em muitas situações, contudo, reduções na função objectivo obtêm-se à custa da violação de restrições e vice versa pelo que a função de mérito balança estes 2 aspectos.

10.3 ALGORITMOS DE DIMENSIONAMENTO OPTIMIZADO

10.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA DE OPTIMIZAÇÃO

Conforme referido na descrição geral do problema, o dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária constitui um problema de programação não linear com restrições, com a estrutura geral definida na equação (10.1).

A função objectivo define o custo global do sistema de tratamento biológico, composto por 2 parcelas distintas:

- A parcela dos custos de investimento que engloba custos associados à construção de órgãos e aquisição de equipamentos e tem uma realização coincidente com a fase de construção;
- A parcela dos custos de exploração que, de um modo geral, engloba os encargos com pessoal, os custos energéticos, os custos dos reagentes e os encargos de conservação e tem um realização distribuída no tempo.

Para a definição dos custos de investimento dos sistemas de biomassa suspensa com nitrificação desnitrificação, é necessário determinar os custos associados aos seguintes componentes do sistema:

- Reactores (construção civil);
- Equipamento de arejamento nos reactores aeróbios;
- Equipamento de agitação das lamas nos reactores anóxicos;
- Grupos de bombagem das linhas de recirculação;
- Órgãos de decantação secundária (construção civil);
- Equipamento dos órgãos de decantação secundária.

Nestes custos não é necessário incluir os termos associados à aquisição de terrenos, terraplanagens, instalações eléctricas, arranjos exteriores e instrumentação dado que, para efeito de comparação de alternativas, podem considerar-se independentes das dimensões dos órgãos de tratamento biológico.

Para a sua avaliação adoptaram-se funções de custo que serão discutidas em 10.3.2 e que estabelecem os custos de investimento globais (construção civil e equipamento) para o reactor biológico e decantação secundária, em função do volume e área superficial desses órgãos.

Relativamente aos custos de exploração contemplam-se unicamente a parcela dos consumos energéticos, formada basicamente pelos custos associados à recirculação de nitratos, recirculação de lamas, ao arejamento e à agitação das lamas nos reactores anóxicos.

Para efeito de comparação de soluções alternativas, as restantes fracções dos custos de exploração podem considerar-se independentes das dimensões dos órgãos de tratamento biológico pelo que não são incluídas nesta análise.

Conhecidas as características do afluente ao sistema e fixados o níveis de tratamento pretendidos, o consumo total de oxigénio num sistema com nitrificação desnitrificação depende basicamente das proporções relativas dos compartimentos aeróbios e anóxicos do reactor biológico. Uma maior fracção de volume anóxico reduz o consumo total de oxigénio em virtude de parte da matéria orgânica afluente ser degradada em ambiente anóxico, com recurso ao consumo de nitratos como receptor terminal de electrões, em substituição do oxigénio.

Assim, fixadas as concentrações de oxigénio nos compartimentos aeróbios, as características do afluente e os níveis de tratamento pretendidos, os custos de exploração são função unicamente dos volumes dos reactores (custos associados ao arejamento e agitação das lamas) e dos caudais de recirculação (custos associados à bombagem nas linhas de recirculação de nitratos e de lamas).

Em resultado, a função objectivo do problema de optimização do sistema de tratamento biológico é dada pela seguinte expressão geral:

$$f(x) = f(V, A_{dec}, Q_{IR}, Q_R) = CI_{rb}(V) + CI_{dec}(A_{dec}) + CE(V, Q_{IR}, Q_R) \tag{10.20}$$

onde $CI_{rb}(V)$ representa os custos de investimento do reactor biológico, $CI_{dec}(A_{dec})$ os custos de investimento da decantação secundária, $CE(V,Q_{IR}, Q_R)$ os custos de exploração globais e os termos V, A_{dec}, Q_{IR}, e Q_R constituem as variáveis de decisão do problema: volumes dos compartimentos do reactor biológico, área total de decantação, caudais de recirculação interna e caudal de recirculação de lamas.

Relativamente às restrições do problema elas são formadas por 4 blocos de equações:

- As equações do modelo do reactor biológico;
- As equações do modelo da decantação secundária;
- As equações que definem a qualidade do efluente final;
- As equações que estabelecem limites para as variáveis de decisão e de estado.

O bloco de equações relativas ao modelo do reactor biológico é constituído pelas equações de balanço mássico para cada um dos reactores do sistema, para a situação de funcionamento em regime permanente. O modelo adoptado para o reactor biológico foi o ASM1 ou o ASM3 pelo que as restrições são expressões idênticas às definidas no Capítulo 6, quando se abordou o desenvolvimento de algoritmos de simulação baseados nestes modelos, não se repetindo aqui a sua apresentação.

Relativamente ao modelo a adoptar para a decantação secundária, existia à partida um vasto leque de opções dentro dos métodos de dimensionamento baseados nas características de sedimentabilidade das lamas, referidos em 10.1.

Estudos recentes sobre a metodologia baseada no fluxo de sedimentação, realizados em decantadores circulares e rectangulares de diversas ETAR's, indicaram uma tendência dessa metodologia para sobrestimar a carga de sólidos admissível no decantador em cerca de 25% (Ekama *et al.* 1997). Todavia na fase actual de conhecimentos não há evidências suficientes que apontem para a adopção de um factor de correcção de 25% para os resultados desta metodologia e/ou que essa correcção seja aplicável a todos os tipos de decantadores (Ekama *et al.* 1997). Desse modo pode considerar-se que a aplicabilidade desta metodologia no dimensionamento da decantação secundária não está ainda definitivamente estabelecida.

As mesmas considerações podem ser feitas relativamente ao método do WRC que, na prática, baseia-se directamente na teoria do fluxo.

Como resultado, estas metodologias baseadas na teoria do fluxo foram excluídas como potenciais modelos de dimensionamento da decantação secundária.

A metodologia STOWa para o dimensionamento da decantação secundária deriva da metodologia ATV (1973, 1976) sendo basicamente uma adaptação das normas ATV às condições particulares que existem nos Países Baixos, onde o nível freático é bastante elevado. Como consequência, as profundidades dos decantadores na Holanda são bastante mais reduzidas que nos restante países europeus, de modo a minimizar a ocorrência de problemas durante a fase de construção. Assim, a metodologia STOWa conduz a soluções com maior área de decantação e menor profundidade. Dado que as condições particulares que condicionam a estrutura da metodologia STOWa não se verificam com frequência no nosso País, esta metodologia foi igualmente rejeitada como potencial modelo de dimensionamento da decantação secundária.

Deste modo optou-se pela aplicação do modelo de dimensionamento proposto nas normas ATV. Decidiu-se utilizar a metodologia indicada nas normas ATV (1976) em vez da indicada em ATV (1991) em virtude de conduzirem a resultados muito semelhantes (Ekama *et al.* 1997) e a última apresentar uma estrutura menos favorável para a implementação do algoritmo de optimização.

O modelo da decantação secundária é, assim, constituído pelo conjunto de equações definido em ATV (1976) e que se passa a descrever.

A área de decantação (A_{dec}) é avaliada pela expressão:

$$q_A = \frac{Q_p}{A_{dec}} \leq 2400\left(X_{af,p} \cdot IVLD\right)^{-1,34} \text{ (m/h)} \qquad (10.21)$$

onde q_A representa a carga hidráulica, Q_p o caudal de ponta e $X_{af,p}$ a concentração de lamas no afluente à decantação secundária (i.e. no último compartimento de reactor biológico), durante a ocorrência do caudal de ponta, sendo o

valor limite para a carga hidráulica de 1,6 m/h para decantadores de escoamento horizontal e 2,0 m/h para decantadores de escoamento vertical.

Relativamente à profundidade total do decantador esta é dividida em 4 zonas (Figura 10–2).

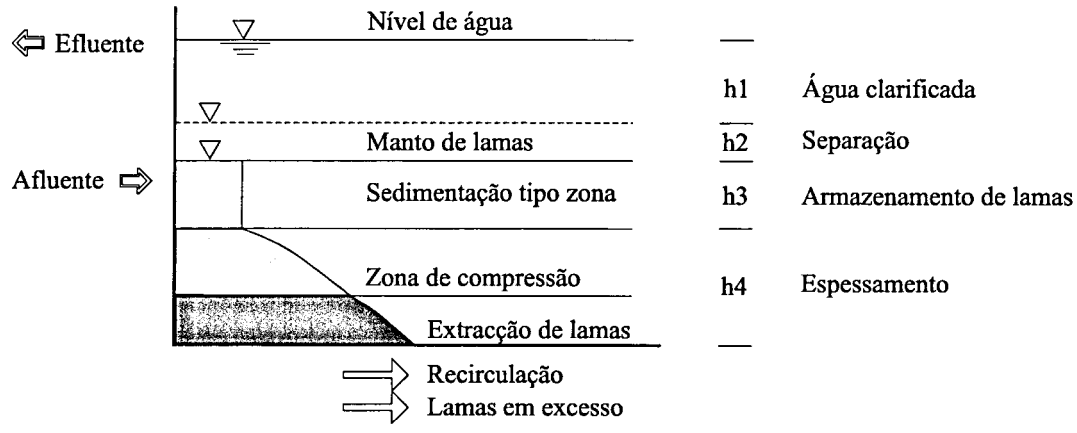


Figura 10–2 Perfil típico da concentração de sólidos num decantador secundário adoptado nas normas ATV (adaptado de Ekama *et al.* 1997).

A zona de água clarificada (h1) e a zona de separação (h2) têm profundidades estabelecidas empiricamente em mais de 0,5 m e 0,8-1,0 m respectivamente. Se a profundidade calculada para a zona de armazenamento de lamas (h3) for superior a 1 m então h2 pode ser reduzido para 0,5 m.

A zona de armazenamento de lamas (h3) é definida a partir da massa de lamas transferida do reactor biológico para o decantador durante a afluência do caudal de ponta à ETAR.

Dado que a concentração de lamas nos diferentes compartimentos do reactor biológico é sensivelmente constante, essa massa de lamas pode ser avaliada pelo produto $\Delta X_{rb} \cdot V_{rb}$, onde ΔX_{rb} representa a variação da concentração de lamas no reactor biológico durante a ocorrência do pico de caudal e V_{rb} o volume total do reactor biológico.

De modo a evitar a sobrecarga de sólidos no decantador secundário, com a consequente ascensão do manto de lamas e perda de sólidos no efluente final, esta massa de lamas tem de ser armazenada no decantador secundário.

A concentração das lamas armazenadas na zona 3 é estabelecida a partir dos dados de sedimentabilidade das lamas de Merkel (1971, 1971b) e fixa-se no valor correspondente à concentração das lamas na transição entre a sedimentação tipo zona e a sedimentação na faixa de compressão. De acordo com os dados experimentais de Merkel essa concentração é dada por:

$$X_C = \frac{480}{IVLD} \text{ (g/l)} \tag{10.22}$$

pelo que h3 pode ser avaliada por:

$$h3 = \Delta X_{rb} \cdot V_{rb} \cdot \frac{IVLD}{480 A_{dec}} \text{ (m)} \tag{10.23}$$

A transferência de lamas do reactor biológico para o decantador durante a afluência do caudal de ponta reduz a concentração de lamas no reactor:

$$X_{rb,p} = X_{rb} - \Delta X_{rb} \tag{10.24}$$

onde X_{rb} e $X_{rb,p}$ representam a concentração média de lamas no reactor biológico para as condições de afluência do caudal médio e de ponta, respectivamente.

Este aspecto é tomado em consideração no dimensionamento dos decantadores dado que permite considerar uma carga hidráulica inferior (equação (10.21)) e uma área de decantação inferior à que se obteria, caso não se considerasse essa redução na concentração das lamas afluentes. Contudo, quanto maior a transferência de lamas para o decantador, maior o valor de h3 e maior a profundidade total do decantador. Na metodologia ATV existe assim a possibilidade de permutar área por profundidade de decantação, de modo a obter a relação área/profundidade que melhor se adapte ao problema em questão. Contudo, as normas estabelecem um limite máximo para ΔX_{rb} de 30% ou 1300 mg/l (o menor dos dois valores).

A profundidade da zona de compactação (h4) é calculada com base na fracção do volume ocupado pelas lamas, ao fim de 30 minutos de sedimentação num teste de avaliação do *IVLD* efectuado com lamas com concentração igual à verificada no reactor.

A profundidade h4 é assim função de VLD_{30} sendo dada por

$$h4 = \frac{VLD_{30}}{1000} = \frac{X_{af,p} \cdot IVLD}{1000} \text{ (m)} \tag{10.25}$$

Finalmente, a profundidade total média do decantador é dada pela soma das 4 parcelas anteriores:

$$h = h1 + h2 + h3 + h4 \tag{10.26}$$

O caudal de recirculação de lamas é calculado a partir da concentração máxima de lamas que é possível atingir na linha de recirculação. Esta concentração, para as condições de caudal médio e de ponta, é estimada pelas expressões:

$$X_{R\max} = \frac{1200}{IVLD} \quad \text{(g/l)}$$
$$X_{R\max,p} = \frac{1200}{IVLD} + 2 \quad \text{(g/l)} \tag{10.27}$$

De posse dos valores de $X_{R\max,p}$, $X_{R\max,p}$ a razão e o caudal de recirculação de lamas (R , Q_R , R_p , $Q_{R,p}$) são avaliados com base num balanço mássico das lamas no decantador:

$$R = \frac{X_{rb}}{X_{R\max} - X_{rb}}$$
$$Q_R = R \cdot Q$$
$$R_p = \frac{X_{rb,p}}{X_{R\max,p} - X_{rb,p}} \tag{10.28}$$
$$Q_{R,p} = R_p \cdot Q_p$$

Assim, o conjunto anterior de equações traduz o modelo adoptado para o dimensionamento da decantação secundária e constitui o correspondente bloco de restrições no problema de programação não linear definido na equação (10.1).

O bloco de restrições que define a qualidade do efluente final impõe limites para a concentração dos componentes iguais ou inferiores aos VMA definidos na legislação em vigor (DL 152/97 de 19 de Junho, DL 348/98 de 9 de Novembro, DL 261/99 de 7 de Julho).

Dado que o modelo utiliza a CQO como unidade de medida da matéria orgânica, para um sistema de remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e do azoto as restrições da qualidade do efluente final são[2]:

CQO_T	≤ 125 mg/l		
N_T	≤ 15 mg/l	(10000 - 100000 e.p.)	(10.29)
	≤ 10 mg/l	(mais de 100000 e.p.)	
SST	≤ 35 mg/l		

[2] Obviamente, as condições relativas ao limite para a CBO_5 podem igualmente ser incorporadas desde que se estabeleça a relação CQO/CBO_5 para a água residual em causa.

Com base na caracterização da água residual nos modelos ASM1 e ASM3, a CQO_T no efluente final é formada por 2 fracções: uma solúvel e outra particulada.

A fracção solúvel é dada pela soma das concentrações dos componentes S_S e S_I no último compartimento do reactor biológico.

A fracção particulada depende unicamente da concentração de *SST* no efluente final (SST_{ef}) e portanto depende fundamentalmente da eficiência de clarificação do decantador.

Para a sua avaliação adoptou-se a expressão:

$$CQO_{X,ef} = \frac{f_{SSV,ef} \cdot SST_{ef}}{i_{TSX}} \tag{10.30}$$

onde $CQO_{X,ef}$ representa a CQO particulada no efluente final, $f_{SSV,ef}$ a fracção de sólidos voláteis nos SST_{ef} e i_{TSX} a razão *SSV/CQO* para os sólidos voláteis no efluente final.

Assim, a restrição relativa à concentração da CQO no efluente final é:

$$S_{S,n} + S_{I,n} + \frac{f_{SSV,ef} \cdot SST_{ef}}{i_{TSX}} \leq 125 \text{ mg/l} \tag{10.31}$$

onde o índice *n* refere o último compartimento do reactor biológico.

De igual modo, o azoto total no efluente final é composto por uma fracção solúvel e uma particulada. A fracção solúvel é a soma da concentração do azoto orgânico solúvel, azoto amoniacal e nitratos:

$$N_{T,soluvel} \begin{cases} = i_{NSI} \cdot S_I + S_{ND} + S_{NH} + S_{NO} & (ASM1) \\ = i_{NSI} \cdot S_I + i_{NSS} \cdot S_S + S_{NH} + S_{NO} & (ASM3) \end{cases} \tag{10.32}$$

A fracção particulada é avaliada, em função dos $SST_{ef.}$ por uma expressão semelhante à definida para a CQO particulada:

$$N_{T,particulada} = \frac{f_{SSV,ef} \cdot SST_{ef} \cdot i_{NX}}{i_{TSX}} \tag{10.33}$$

onde i_{NX} representa a relação *N/CQO* para os sólidos voláteis no efluente final da ETAR.

Finalmente tem-se o bloco relativo aos limites para as variáveis de decisão e de estado.

Os limites para o volume dos compartimentos aeróbios do reactor biológico são definidos com base em critérios associados à energia específica de agitação.

Para uma dada potência de arejamento instalada, a energia específica de agitação varia na razão inversa do volume do reactor. A adopção de volumes muito reduzidos para o reactor conduz a valores excessivos da energia de agitação específica que, por sua vez, induzem esforços excessivos sobre os flocos biológicos, dificultando o processo de floculação das lamas e criando problemas na clarificação do efluente final. Pelo contrário, volumes excessivos do reactor conduzem a energias específicas de agitação muito baixas tornando necessária a introdução de dispositivos de agitação adicionais o que é energeticamente ineficiente.

Para evitar estas duas situações extremas são introduzidas restrições ao volume dos compartimentos aeróbios.

A restrição para o limite superior do volume dos compartimentos aeróbios (V_U) é definida por uma das expressões:

$$V \le V_U = \frac{1000 \cdot P}{\Pi_{LP}} \qquad \text{(arejadores mecânicos)}$$
$$V \le V_U = \frac{1000 \cdot Q_{ar}}{\Pi_{LQ}} \qquad \text{(arejamento por difusores)} \tag{10.34}$$

onde P representa a potência dos arejadores (KW), Q_{ar} o caudal de ar insuflado, Π_{LP} o limite inferior da potência específica de arejamento (W/m^3) e Π_{LQ} o limite inferior do caudal específico de ar insuflado (m^3/min/1000m^3).

Os valores adoptados para Π_{LP} e Π_{LQ} foram 20 W/m^3 e 37 m^3/min/1000m^3 respectivamente (Metcalf & Eddy 1991, EPA 1989, WEF 1992, WPCF 1988).

A restrição para o limite inferior do volume dos compartimentos aeróbios (V_L) é dada por uma das expressões:

$$V \ge V_L = \frac{1000 \cdot P}{\Pi_{UP}} \qquad \text{(arejadores mecânicos)}$$
$$V \ge V_L = \frac{1000 \cdot Q_{ar}}{\Pi_{UQ}} \qquad \text{(arejamento por difusores)} \tag{10.35}$$

onde Π_{UP} representa o limite superior da potência específica de arejamento (W/m^3) e Π_{UQ} o limite superior do caudal específico de ar insuflado ($m^3/min/1000m^3$) tendo-se adoptado os valores 60 W/m^3 e 90 $m^3/min/1000m^3$ respectivamente (Metcalf & Eddy 1991, EPA 1989, WEF 1992, WPCF 1988).

A determinação da potência de arejamento ou do caudal de ar insuflado é definida por 2 outras equações que, consoante o tipo de sistema de arejamento instalado, constituirá uma restrição adicional ao modelo do reactor biológico:

$$P = f_{p,SO}\frac{MS_O}{TTO}$$

$$Q_{ar} = f_{p,SO}\frac{MS_O}{1,2\ \text{Kg ar/m}^3 \cdot 0,232\ \text{Kg O}_2\ /\ \text{Kg ar} \cdot ETO} \qquad (10.36)$$

onde $f_{p,SO}$ representa o factor de ponta de consumo de oxigénio, MS_O a massa de oxigénio consumida diariamente (KgO_2/dia), TTO a taxa de transferência de oxigénio dos arejadores mecânicos (KgO_2/KW/d) e ETO a eficiência de transferência de oxigénio do sistema de injecção de ar, sendo o consumo de oxigénio determinado pelas restrições relativas ao modelo do reactor biológico. Os valores adoptados para $f_{P,SO}$, TTO e ETO foram 1.5, 24.0 KgO_2/KW/d e 10% respectivamente.

Obviamente estas restrições não se aplicam aos reactores anóxicos. Para estes reactores definiu-se apenas um limite superior que se fixa numa fracção, f_{AE} , do volume do reactor aeróbio imediatamente a jusante. Essa fracção foi fixada em 100%.

Relativamente aos caudais de recirculação de nitratos estabeleceram-se limites inferior e superior de 100% e 600% do caudal médio afluente ao reactor biológico.

Para a decantação secundária o limite inferior da área de decantação foi estabelecido em função do caudal de ponta afluente e da carga hidráulica máxima admissível fixada em 1,6 m/h ou 2,0 m/h para decantadores com escoamento horizontal ou escoamento vertical, respectivamente (ATV 1976). O limite superior da área de decantação fixou-se arbitrariamente com base numa carga hidráulica de 15% do valor máximo admissível.

O conjunto de equações anteriores formam o modelo global adoptado no dimensionamento optimizado do sistema reactor biológico/decantação secundária e constituem as restrições do problema de programação não linear de minimização da função objectivo definida pela equação (10.20).

10.3.2 DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES DE CUSTO

10.3.2.1 CUSTOS DE INVESTIMENTO

Para a definição das funções de custos de investimento das unidades de tratamento biológico foram utilizadas duas fontes de informação distintas: "EPA Areawide Assessment Procedures Manual: Performance and Cost" e um estudo económico recente sobre custos de investimento em ETAR's (Soler e Poch 1998).

As estimativas baseadas nas curvas de custos propostas pela EPA são válidas apenas para efeito de comparação de soluções alternativas podendo haver algum desvio entre as estimativas de custos obtidas e os custos efectivos do sistema. Em todo o caso, as curvas foram actualizadas com base em custos de investimento obtidos em ETAR's recentemente construídas em Portugal.

O trabalho de Soler e Poch resulta da análise de custos de investimento em 56 ETAR's em fase de construção ou recentemente construídas (à época do desenvolvimento do estudo), na região autónoma da Catalunha, com capacidades entre 100 e 10000 m^3/d. Os valores de custos reportam-se ao ano de 1996. Assim, estes elementos servem apenas para comparação de soluções alternativas e não para a previsão dos custos efectivos dos órgãos de tratamento.

Desenvolveram-se 2 conjuntos de funções de custos distintas, baseadas nas 2 fontes de informação anteriores, podendo o algoritmo de optimização optar por qualquer delas.

A curva de custos de investimento indicada pela EPA (EPA 1976) para reactores aeróbios, em função do volume do reactor, apresenta-se na Figura 10–3. Esta curva refere-se a sistemas de arejamento por difusores e inclui o custo dos tanques, equipamento de arejamento (incluindo tubagens) e edifício dos compressores. Considerou-se que estes valores são extensíveis aos sistemas de arejamento com arejadores mecânicos de superfície apesar de haver previsivelmente uma ligeira redução nos custos globais. No entanto, para efeito de comparação de soluções alternativas e atendendo a que o tipo de sistema de arejamento é idêntico em todas essas soluções alternativas, a adopção dessa hipótese não interfere nos resultados finais do problema.

A curva de custos para os reactores anóxicos obteve-se a partir da curva anterior, considerando que os custos dos equipamentos nos reactores aeróbios correspondem a 40% dos custos totais de investimento, tendo-se definido esse valor com base na análise da repartição dos custos de construção civil e equipamento para os reactores biológicos de ETAR's recentemente construídas no nosso País.

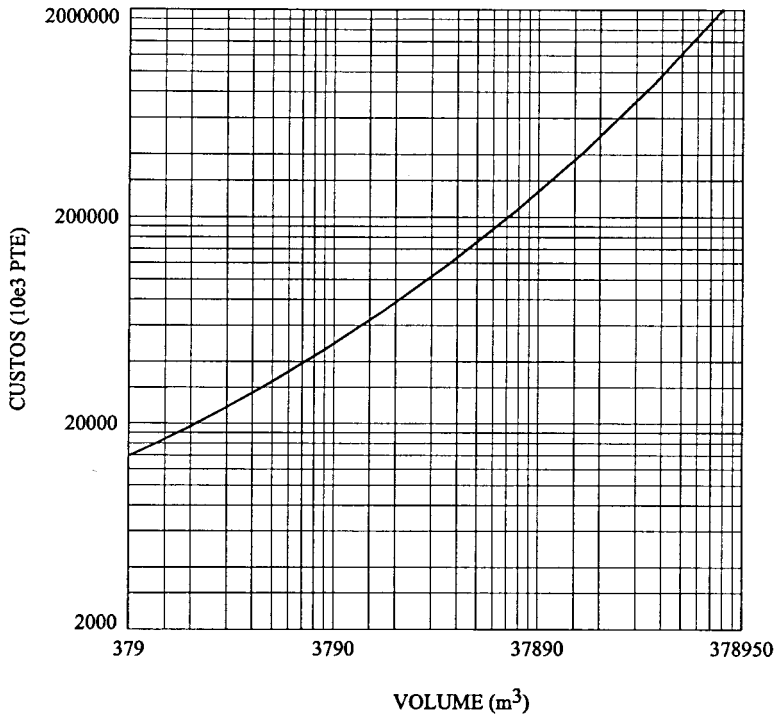


Figura 10–3 Curva de custos de investimento em reactores aeróbios (adaptado de EPA 1976).

Com base nos elementos informativos anteriores definiram-se funções de custo para reactores aeróbios e anóxicos, em função do respectivo volume. As expressões obtidas foram:

$$CI_{rb,A} = -6.33E-5 \cdot V^2 + 28.39 \cdot V + 17265 \quad (10^3 \text{ PTE})$$
$$CI_{rb,NOX} = 0.6 \cdot CI_{rb,A} \quad (10^3 \text{ PTE}) \qquad (10.37)$$

onde o volume do reactor é dado em m^3 e os custos de investimento são dados em milhares de escudos.

A curva de custos de investimento para a decantação secundária, incluindo o equipamento de extracção e recirculação de lamas, indica-se na Figura 10–4.

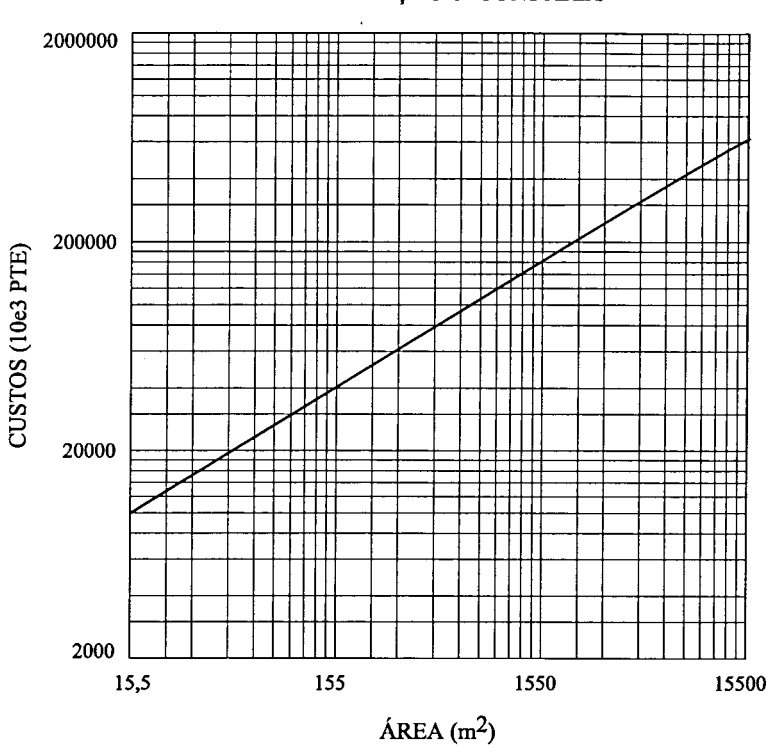


Figura 10–4 Curva de custos de investimento para a decantação secundária (adaptado de EPA 1976).

Com base nestes elementos obteve-se a expressão para os custos de investimento globais das unidades de decantação secundária:

$$CI_{dec} = 1918 \cdot A_{dec}^{0.6025} \qquad (10^3 \text{ PTE}) \tag{10.38}$$

onde a área de decantação é dada em m^2 e os custos de investimento são dados em milhares de escudos.

No estudo económico desenvolvido por Soler e Poch é proposta a seguinte função de custos para o reactor biológico (adaptada para fazer a conversão de pesetas a escudos):

$$CI_{rb,A} = f_{PE} \cdot \left[294.5 \cdot V^{0.563} + 321.26 \cdot V^{0.557} \right] \qquad (10^3 \text{ PTE}) \tag{10.39}$$

onde f_{PE} é o factor de conversão de pesetas em escudos e o volume do reactor vem em m^3.

Na equação anterior a 1ª parcela é relativa aos custos globais de construção civil e a 2ª parcela aos custos globais do equipamento electro-mecânico. Assim, para os reactores anóxicos podemos considerar a seguinte função de custos:

$$CI_{rb,NOX} = f_{PE} \cdot \left[294.5 \cdot V^{0.563} \right] \qquad (10^3 \text{ PTE}) \qquad (10.40)$$

Para a decantação secundária a equação proposta é:

$$CI_{dec} = f_{PE} \left[209.2 \cdot A_{dec}^{0.708} + 193.88 \cdot D_{dec}^{1.133} \right] \qquad (10^3 \text{ PTE}) \qquad (10.41)$$

sendo a 1ª parcela relativa aos custos globais de construção civil e a 2ª parcela relativa aos custos do equipamento electro-mecânico, obtidos em função do diâmetro do decantador (D_{dec}) e com a área e diâmetro da unidade de decantação dados em m^2 e m.

10.3.2.2 CUSTOS DE EXPLORAÇÃO

Conforme justificado anteriormente os custos de exploração considerados para a comparação das soluções alternativas resumem-se aos custos energéticos associados aos sistemas de arejamento, recirculação de nitratos, recirculação de lamas e agitação da biomassa nos reactores anóxicos.

Contrariamente ao verificado para os custos de investimento, os custos de exploração têm uma realização distribuída ao longo da vida útil da obra pelo que não podem ser simplesmente adicionados aos custos de investimento para efeitos de análise económica de soluções alternativas. Essa análise pode efectuar-se por 2 processos: por actualização de todos os custos ao ano inicial ou ano zero do projecto ou por comparação dos custos anuais das soluções alternativas.

A 2ª opção é normalmente adoptada em situações em que os valores anuais tendem a ser relativamente constantes o que não ocorre nos sistemas de tratamento de efluentes onde a população servida e os custos de exploração tendem a crescer ao longo da vida útil da obra. Assim optou-se por realizar a comparação de alternativas através da actualização dos custos de exploração ao ano zero.

O valor anual dos encargos associados ao sistema de arejamento são obtidos pela expressão:

$$CE_{ar} = CKWh \cdot 24 \cdot 365 \cdot \sum_{i=1}^{na} \frac{MS_{O,i}}{TTO} \qquad (10^3 \text{ PTE}) \qquad (10.42)$$

onde *CKWh* representa o custo do KWh (10^3 PTE), *na* o número de compartimentos aeróbios do reactor biológico e os outros termos têm o significado definido anteriormente.

O consumo de oxigénio (MS_O) é calculado pelas equações do modelo do reactor biológico para a situação de caudal e carga orgânica considerada no dimensionamento do sistema i.e. as condições médias verificadas no horizonte do projecto. Este consumo é normalmente bastante inferior na fase inicial do projecto, crescendo gradualmente até ao valor máximo verificado no ano horizonte do projecto.

Mantendo-se invariantes as restantes condições do sistema verifica-se que o consumo total de oxigénio é proporcional ao caudal de água residual afluente pelo que a variação do consumo de oxigénio ao longo do tempo é proporcional à variação do caudal médio afluente ao sistema. Esta condição permite avaliar a evolução do consumo médio de oxigénio ao longo do projecto, em função do crescimento dos caudais médios afluentes.

Os encargos com a agitação dos reactores anóxicos tem um valor anual fixo e proporcional aos volumes dos reactores, sendo o seu valor definido por:

$$CE_{ag} = CKWh \cdot 24 \cdot 365 \cdot \sum_{i=1}^{nnox} V_i \cdot \Pi_{NOX} \qquad (10^3 \text{ PTE}) \tag{10.43}$$

onde *nnox* representa o número de reactores anóxicos do sistema e Π_{NOX} a energia específica de agitação nos reactores anóxicos que se fixa em 0,01 KW/m^3.

Os encargos com a recirculação de nitratos tem um valor anual dado por:

$$CE_{IR} = CKWh \cdot 24 \cdot 365 \cdot \sum_{i=1}^{nir} P_{IR,i} \qquad (10^3 \text{ PTE}) \tag{10.44}$$

onde *nir* representa o número de recirculações de nitratos no sistema e $P_{IR,i}$ a potência de funcionamento dos grupos de recirculação de nitratos, obtida em função do caudal e da altura total de elevação dos grupos.

Admitiu-se para o caudal de recirculação de nitratos (Q_{IR}) uma variação ao longo da vida útil do sistema igual à definida para o caudal afluente i.e. considerou-se constante a razão de recirculação de nitratos. Reflecte-se assim o natural crescimento dos caudais recirculados, acompanhando o crescimento da população servida e dos caudais afluentes ao sistema.

Por sua vez, os encargos anuais com a recirculação de lamas são dados por:

$$CE_R = CKWh \cdot 24 \cdot 365 \cdot P_R \qquad (10^3 \text{ PTE}) \tag{10.45}$$

onde P_R representa a potência de funcionamento dos grupos de recirculação de lamas obtida em função do caudal e da altura total de elevação dos grupos. À semelhança do definido para a recirculação de nitratos, admitiu-se para o caudal de recirculação de lamas (Q_R) uma variação ao longo da vida útil do sistema igual à definida para o caudal afluente i.e. considerou-se constante a razão de recirculação de lamas.

As expressões anteriores fornecem os custos anuais das várias parcelas dos encargos de exploração.

Para actualizar os custos a realizar no ano n para valores correspondentes ao ano zero é necessário aplicar uma taxa de actualização que é função dos valores médios das taxas de inflação (i) e de juro (j), esperadas no período:

$$TA = \frac{(1+i)^n}{(1+j)^n} \tag{10.46}$$

O valor total dos custos de exploração durante a vida útil da obra pode assim ser avaliado por:

$$CE = \sum_{k=1}^{N} \left(CE_{ar,k} + CE_{ag,k} + CE_{IR,k} + CE_{R,k} \right) \cdot \frac{(1+i)^k}{(1+j)^k} \tag{10.47}$$

onde N representa o número de anos correspondente à vida útil do sistema.

10.3.3 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS NA LINGUAGEM GAMS

Conforme referido em 10.1, para o desenvolvimento dos algoritmos de dimensionamento optimizado do sistema reactor biológico/decantação secundária baseados no método do GRG, foi utilizado o algoritmo de optimização MINOS. A utilização deste algoritmo exige o desenvolvimento do modelo do sistema a optimizar na linguagem de programação GAMS, acrónimo para " General Algebraic Modeling System".

Esta linguagem foi especificamente desenvolvida para permitir uma formulação standard dos problemas de optimização, possibilitando a representação de modelos vastos e complexos de uma forma independente do tipo de algoritmo utilizado na sua resolução.

Nesta secção apresenta-se a formulação adoptada para o problema do dimensionamento optimizado do conjunto reactor biológico/decantação secundária, que conduziu ao algoritmo de dimensionamento optimizado designado por *RBD2*.

Basicamente, a estrutura dos modelos GAMS têm a forma indicada na Figura 10–5.

O 1° bloco do modelo corresponde à declaração dos conjuntos (*SETS*) que constituem os índices na representação algébrica do modelo.

No RBD2 este bloco contém os diversos índices do problema: índices dos reactores (1,2,...,*N*), índices dos componentes e processos do modelo do reactor biológico, etc.. Assim, e.g., num sistema tipo MLE modelado pelo ASM1, o índice relativo aos reactores varia entre 1 e 2 e o índice dos componentes varia entre 1 e 13.

No 2° bloco do programa são fornecidos os dados do problema sob a forma de escalares e parâmetros, em secções identificadas pelas palavras chave *SCALARS* e *PARAMETERS*.

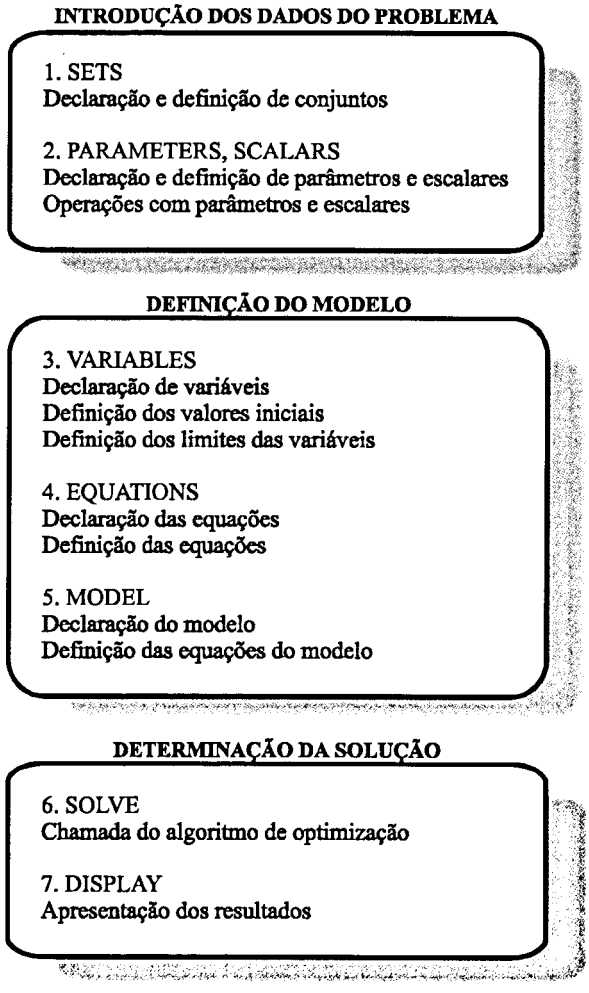


Figura 10–5 Estrutura dos modelos GAMS.

Na secção dos escalares são declarados e definidos os dados escalares do problema. Os parâmetros no GAMS podem ser vistos como vectores ou matrizes contendo dados do problema (contendo escalares). Os índices desses

vectores ou matrizes são definidos no bloco anterior dos conjuntos (*SETS*). Na secção dos *PARAMETERS* são declarados e definidos todos os dados que podem ser expressos sob a forma de parâmetros.

No RBD2 são definidos como escalares dados como a idade das lamas, caudal médio e caudal de ponta, potências específicas mínima e máxima de agitação, parâmetros estequiométricos e cinéticos, etc. No grupo dos parâmetros são incluídos dados como as cargas orgânicas afluentes ao sistema sob a forma de vectores contendo a concentração de cada um dos componentes do modelo do reactor biológico, a repartição do caudal afluente pelos diversos compartimentos do reactor, a matriz estequiométrica e, de um modo geral, todos os dados do problema que se apresentem sob a forma matricial.

Na parte final deste bloco são efectuados cálculos que envolvem unicamente os dados fornecidos e que permitem a determinação de factores constantes a utilizar nas equações do problema de optimização.

Segue-se a secção de definição do modelo global do sistema a optimizar que se inicia com o bloco de declaração de variáveis identificado pela palavra chave *VARIABLES*.

Neste bloco são declaradas todas as variáveis do modelo global do sistema de tratamento biológico englobando portanto as variáveis associadas ao modelo do reactor biológico e ao modelo da decantação secundária.

A estrutura adoptada para o modelo do reactor biológico tem uma metodologia de caracterização do sistema semelhante à definida no Capítulo 6, quando se abordou o desenvolvimento dos algoritmos de simulação. De igual modo, as equações do modelo do reactor biológico são idênticas às definidas na secção 6.3.2.3 para a obtenção da solução em regime permanente.

Assim, no essencial, as variáveis relativas ao reactor biológico são as indicadas no Capítulo 6 pelo que não serão novamente apresentadas.

Foi contudo introduzida uma nova variável, X_{af}, que representa a concentração de sólidos suspensos totais no afluente ao decantador, cujo valor é determinado com base nos *SSV* no último compartimento do reactor biológico, de acordo com a metodologia exposta mais adiante.

Relativamente ao modelo da decantação secundária foram declaradas as variáveis definidas em 10.3.1 designadamente a área de decantação e as profundidades das diferentes zonas do decantador (os caudais de recirculação de lamas e nitratos estão incluídos no modelo do reactor biológico).

Relativamente à função objectivo foi declarada a variável *CUSTO* que avalia os custos globais do sistema.

Para a iniciação do algoritmo de optimização é necessário fornecer estimativas iniciais para as variáveis do problema i.e., definir o estado inicial do sistema. Conforme referido em 10.2.1, no método do GRG é importante

fornecer uma estimativa inicial que satisfaça as restrições do problema, de modo a garantir a convergência do método.

No presente caso isso significa arbitrar valores para as variáveis de decisão (volumes dos reactores, área de decantação, caudais de recirculação) e determinar os correspondentes valores das variáveis de estado, por resolução do sistema de equações dos modelos do reactor e decantação, a maioria das quais não é linear.

Dado que a linguagem GAMS é específica para a formulação de problemas de optimização, não possui mecanismos de programação adequados para a resolução de sistemas de equações não lineares. Assim, optou-se pela resolução desse sistema de equações na plataforma MATLAB, com base nos algoritmos já desenvolvidos no Capítulo 6 para a obtenção da solução em regime permanente, sendo esses resultados, em seguida, passados ao GAMS através de uma interface específica GAMS/MATLAB desenvolvida por Ferris (1999). Basicamente, esta interface permite fazer a transferência de "escalares" e "parâmetros" do ambiente MATLAB para o ambiente GAMS, substituindo os valores definidos no código GAMS para esses elementos.

Finalmente o bloco de declaração de variáveis é completado com a definição dos limites das variáveis do sistema. Para as variáveis de estado estabeleceu-se apenas a condição de positividade i.e. definiu-se apenas o limite inferior zero. Para as variáveis de decisão estabeleceram-se os limites definidos em 10.3.1.

A parte do algoritmo relativa à definição do modelo do sistema termina com os blocos de declaração e definição das equações.

A sintaxe do GAMS exige a existência de um bloco de *EQUATION DECLARATION* onde é atribuída uma designação a cada equação do modelo que passa a funcionar como identificador da equação (este procedimento facilita a construção de variantes do modelo por substituição de equações referenciadas por esses identificadores).

Assim, nesse bloco são dadas designações à função objectivo e a todas as equações do modelo do reactor biológico e decantação secundária.

No bloco seguinte, designado por *EQUATION DEFINITION* são finalmente especificadas todas as equações do problema. Essas equações foram já discutidas anteriormente à excepção da expressão para o cálculo de X_{af}.

O modelo ASM1 não entra em consideração com a fracção não volátil dos *SST* afluentes ao reactor biológico. Assim, os valores dos *SST* no reactor biológico determinados por este modelo não contemplam a acumulação de sólidos minerais afluentes ao sistema.

A sua avaliação pode ser feita por 2 vias: definindo a concentração da fracção mineral dos *SST* afluentes ao reactor ou definindo a relação $f_{SSV,rb} = SSV/SST$ no reactor biológico.

No 1º caso a concentração da fracção mineral dos *SST* no reactor biológico pode ser determinada com base num balanço mássico desse componente no sistema, atendendo a que se trata de um componente inerte e desprezando os sólidos perdidos no efluente final: Nessas condições, a equação de balanço mássico relativa a esta fracção dos SST permite escrever:

$$X_M = \frac{Q \cdot IL}{V} \cdot X_{M,0} \tag{10.48}$$

onde X_M representa a concentração de sólidos suspensos minerais no reactor biológico, *IL* a idade de lamas, Q o caudal médio afluente, *V* o volume total do reactor biológico e $X_{M,0}$ a concentração de sólidos suspensos minerais no afluente.

Este valor deve ser adicionado aos restantes componentes particulados do modelo (excepto X_{ND}) para obter o valor de X_{af}.

No 2º caso o valor de X_{af} é obtido directamente a partir dos *SSV* no reactor biológico, dados pela soma dos componentes particulados no último compartimento do reactor (excepto X_{ND}).

$$X_{af} = \frac{SSV}{f_{SSV,rb}} \tag{10.49}$$

Para o ASM3 o conhecimento de $X_{M,0}$ permite a obtenção directa de X_{af} a partir do modelo. Contudo a avaliação com base na relação *SSV/SST* é igualmente possível dado que o modelo permite também a obtenção dos *SSV* no reactor biológico.

Dado que é normalmente mais fácil estimar a relação $f_{SSV,rb}$ que $X_{M,0}$, optou-se por implementar a metodologia baseada no parâmetro $f_{SSV,rb}$. No entanto, o algoritmo é facilmente modificado para contemplar a outra hipótese.

O algoritmo de dimensionamento optimizado termina com as declarações *MODEL* e *SOLVE* onde é atribuída uma designação ao modelo, fornecida a lista das equações que o constituem e chamado o algoritmo de optimização, neste caso o algoritmo *MINOS*.

Dada a reduzida flexibilidade da linguagem GAMS na manipulação de dados e apresentação de resultados, o algoritmo foi concebido de modo a ser "chamado" e apresentar os resultados a partir da plataforma MATLAB, que possui recursos bastante superiores e mais "amigáveis" nesse domínio.

Para a caracterização do sistema a optimizar e definir a estimativa inicial do estado do sistema foi criado um conjunto de interfaces gráficas (IG) na linguagem MATLAB. Estas IG's apresentam um conjunto de "janelas" onde são fornecidos os dados do sistema, permitindo realizar essa entrada de forma interactiva ou a partir de um ficheiro de dados previamente armazenado numa entrada interactiva anterior. As interfaces apresentam uma configuração idêntica à definida no Capítulo 6 para os algoritmos de simulação dinâmica, apresentando-se na Figura 10–6 e Figura 10–7, um exemplo de uma entrada interactiva de caracterização de um sistema tipo Bardenpho.

De posse destes dados e ainda na plataforma MATLAB, procede-se em seguida à definição do estado do sistema a partir da resolução do sistema de equações de balanço mássico.

O estado do sistema, a correspondente estimativa das variáveis de decisão e, em opção, um conjunto de outros dados do sistema (parâmetros estequiométricos e cinéticos, composição do afluente, etc) são então passados à plataforma GAMS/MINOS onde é resolvido o problema de optimização. Para tal é utilizada a interface específica GAMS/MATLAB (Ferris 1999) que, no essencial, permite a passagem de "escalares" e/ou "parâmetros" para o ambiente GAMS e o retorno da solução para o ambiente MATLAB sob a forma de uma variável estruturada ("structure").

Deste modo, a utilização do algoritmo de optimização é bastante simplificada dado que a comunicação com o utilizador é efectuada sempre no ambiente MATLAB, que proporciona uma enorme flexibilidade para alterar os dados do sistema e analisar diferentes situações, alterações essas que, no ambiente GAMS, teriam de ser efectuadas no próprio código do algoritmo.

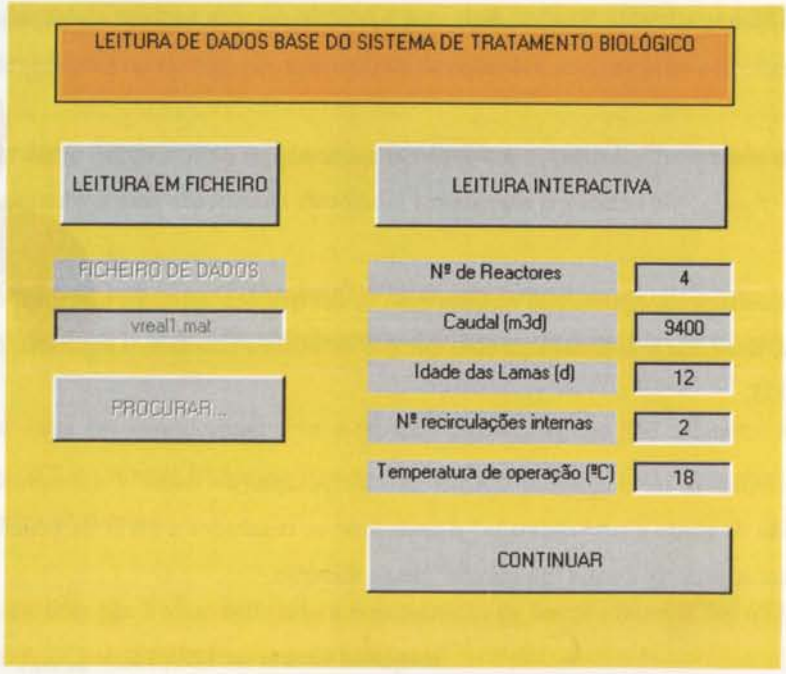


Figura 10–6 Interface gráfica de caracterização do sistema. Janela de definição de dados base em leitura interactiva.

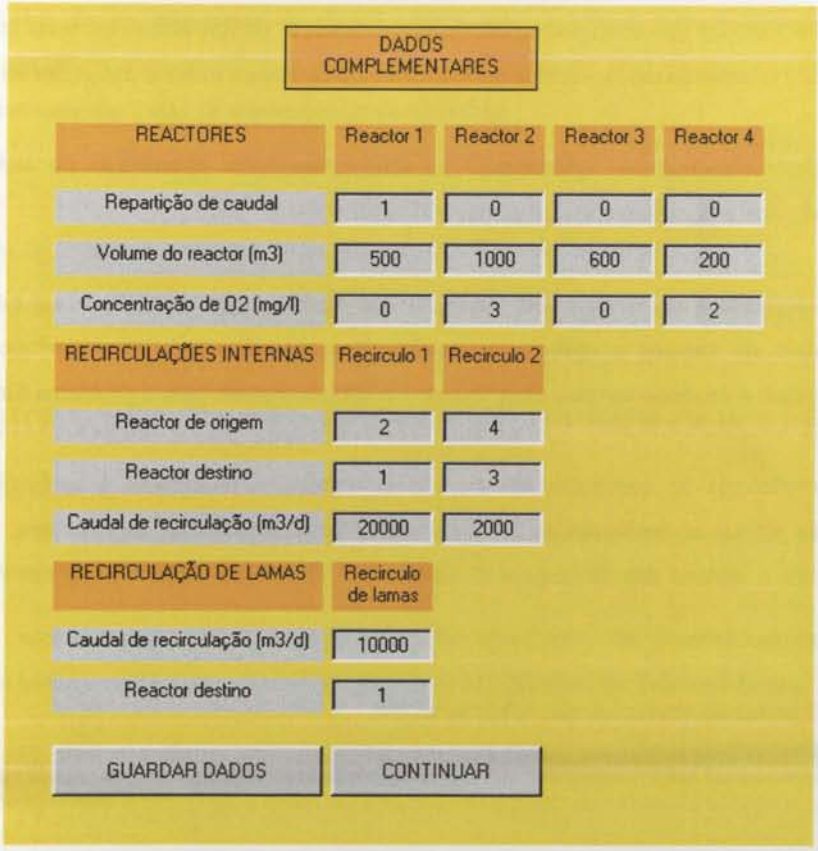


Figura 10–7 Interface gráfica de caracterização do sistema. Janela de definição de dados complementares.

10.3.4 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS NA LINGUAGEM MATLAB

A "*Toolbox*" de optimização da linguagem de programação MATLAB possui um algoritmo de optimização para a resolução de problemas de programação não linear designado por *FMINCON*.

Este algoritmo utiliza o método da PQS para a resolução do problema genérico:

$$\begin{aligned} &\underset{x\in R^n}{\text{Minimizar}} && f(x) \\ &\text{satisfazendo:} && \\ & && c(x) \le 0 \\ & && ceq(x) = 0 \\ & && A\cdot x \le b \\ & && Aeq\cdot x = beq \\ & && l \le x \le u \end{aligned} \qquad (10.50)$$

onde *c(x)* e *ceq(x)* correspondem às restrições não lineares do problema, podendo ser do tipo *menor ou igual* ou *igualdade*, *A* e *Aeq* as matrizes dos coeficientes das restrições lineares do tipo *menor ou igual* ou *igualdade*, *b* e *beq* os vectores dos termos independentes das restrições lineares e *l,u* os limites inferior e superior das variáveis.

Para a aplicação deste algoritmo de optimização no dimensionamento optimizado do sistema de tratamento biológico foi desenvolvido o algoritmo designado por RBD2M.

À semelhança do efectuado para o algoritmo desenvolvido na linguagem GAMS, o algoritmo RBD2M faz a construção do modelo do sistema a optimizar, transferindo essa informação ao algoritmo de optimização e recebendo, no final (caso o processo termine com sucesso), a solução óptima para o problema formulado.

No essencial, a metodologia de construção do modelo do sistema é semelhante à apresentada em 10.3.3. As diferenças existentes situam-se basicamente ao nível da programação dessa metodologia, dada a substancial diferença de estrutura e sintaxe das linguagens GAMS e MATLAB. No entanto, a estrutura dos algoritmos é semelhante.

Referem-se apenas 2 pequenas alterações que consistiram em:

- Não fornecer uma estimativa inicial do estado do sistema que satisfaça as restrições do problema;
- Afectar a função objectivo de um factor de escala de modo a melhorar a convergência do método.

Contrariamente ao método do GRG, o método da PQS não necessita que a estimativa inicial do estado do sistema pertença ao domínio possível i.e. a estimativa inicial do estado do sistema não necessita de satisfazer as restrições do problema.

Efectivamente esta característica do método pôde ser comprovada analisando o comportamento do algoritmo com e sem o fornecimento de uma solução inicial possível. Os resultados em termos de taxa de convergência foram semelhantes.

Em virtude de a obtenção de uma estimativa inicial possível não ser uma operação trivial, implicando a resolução de um sistema de equações não lineares, optou-se então por implementar uma solução mais simplificada fornecendo uma estimativa não possível para o estado inicial do sistema.

Pelo contrário, a convergência do método da PQS é muito influenciada pela relação entre as grandezas dos gradientes da função objectivo e das restrições. Se $\nabla f(x)$ for de uma ordem de grandeza muito superior aos gradientes das restrições então a convergência do método pode tornar-se muito reduzida ou não ocorrer. Uma solução simples para este problema consiste em afectar a função objectivo de um factor de escala que coloque os seus gradientes em valores de ordem de grandeza semelhantes aos das restrições.

Da análise dos valores dos gradientes das restrições verificou-se que estes variam normalmente entre ordens de grandeza de 1E-7 e 1E2. Assim, após ensaio de alguns valores concluiu-se que, para os valores da função objectivo expressos em milhares de escudos, a aplicação de um factor de escala de 1E-3 conduzia aos melhores resultados, aumentando significativamente a taxa de convergência do algoritmo.

À semelhança do efectuado para o algoritmo baseado no método do GRG, desenvolveu-se uma interface gráfica para a caracterização do sistema a optimizar. Esta IG é idêntica à descrita em 10.3.3.

10.4 DIMENSIONAMENTO DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DA ETAR DE VILA REAL

10.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ETAR

Apresenta-se nesta secção uma análise de aplicação dos algoritmos de dimensionamento optimizado, no dimensionamento do tratamento biológico da ETAR municipal de Vila Real de Trás-os-Montes.

No concurso da empreitada de concepção/construção desta estação foi considerada como uma das alternativas de tratamento a atingir, a remoção biológica simultânea da matéria carbonatada e azoto e a remoção parcial do fósforo por precipitação química.

Os limites de fixados para a qualidade final do efluente foram:

- CQO ≤ 125 mg/l
- Azoto total ≤ 15 mg/l
- Fósforo total ≤ 10 mg/l
- SST ≤ 35 mg/l

Face ao nível relativamente elevado do fósforo total no efluente final, a hipótese de tratamento equacionada e que serve de base à avaliação dos algoritmos de dimensionamento consiste na adopção de um sistema de tratamento biológico do tipo MLE, com uma pré-precipitação do fósforo nas unidades de decantação primária (Figura 10–8).

Relativamente aos dados base de dimensionamento do sistema, indicam-se no Quadro 10-1 os caudais e cargas orgânicas do efluente bruto, previstas para o ano zero e o ano horizonte de projecto.

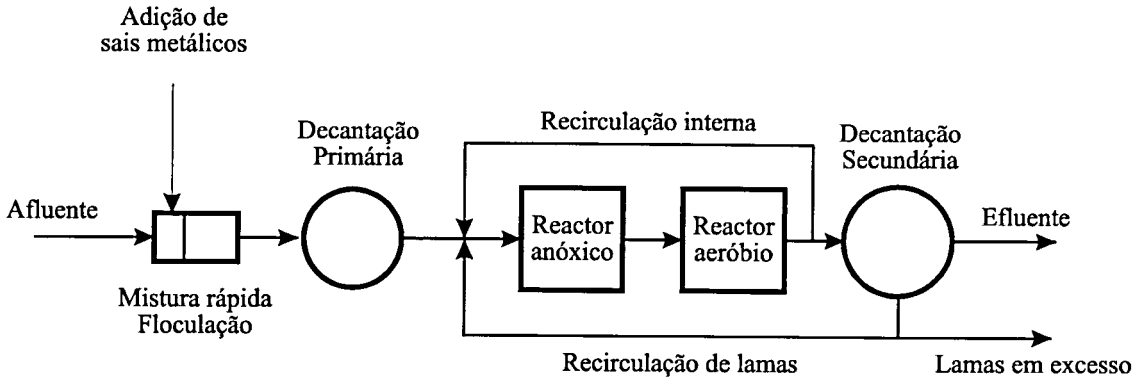


Figura 10–8 Representação esquemática do tratamento biológico e precipitação química do fósforo na ETAR de Vila Real.

PARÂMETRO		2000	2020
População equivalente	(hab)	35000	45000
Capitação	(l/hab/dia)	140	200
Caudal médio	(m3/d)	5100	9400
Caudal de ponta	(m3/h)	446	823
CQO do afluente	(mg/l)	892	622
CQO do efluente	(mg/l)	125	125
SST do afluente	(mg/l)	480	335
SST do efluente	(mg/l)	35	35
Azoto total do afluente	(mg/l)	68.7	48.0
Azoto total do efluente	(mg/l)	15	15
Fósforo total do afluente	(mg/l)	27.5	19.2
Fósforo total do efluente	(mg/l)	10	10

Quadro 10-1 Dados base de caracterização de caudais e cargas orgânicas afluentes à ETAR de Vila Real.

Para definição das características do afluente ao tratamento biológico consideraram-se as eficiências de remoção indicadas no Quadro 10-2 , para as unidades de tratamento localizadas a montante (Qasim 1994).

Foram considerados os limites inferiores dos valores indicados no quadro anterior em virtude da reduzida percentagem de remoção de fósforo exigida, que conduz à necessidade de aplicação de menores dosagens de coagulante e, consequentemente, a uma diminuição na percentagem de redução das cargas orgânicas afluentes ao reactor biológico. Relativamente à partição do azoto total nas fracções orgânicas e amoniacal, adoptaram-se as proporções verificadas no efluente bruto da ETAR do Freixo e que foram, em média, de 35% e 65% respectivamente para a fracção orgânica e amoniacal.

Unidades de Tratamento	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)		
	CQO	N orgânico total	NH_4-N
Tratamento preliminar	Desprezável	Desprezável	Desprezável
Coagulação e sedimentação após tratamento preliminar	40-70	50-90	0

Quadro 10-2 Eficiências de remoção nas unidades de tratamento a montante do reactor biológico na ETAR de Vila Real.

Assim, obtiveram-se as seguintes estimativas para as características do afluente ao tratamento biológico no horizonte do projecto:

$$CQO = (1-0.4)\cdot 622 \; ; \; 375 \text{ mg/l}$$

$$N_T = (1-0.175)\cdot 48 \; ; \; 40 \text{ mg/l}$$

Para a repartição destes valores globais segundo os diferentes componentes do ASM1 adoptaram-se as relações típicas encontradas para a água residual da ETAR do Freixo tendo-se obtido os resultados indicados no Quadro 10-3.

COMPONENTES SOLÚVEIS	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	COMPONENTES PARTICULADOS	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
S_S	110	X_I	45
S_{NH}	31	X_{BH}	10
S_{NO}	0	X_{BA}	0
S_{ALK}	6	X_P	0
S_I	35	X_S	175
S_{ND}	3	X_{ND}	6
S_O	0		

Quadro 10-3 Concentrações dos diferentes componentes no afluente ao reactor biológico.

Relativamente aos parâmetros estequiométricos e cinéticos do modelo do reactor biológico, adoptaram-se os valores típicos definidos no Capítulo 6.

Para os restantes parâmetros do sistema, associados à recirculação de lamas, decantação secundária, custos de exploração, etc., consideraram-se os valores indicados no Quadro 10-4.

PARÂMETROS		VALORES
REACTOR BIOLÓGICO		
Idade das lamas	(d)	12
Concentração média de oxigénio	(mg/l)	3
$f_{SSV,rb}$	(-)	0.85
Π_{LP}	(W/m^3)	20
Π_{LP}	(W/m^3)	60
Π_{NOX}	(W/m^3)	10
$f_{P.SO}$	(-)	1.5
TTO	(KgO2/KW/d)	24
f_{AE}	(-)	1
Altura total de elevação dos grupos de recirculação interna	(m)	1
Altura total de elevação dos grupos de recirculação de lamas	(m)	2
DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA		
IVLD	(ml/g)	150
ΔX_{rb}	(%)	30
$f_{SSV,ef}$	(-)	0.9
CUSTOS DE EXPLORAÇÃO		
Custo KWh	(PTE)	20
Taxa de inflação	(%)	4
Taxa de juro	(%)	5

Quadro 10-4 Valores de parâmetros adoptados no dimensionamento do sistema de tratamento biológico.

10.4.2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Foi analisada a aplicação dos algoritmos de dimensionamento optimizado baseados no método do GRG e da PQS, no dimensionamento do sistema de tratamento biológico da ETAR de Vila Real.

A análise incidiu sobre os 2 aspectos fundamentais dos algoritmos de optimização: taxa de convergência e consistência da solução final.

Com esse objectivo testaram-se os algoritmos com diferentes estimativas iniciais das variáveis de decisão e do estado do sistema. Os resultados para 3 dos diversos casos analisados indicam-se nos Quadros 10-5 e 10-6. No Quadro 10-5 indica-se o número de iterações e o número de avaliações da função objectivo para 3 conjuntos distintos de estimativas iniciais das variáveis de decisão. No Quadro 10-6 apresentam-se, para esses 3 conjuntos de estimativas iniciais, os resultados dos algoritmos de dimensionamento optimizado, indicando-se os valores óptimos das variáveis de decisão, os valores das restrições relativas à qualidade final do efluente e o custo global mínimo do sistema.

	MÉTODO do GRG			MÉTODO da PQS		
	Teste			Teste		
	1	2	3	1	2	3
Estimativas iniciais da variáveis de decisão:						
Volume do reactor anóxico (m^3)	1000	2000	500	1000	2000	500
Volume do reactor aeróbio (m^3)	3000	2000	2500	3000	2000	2500
Área de decantação (m^2)	459	459	459	459	459	459
Caudal de recirculação de nitratos (m^3/s)	20000	15000	30000	20000	15000	30000
Caudal de recirculação de lamas (m^3/s)	10000	15000	5000	10000	15000	5000
Número de iterações	**134**	**157**	**154**	**107**	**59**	**22**
Número de avaliações da função objectivo e restrições	**158**	**231**	**281**	**3366**	**1851**	**716**

Quadro 10-5 Número de iterações e avaliações da função objectivo/restrições em diferentes testes dos algoritmos de dimensionamento.

Em termos globais, os resultados obtidos permitiram concluir:

- O algoritmo baseado no método do GRG apresenta uma velocidade de convergência superior pois, não obstante efectuar um maior número de iterações, obtém sistematicamente a solução com um menor número de avaliações da função objectivo e das restrições.

  Outro aspecto importante é que o algoritmo converge de uma forma consistente para uma solução óptima, independentemente da estimativa inicial das variáveis de decisão e do estado do sistema.
- Pelo contrário, o algoritmo baseado no método da PQS apresenta uma velocidade de convergência inferior, obtendo a solução com um número de avaliações da função objectivo e restrições sistematicamente superior ao verificado no algoritmo baseado no GRG, não obstante o número de iterações ser inferior.

  Verifica-se igualmente que o método é bastante sensível à estimativa inicial das variáveis de decisão, convergindo frequentemente para óptimos distintos se as estimativas iniciais das variáveis de decisão são alteradas.

Este padrão de desempenho foi mantido em diversas outras situações analisadas que, por conduzirem a conclusões semelhantes, não são apresentadas.

Conclui-se assim que o algoritmo de dimensionamento optimizado baseado no método do GRG conduz aos melhores resultados, permitindo a obtenção do óptimo global do problema com um menor número de avaliações da função objectivo e restrições. A obtenção do óptimo global é comprovada pela obtenção da mesma solução em todas as situações analisadas, independentemente da estimativa inicial das variáveis de decisão e do estado do sistema.

SOLUÇÃO OPTIMA			MÉTODO GRG			MÉTODO PQS		
			Teste			Teste		
			1	2	3	1	2	3
Volume óptimo do reactor anóxico		(m^3)	**890,5**	**890,5**	**890,5**	**899**	**961**	**1854**
Volume óptimo do reactor aeróbio		(m^3)	**3029**	**3029**	**3029**	**3034**	**3172**	**3289**
Área óptima de decantação		(m^2)	**939,5**	**939,5**	**939,5**	**981**	**912**	**688**
Caudal óptimo de recirculação interna		(m^3/d)	**14120**	**14120**	**14120**	**13507**	**13718**	**46487**
Caudal óptimo de recirculação de lamas		(m^3/d)	**7323**	**7323**	**7323**	**7763**	**7102**	**4993**
Concentração de lamas no reactor		(g/m^3)	3503	3503	3503	3618	3443	2775
Profundidade da decantação secundária:								
	h1	(m)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	h2	(m)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	h3	(m)	1,37	1,37	1,37	1,36	1,45	1,95
	h4	(m)	0,37	0,37	0,37	0,38	0,36	0,29
	média	(m)	**2,74**	**2,74**	**2,74**	**2,74**	**2,81**	**3,24**
CQO no efluente final		(g/m^3)	**80**	**80**	**80**	**80**	**80**	**81**
N total no efluente final		(g/m^3)	**15**	**15**	**15**	**15**	**15**	**11**
Custo total do sistema		(10^3 PTE)	**581889**	**581889**	**581889**	**585624**	**587130**	**624756**

Quadro 10-6 Resultados dos algoritmos de dimensionamento optimizado em diferentes testes.

Resulta do exposto anteriormente que esta metodologia de dimensionamento permite definir as dimensões óptimas do sistema de tratamento biológico para a situação de regime permanente i.e., admitindo que os caudais e cargas orgânicas afluentes são constantes e iguais aos correspondentes valores de dimensionamento.

A verificação do comportamento da "solução óptima" para diferentes regimes de caudais e cargas orgânicas afluentes (e/ou caudais de recirculação) variáveis no tempo, pode ser efectuada com base nos algoritmos de simulação dinâmica desenvolvidos no Capítulo 6. Essa análise permitirá simular o comportamento do sistema para as mais variadas condições de operação, verificando assim os resultados do algoritmo de dimensionamento optimizado e possibilitando a sua confirmação ou a necessidade de reavaliação do solução óptima com base em novos valores de caudais/cargas orgânicas de dimensionamento e/ou condições mais restritivas para a qualidade do efluente final.

Esta abordagem de dimensionamento permite assim a definição da solução que corresponde a um custo global mínimo do sistema (custos de investimento e custos totais de exploração ao longo da vida útil da obra) e a satisfação simultânea dos objectivos de tratamento nos diversos cenários de exploração considerados.

11 CONCLUSÕES

No final da presente dissertação é possível retirar as seguintes conclusões:

1. Foi desenvolvida uma metodologia inovadora para a calibração dos modelos biocinéticos com base na informação contida nas matrizes de Fisher e das covariâncias das estimativas dos parâmetros a identificar. Esta metodologia permite, em cada situação de calibração, definir o grupo de parâmetros melhor identificáveis via regressão não linear múltipla e os parâmetros a identificar através de procedimentos experimentais específicos, constituindo assim um instrumento fundamental na concepção das campanhas de calibração.

2. Com base nos estudos desenvolvidos sobre a eficiência de diferentes métodos de optimização foi possível concluir que:
   - O método de optimização mais eficiente na identificação de parâmetros biocinéticos é o método de Levenberg-Marquardt, associado a uma mudança de variável do tipo $\theta_i = lb_i + (ub_i - lb_i)\sin^2 \Theta_i$, de modo a permitir a introdução de limites para o domínio possível de variação dos parâmetros.
   - A aplicação de métodos directos na identificação dos parâmetros biocinéticos (método de Nelder-Mead, e Simulated Annealing) conduz, de um modo geral, a resultados muito inferiores aos obtidos com os métodos de gradiente, não obstante os gradientes da função objectivo serem obtidos por via numérica.

3. Os algoritmos de identificação de parâmetros desenvolvidos para os modelos ASM1 e ASM3 permitem a identificação dos parâmetros destes modelos biocinéticos para diversas situações de calibração, aceitando a observação de diversas variáveis em qualquer dos reactores do sistema.

4. A metodologia desenvolvida para a calibração dos modelos biocinéticos foi aplicada com sucesso na calibração do ASM3 na ETAR do Freixo, tendo permitido definir um procedimento inovador de calibração desse modelo. A metodologia é baseada num conjunto de determinações experimentais, que permitem a avaliação de um reduzido número de parâmetros e em determinações de parâmetros via regressão não linear múltipla, a partir da observação da taxa de respiração em ensaios batch de respirometria.

5. O modelo calibrado permitiu simular com um rigor bastante significativo o funcionamento dinâmico do reactor biológico da ETAR do Freixo, denotando uma elevada capacidade para representar o comportamento do sistema e podendo considerar-se como uma experiência positiva de validação do ASM3 na simulação destes sistemas.

6. Os estudos de calibração do ASM3 permitiram também concluir que, para a zona do grande Porto drenada pela ETAR do Freixo, a CQO rapidamente biodegradável (S_S) pode considerar-se igual à diferença entre a CQO solúvel (CQO_S), obtida por filtração em membranas de 0.45 μm e a CQO inerte solúvel (S_I):

$S_S = CQO_S - S_I$. Este resultado vem confirmar a hipótese referida por Gujer *et al.*(1999) e contrariar os resultados de Koch *et al.* (2000). Este resultado é inovador no nosso País e constitui uma referência para trabalhos posteriores de simulação de sistemas de remoção de nutrientes.

7. Do processo de calibração do ASM3 na ETAR do Freixo resultou um valor para μ_H bastante superior ao valor típico desse parâmetro. Este resultado, associado à elevada idade das lamas na ETAR do Freixo (32 dias), vem de encontro a resultado semelhante obtido por Gujer *et al.* (1992) que aponta para um aumento do valor deste parâmetro com a idade de lamas.

8. Da calibração do ASM3 na ETAR do Freixo foi ainda possível concluir:
   - Os parâmetros $Y_{H,O2}$ e $Y_{STO,O2}$ apresentam uma excelente identificabilidade via regressão não linear múltipla, podendo os resultados dessa identificação considerar-se mais fiáveis que os fornecidos via procedimento experimental pelo que se considera que a identificação desse parâmetro deverá efectuar-se, preferencialmente, via regressão não linear múltipla.
   - A identificação do parâmetro $b_{H,O2}$ deve efectuar-se, preferencialmente, por medição da queda da taxa de respiração ao longo do tempo, em alternativa à medição da queda da CQO. Isso resulta da maior dificuldade na medição da CQO das lamas, por ser mais facilmente influenciável pelos procedimentos de amostragem e/ou procedimento analítico de avaliação da CQO.

9. Foi demonstrado que, na identificação de parâmetros com base em ensaios batch de respirometria, os resultados obtidos na primeira fase do ensaio são influenciados por um regime transitório estabelecido entre o reactor batch do respirómetro e o reactor exterior não sendo, portanto, aplicáveis no processo de identificação de parâmetros.

10. Foi desenvolvida uma metodologia inovadora de dimensionamento dos sistemas de biomassa suspensa para a remoção biológica da matéria orgânica carbonatada e azoto. A metodologia permite definir a combinação óptima das dimensões do conjunto reactor biológico/decantação secundária bem como dos caudais de recirculação interna e de lamas, que garantem simultaneamente o cumprimento das prescrições relativas à qualidade do efluente final e um custo global mínimo do sistema.

11. Foram desenvolvidos algoritmos de simulação dinâmica dos sistema de remoção biológica da matéria carbonatada e azoto que permitem testar as soluções óptimas obtidas para a situação de regime permanente, em diferentes situações de regime dinâmico. Estes algoritmos permitem igualmente o teste simultâneo do conjunto reactor biológico/decantação secundária.

12. Foram desenvolvidos algoritmos de simulação dinâmica dos sistemas de remoção biológica da matéria carbonatada, azoto e fósforo, que permitem a análise e dimensionamento desses sistemas.

Após a conclusão desta Dissertação, surgem perspectivas de novos estudos que permitem dar continuidade ao trabalho realizado. São diversos os estudos de interesse neste domínio, que poderão contribuir para o desenvolvimento de procedimentos de análise e dimensionamento mais rigorosos dos sistemas de biomassa suspensa para a remoção de nutrientes, tanto em termos genéricos como no âmbito mais específico do nosso País. De entre os estudos possíveis destacam-se:

1. O desenvolvimento de algoritmos 2D e/ou 3D de modelação dos órgãos de decantação secundária e sua combinação com os algoritmos de simulação dinâmica do reactor biológico, de modo a permitir uma simulação mais rigorosa destes sistemas, em particular no que se refere à modelação da concentração de SST no efluente final.

2. O desenvolvimento de algoritmos de identificação de parâmetros dos modelos biocinéticos, considerando variâncias distintas para o "ruído" das diversas variáveis observadas. Este estudo envolveria a adaptação dos métodos de gradiente à minimização do determinante da matriz dos "ruídos observados" em alternativa à função dos mínimos quadrados.

3. O desenvolvimento de novos procedimentos experimentais para a identificação dos parâmetros associados aos processos de hidrólise (k_H, K_X) e ao armazenamento intracelular de substrato (K_{STO}), que se verificou serem os pior identificáveis no processo de calibração do ASM3. Este aspecto, conjugado com a reduzida investigação desenvolvida nos domínio da hidrólise em ambientes anóxico e anaeróbio, aponta para uma necessidade premente de investigação neste domínio.

4. A investigação da possível influência da idade das lamas no valor da taxa específica de crescimento da biomassa heterotrófica. Os resultados obtidos no trabalho experimental desenvolvido na ETAR do Freixo, conjugados com observações efectuadas por Gujer *et al.* (1992), dão indicações no sentido de haver uma correlação entre esses parâmetros. Contudo, só um trabalho experimental muito aprofundado, com recurso a instalações piloto, onde seja possível efectuar a manipulação da idade de lamas, permitirá esclarecer definitivamente este aspecto. Dada a sua importância na simulação destes sistemas, este estudo considera-se igualmente prioritário.

5. A realização noutras ETAR's de nível terciário, de estudos semelhantes aos desenvolvidos na ETAR do Freixo de modo a obter valores médios ou regionalizados para os parâmetros dos modelos biocinéticos, facilitando e permitindo uma rápida generalização da aplicação dos modelos biocinéticos no nosso País.

BIBLIOGRAFIA

Anderson, H. M. (1981). A dynamic simulation model for wastewater renovation systems. Ph. D. thesis, Wayne State University, Detroit, Michigan, USA.

Arora. M. L., Barth, E. F. e Umphres, M. B. (1985). Technology evaluation of sequencing batch reactors. J. Water Pollution Control Federation, Vol. 57, 8.

Arun, V,. T. Mino e T. Matsuo (1988). Biological mechanisms of acetate uptake mediated by carbohydrate consumption in excess phosphorus removal systems. Water Research, Vol. 22, 565-570.

ATV (Abwassertechnische Vereinigung) (1973). Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 2.5 Absetzverfarhen. Die bemussung der nachklarbecken von belebungsanlangen. Korrespondenz abwasser 20 (8), 193-198.

ATV (Abwassertechnische Vereinigung) (1976). Erlauterungen und erganzungen zum Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 2.5 Absetzverfarhen. Die bemussung der nachklarbecken von belebungsanlangen. Korrespondenz abwasser 23 (8), 231-235.

ATV (Abwassertechnische Vereinigung) (1991). Dimensioning of single stage activated sludge plants upwards from 5000 total inhabitants and population equivalents. ATV rules and Standards. Wastewater-Waste, UDC 628.356:628.32.-001.2(083), A131, nº 11/92.

ATV (Abwassertechnische Vereinigung) (1999). Entwurf arbeitsblatt A 131: Bemessung von einstufigen belebungsanlagen.GFA, Hennef.

Bae, W. e B. E. Rittmann (1996). A structured model of dual-limitation kinetics. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 49, 683-689.

Baltzis, B. C. e Fredrickson, A. G. (1988). Limitation of growth rate by two complementary nutrients: Some elementary but neglected considerations. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31, 75-86.

Barnard, J. L. (1973). Biological Denitrification, J. Water Pollution Control Federation, Vol. 72, 6.

Barnard, J. L. (1975). Biological nutrient removal without the addition of chemicals. Water Research, Vol. 9, 485-490.

Barth, E. F., et al.(1968). Chemical-biological control of nitrogen in waste-water effluent. J. Water Pollution Control Federation, Vol. 40, 2040.

Batchelor, B. (1982). Kinetic analysis of alternative configurations for single-sludge nitrification/denitrification. Journal of water pollution control federation, Vol. 54, 1493-1504.

Bates, D.M. e Watts, D.G. (1988). Nonlinear regression analysis & it's applications. John Wiley & Sons, New York.

Belegundu, A.D. e Chandrupatla, T. R. (1999). Optimization Concepts and Applications in Engineering. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Box, G.E.P. e Draper, N.R. (1965). The Bayesian estimation of common parameters from several responses. Biometrika, Vol. 52, 355-365.

Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A., Raman, R, e Rosenthal, R.E., (1998). GAMS a user's guide. GAMS Development Corporation, 1217 Potomac Street, N.W.,Washington, DC 20007, USA

Bryers, J. D. (1985). Structured modeling of the anaerobic digestion of biomass particulates. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 27, 638-649.

Bryers, J. D. e C. A. Mason (1987). Biopolymer particulate turnover in biological waste treatment systems: a reviw. Bioprocess Engineering, Vol. 2, 95-109.

Cech, J. S., Chudoba, J. e Grau, P. (1984). Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. Water Science and Technology Vol. 17, n°2-3, 259-272.

Chapra, S. C. (1997). Surface Water-Quality Modeling. McGraw-Hill International Editions, 1997.

Characklis, W. G. e W. Gujer (1979). Temperature dependency of microbial reactions. In Kinetics of Wastewater Treatment, S. H. Jenkins ed., Pergamon Press: Elmsford, NY, 111-130.

Cloete, T. E. E Muyima, N. Y. O. (1997). Microbial community analysis. The key to the design of biological wastewater treatment systems. IAWQ, Scientific and technical report n°5.

Coob, J. B. e Murphy, K. L. (1995). Estimation of active nitrifying biomass in activated sludge. Water Research Vol. 29, 1855-1862.

Coleman T. F., Branch, M. A. e Grace, A. (1999). Optimization Toolbox for use with Matlab. User's guide. The MathWorks, Inc., MA, USA.

Comeau, Y., K. J. Hall, R. E. W. Hancock e W. K. Oldham (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. Water Research, Vol. 20, 1511-1521

Daigger, G. T. (1995). Development of refined clarifier operating diagrams using an updated settling characteristics database. Water Environment Research, Vol. 67, n°1, 95—100.

Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems. Distribution of residence times. Chemical Engineering Science, 2 (1): 1-13.

Dick, R. I., e Vesilind, P. A. (1969). The sludge volume index – What is it ?. Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 41, n°7, 1285-1291

Dold, P. L., Ekama, G. A. e Marais, G. v. R. (1980). A general model for the activated sludge process. Progress in Water Technology 12 (6), 47-77.

Dold, P. L. e Marais, G. v. R. (1986). Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC task group. Water Science and Technology Vol. 18, n°6, 63-89.

Dowsland, K. A. (1992). Some experiments with simulated annealing techniques for packing problems. EJOR.

Dunn, I. J., Heinzle, E., Ingham, J. e Prenosil, J. E. (1992). Biological reaction engineering. VCH, New York.

Dupont, R. e Dahl, C. (1995). A one-dimensional model for a secondary settling tank including density current and short-circuiting. Water Science and Technology Vol. 31, n°2, 215-224.

Dupont, R. e Henze, M. (1992). Modelling of the secondary clarifier combined with the activated sludge model n° 1. Water Science and Technology Vol. 25, n°6, 285-300.

Eastman, J. A. e J. F. Ferguson (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 53, 352-366.

Eikelboom, D. H. (1975). Filamentous organisms observed in bulking activated sludge. Water Research Vol. 9, 365-388

Ekama, G. A., Siebritz, I. P. e Marais, G. v. R. (1983). Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes. Water Science and Technology Vol. 15, (3/4), 283-318.

Ekama, G. A., Dold, P. L. e Marais, G. v. R. (1984).Theory design and operation of nutrient removal activated sludge processes, WRC, Pretoria, South Africa.

Ekama, G. A., Dold, P. L. e Marais, G. v. R. (1984).Theory design and operation of nutrient removal activated sludge processes, WRC, Pretoria, South Africa.

Ekama, G. A., Dold, P. L. e Marais, G. v. R. (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. Water Science and Technology Vol. 18, 91-114.

Ekama, G. A., Dold, P. L. e Marais, G. v. R. (1986b). Sludge settleability and secondary settling tank design procedures. Water Pollution Control Vol. 85, n°1, 101-113.

Ekama, G. A., Barnard, J. L., Gunthert, F. W., Krebs, P., McCorquodale, J. A., Parker, D. S. e Wahlberg, E. J. (1997). Secondary settling tanks: theory, modelling, design and operation. International Association on Water Quality, Scientific and technical report n° 6.

EPA, U. S. Environmental Protection Agency, (1976). Area wide assessment procedures manual: performance and cost, appendix H. Municipal environmental research laboratory, Cincinnati, Ohio.

EPA, U. S. Environmental Protection Agency, (1989). Design Manual – Fine Pore Aeration Systems, EPA/623/189023, U.S. Environmental Protection Agency, CERI, Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, Ohio.

EPA, U. S. Environmental Protection Agency, (1993). Process Design Manual on Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Ferris, Michael C. (1999). MATLAB and GAMS: Interfacing Optimization and Visualization Software. Mathematical Programming Technical Report 98-19. Computer Sciences Department, University of Wisconsin Madison.

Fletcher, C. A. J. (1991). Computational techniques for fluid dynamics. Fundamental and general techniques, Vol 1. Springer- Verlag, New York.

Fletcher, R. (1999). Practical Methods of Optimization, 2ªed.. John Wiley & Sons, New York.

GAMS. GAMS Development Corporation, 1217 Potomac Street, N.W.,Washington, DC 20007, USA, http://www.gams.com

Garrett, M. T. e Sawyer, C. N., (1952). Kinetics of removal of soluble BOD by activated sludge. Proceedings of the 7th Industrial Waste Conference, Purdue University Engineering Extension Series N° 79, 51-77.

Grady, C. P. L. Jr., Daigger, G. T., Lim, H. C. (1999). Biological wastewater treatment, 2nd edition. Marcel Dekker, N.Y.

Grau, P., Sutton, P. M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, C. P. L. Jr, Gujer, W. e Koller, J. (1982). Recommended notation for use in the description of biological wastewater treatment processes, Water Research, Vol. 16, 1501-1505.

Grijspeerdt, K., Vanrolleghem, P. e Verstrate, W. (1995). Selection of one dimensional sedimentation models for on-line use. Water Science and Technology Vol. 31, n°2, 193-204.

Gujer, W. (1980).The effect of particulate organic material on activated sludge yield and oxygen requirement. Progress in water Technology, Vol. 12 (6), 79-95.

Gujer, W e Larsen, T. A. (1995). The implementation of biokinetics and conservation principles in ASIM. Water Science and Technology Vol. 31, n°2, 257-266.

Gujer, W., Henze M., Mino T. e Loosdrecht, M. v. (1999). Activated sludge model n°3. Water Science and Technology Vol. 39, n°1, 183-193.

Hamilton, J., Jain, R., Antoniou, P., Svoronos, S.A., Koopman, B. e Lyberatos, G. (1992). Modeling and pilot-scale experimental verification for predenitrification process. Journal of Environmental Engineering, ASCE, Vol. 18, n°1, 38-55.

Han, S. P. (1977). A globally convergent method for nonlinear programming. J. Optimization Theory and Applications, Vol. 22, 297.

Hao, O. J. e A. O. Lau (1988). Kinetics of microbial by-product formation in chemeostat pure cultures. Journal of Environmental Engineering Vol. 114, 1097-1115

Hartel, L. e Popel, H. L. (1992). A dynamic secondary clarifier model including processes of sludge thickening. Water Science and Technology Vol. 25, n°6, 267-284.

Henze, M., Grady C. P. L.Jr, Gujer,W., Marais, G. v. R., Matsuo, T. (1987a). Activated Sludge Model N°1. Scientific and Technical Report n°1, International Association on Water Pollution Research and Control, London.

Henze, M., Grady C. P. L.Jr, Gujer,W., Marais, G. v. R., Matsuo, T. (1987b). A general model for single-sludge wastewater treatment systems. Water Research Vol. 21, n°5, 505-515

Henze, M., Gujer,W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. e Marais, G. v. R., (1995). Activated Sludge Model N°2. Scientific and Technical Report n°3, International Association on Water Quality, London.

Henze, M., Harremoes,P., Jansen, J. C., Arvin, E. (1996). Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes, 2°Ed, Springer.

Henze, M., Gujer, W., Mino T., Matsuo, T., Wentzel, M., Marais, G. R. e van Loosdrecht, C. M. (1999). Activated Sludge Model N°2d, ASM2D. Water Science and Technology Vol. 39, n°1, 165-182.

Jenkins, D., Richard, M. G. e Daigger, G. T. (1993). Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming, 2° Ed, Lewis Publishers.

Jeppsson, U.e Diehl, S. (1996). An evaluation of a dynamic model of the secondary clarifier. Water Science and Technology Vol. 34, n.° 5-6, 19-26

Jespersen, J. P. K. e Henze, M. (1993). Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. Water Science and Technology Vol. 27, n°4, 617-624.

Johnson, D., Aragon, C., McGeoch, L. e Schevon, C. (1989). Optimization by simulated annealing: An experimental evaluation; Part I, Graph partitioning. Operation Res., 37, 865-892.

Kappeler, J. e Gujer, W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling. Water Science and Technology Vol. 25, n°6, 125-139.

Kayser, R. (2000). New German design guideline for single stage activated sludge plants. Water Science and Technology Vol. 41, n°9, 139-145.

Keesman, K. J., Spanjers, H. e van Staten, G. (1998). Analysis of endogenous process behavior in activated sludge. Biotechnology Bioengineering, Vol 57, 155-163.

Kirkpatrick, S., Gellat, C. D. e Vecchi, M. P. (1983). Optimization by simulated annealing. Science, 220, 671-680.

Knowles, G.,A. L. Downing e M. J. Barrett (1965). Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture with the aid of a electronic computer. Journal of General Microbiology, Vol 38, 263-276.

Koch, G., Kuhni, M., Gujer, W. e Siegrist, H. (2000). Calibration and validation of activated sludge model n°3 for Swiss municipal wastewater. Water Research, Vol. 34, n° 14, 3580-3590

Kong, Z., Vanrolleghem, P. A. e Verstraete, W. (1994). Automated respiration inhibition kinetics analysis with a respirographic biosensor. Water Science and Technology Vol. 30, n°4, 275-284.

Kountz, R. R. e Forney, C. (1959). Metabolic energy balances in a total oxidation activated sludge system. Sew. Ind. Wastes, Vol. 31, 819-826.

Kreyszig, E. (1999). Advanced Engineering Mathematics, 8ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Laarhoven, P. J. M. van e Aarts, E. H. L. (1988). Simulated Annealing: Theory and Applications. D. Reidel Publishing Company, Boston.

Lawrence, A. W. e P. L. McCarty (1970). Unified basis for biological treatment design and operation.. Journal of the sDanitary Engineering Division, ASCE 96, 757-778.

Lesouef, A., Payraudeau, M., Rogalla,F. e Kleiber, B. (1992). Optimizing nitrogen removal reactor configurations by on-site calibration of the IAWPRC activated sludge model. Water Science and Technology Vol. 25, n°6, 105-123.

Levenspiel, O. e Smith, W. K. (1957). Chem Eng. Sci., Vol 6, 227.

Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering, 2ª ed. John Wiley and Sons, New York, 1972.

Levenspiel, O. (1996). The Chemical Reactor Omnibook, Chap. 64, OSU Bookstores, Corvallis, 1996.

Levenspiel, O. (1999). Chemical Reaction Engineering, 3ª ed. John Wiley and Sons, New York, 1999.

Levin, G. V., Topol, G. J., Tarnay, A. G. e Samworth, R. B. (1972). Pilot-plant test of a phosphate removal process. Journal, Water Pollution Control Federation, Vol. 44, 1940-1954.

Levin, G. V., Topol, G. J. e Tarnay, A. G. (1975). Operation of full scale biological phosphorus removal plant. Journal, Water Pollution Control Federation, Vol. 47, 577-590.

Ljung, L. e Glad, T. (1994). Modeling of dynamic systems. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Loosdrecht, Mark C. M., e Henze, M. (1999). Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation. Water Science and Technology Vol. 39, n°1, 107-117.

Ludzack, F. J. e Ettinger, M. B. (1962). Controlling operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 34, 920-931.

MacMullin, R. B. e Weber, M.(1935). Jr., Trans. AIChE, Vol.31, 409.

Mamais, D. Jenkins, D e Pitt, P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. Water Research Vol. 27, n°1, 195-197.

Manning, J. F., e Irvine, R. L. (1985). The biological removal of phosphorus in sequencing batch reactor. Journal, Water Pollution Control Federation, Vol. 57, 87-94.

Marsili-Libelli, S., (1992). Parameter estimation of ecological models. Ecological Modelling, 62, 233-258.

Mason, C. A., J. D. Bryers e G. Hamer (1986). Activity, death and lysis during microbial growth in a chemeostat. Chemical Engineering Communications, Vol. 45, 163-176.

MATLAB. MATLAB language. The MathWorks, Inc., 24 Prime Park Way, Natick Massachusetts, USA, http://www.mathworks.com.

McKinney, R. E., Symons, J. M., Shifrin, W. G. e Vezina, M. (1958). Design and operation of a complete mixing activated sludge system. Sewage and Industrial Wastes, Vol. 30, 287-295.

Merkel, W. (1971). Untersuchungen uber das Verhalten des belebten Schlammes im system belebungsbecken-nachklarbecken. Gewasserschutz, Wasser-Abwasser, Vol. 5, D82,, Institut fur Siedlunggswasser-wirtschaft, Technischen Hochshule Aachen, Aachen.

Merkel, W. (1971b). Die bemessung horizontal durchstromter nachklarbechen von belebungsanlagen. GWF-Wasser/Abwasser 112 (H12), 596-600.

Metcalf & Eddy, (1991). "Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse" 3ªed.,McGraw-Hill, Inc., New York.

Metropolis, M., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. e Teller, E. (1953). Equation of state calculation by fast computing machines. J. of Chem. Phys., 21, 1087-1091.

Mino, T., Liu, W-T, Kurisu, F. e Matsuo, T. (1995). Modelling glycogen storage and denitrification capability of microorganisms in enhanced biological phosphorus removal processes. Water Science and Technology Vol. 31, n°2, 25-34.

Meinhold, J., Filipe, C. D. M. Daigger, C. D. e Isaacs, S. (1999). Characterization of the denitrifying fraction of phosphate accumulating organisms in biological phosphorus removal. Water Science and Technology Vol. 39, n°1, 31-42.

Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. Ann. Rev. Microbiology, Vol. 3, 371-394.

Muck, R. E. e C. P. L. Grady Jr., (1974). Temperature effects on microbial growth in CSTR's. Journal of Environmental Engineering Division, ASCE, Vol. 100, 1147-1163.

Murphy, K. L. e B. I. Boyko (1970). Longitudinal mixing in spiral flow aeration tanks. Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE Vol. 96,211-221

Murtagh, B.A. e Saunders, M.A. (1982). A projected Lagrangian algorithm and its implementation for sparse nonlinear constraints. Mathematic Programming Study 16, Algorithm for Constrained Minimization of Smooth Function, 84-117.

Nash, Stephen G. e Sofer, Ariela (1996). Linear and Nonlinear Programming. McGraw-Hill Companies, Inc., New York.

Obayashi, A. W. e Gaudy, A. F. Jr. (1973). Aerobic digestion of extracellular microbial poly-saccharides. Journal of Water Polution Control Federation, 45, 1584-1594.

Otten, R. H. J. M. e Ginneken L. P. P. P. van (1989). The Annealing Algorithm. Kluwer Academic Publishers, London.

Otterpohl, R. e Freund, M. (1992). Dynamic models for clarifiers of activated sludge plants with dry and wet weather flows. Water Science and Technology Vol. 26, n°5/6, 1391-1400.

Ozinsky, A. E. e Ekama, G. A. e Reddy B. D. (1994).Mathematical simulation of dynamic behavior of secondary settling tanks. Research report W85 Department of Civil Engineering, University of Cape Town, South Africa.

Ozinsky, A. E. e Ekama, G. A. (1995). Secondary settling tank modelling and design. Part2. Linking sludge settleability measures. Water SA Vol 21, n°4, 333-350.

Painter, H. A. (1970). A review on literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. Water Research Vol. 4, n°5, 393-450

Patry, G. G. e Takács, I. (1992). Settling of flocculent suspensions on secondary clarifiers. Water Research Vol. 26, n°4, 473-480

Peterson, E. E. (1965). Chemical Reaction Analysis, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.

Phelps, E. B.(1944). Stream Sanitation, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Pitman, A. R. (1984). Settling of nutrient removal activated sludges. Water Science and Technology Vol. 17, 493-504.

Powell, M. J. D. (1983). Variable Metric Methods for Constrained Optimization. Mathematical Programming: The State of the Art, (A. Bachem, M. Grotschel e B. Korte, eds) Springer Verlag, 288-311.

Qasim, S. R., (1994). Wastewater treatment plants. Planning Design e operation. Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania USA.

Rachwal, A. J., Johnstone, D. W. M., Hanbury, M. J. e Critchard, D. J. (1982). The application of settleability tests for control of activated sludge plants. In bulking of activated sludge – preventative and remedial methods ed. B. Chambers e E.J. Tomlinson), 224-242. Ellis Horwood, Chichester.

Ramanathan, M. e A. F. Gaudy jr. (1971). Studies on sludge yield in aerobic systems. Proceedings of the 26th Industrial Waste Conference. Purdue University Engineering Extension Series N°140, 665-675.

Ramirez, W. F. (1997). Computational methods for process simulation, 2° ed.. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Reeves, Colin R. (1995). Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems. McGraw-Hill Book Company, London.

Rittmann, B. E., W. Bae, E. Namkung e C. J. Lu (1987). A critical evaluation of microbial product formation in biological processes. Water Science and Technology Vol. 19, n°7, 517-528.

Sawyer, C. N., McCarty, P. L. e Parkin, G. F., (1994). Chemistry for Environmental Engineering, 4th ed., McGRAW HILL, New York.

Seber, G. A. F. e Wild, C. J., (1988).Nonlinear Regression. John Wiley & Sons, New York.

Sedlak, R. I. (1991).Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice, 2nd ed., Lewis Publishers, Ann Arbor, Michigan.

Smollen, M. e Ekama, G. A. (1984). Comparison of empirical settling velocity equations in flux theory for secondary settling tanks. Water SA, Vol. 10, nº 4, 175-184.

Soderstrom, T. e Stoica, P., (1989). System Identification. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Soler, M.A. e Poch, M. (1998). Investment and exploitation cost in wastewater treatment plants. Grupo de tecnologia del água. Terrassa (Barcelona). Espanha.

Spanjers, H. e Vanrolleghem, P., (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. Water Science and Technology Vol. 31, nº2, 105-114.

Spanjers, H., Vanrolleghem, P.A., Olsson G. e Dold, P.L. (1999). Respirometry in control of the activated sludge process: principles. International Association on Water Quality, Scientific and technical report nº 7.

Stanier, R. Y., Ingraham, J. L., Wheelis, M. L. e Painter, P. R. (1986). The microbial world 5ºed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1986.

Stensel, H. D. e Barnard, J. L. (1992). Principles of biological nutrient removal. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. Technomic Publishing.

STOWa (1981). Hydraulische en technologische aspecten van het nabezink-process. Raport1 – Literatuur. Stichting toegepast onderzoek waterbeheer, postbus 8090, RB 3505, Utrecht, The Netherlands.

STOWa (1983). Hydraulische en technologische aspecten van het nabezink-process. Raport3 – Rechthoekige nabezinktanks. Stichting toegepast onderzoek waterbeheer, postbus 8090, RB 3505, Utrecht, The Netherlands.

Sudo, R. e Aiba, S. (1984). Role and function of protozoa in the biological treatment of polluted waters. Advances in biochemical engineering/technology, Vol. 29, 117-141, Springer Verlag.

Takacs, I., Patry, G. G. e Nolasco, D. (1991). A dynamic model of the clarification-thickening process. Water Research Vol. 25, n.º 10, 1263-1271

Tavares, L.V., e Correia, F.N. (1984). Optimização Linear e Não Linear, Conceitos, Métodos e Algoritmos. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa,

van der Laan, E. T. (1958). Chem. Eng. Sci., Vol. 7, 187.

van Haandel, A. C., G. A. Ekama e G. v. R. Marais (1981). The activated sludge process. Single sludge denitrification. Water Research Vol. 15, 1135-1152.

Vanrolleghem, P. A., Daele, M. V. e Dochain, D., (1995).Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration. Water Research, Vol. 29, n°11, 2561-2570.

Vanrolleghem, P. A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P. e Takacs, I. (1999). Estimating (Combinations of) activated sludge model n°1 parameters and components by respirometry. Water Science and Technology Vol. 39, n°1, 195-214.

Vesilind, P. A. (1968). Design of prototype thickeners from batch settling tests. Water Sewage Wks, Vol. 115 (July), 302-307.

Vitasovic, Z. Z. (1989). Continuous settler operation: a dynamic model. "Dynamic modelling and expert systems in wastewater engineering. (ed. G. G. Patry e D. Chapman), 59-81. Lewis Publishers, Chelsea.

Wanner, J., Cech, J. S. e Kos, M. (1992). New process design for biological nutrient removal. Water Science and Technology Vol. 25, n°4/5, 445-448.

Waner, O., Kappeler, J. e Gujer,W. (1992). Calibration of an activated sludge model based on human expertise and on a mathematical optimisation technique – a comparison. Water Science and Technology, vol. 25, n° 6, 141-148.

Wanner, J., (1994). Activated Sludge Bulking and Foaming Control. Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, 1994.

Water Environment Federation (1992). Design of wastewater treatment plants. Manual of practice n° 8.Water Environmental Federation, Alexandria, Virginia.

Water Pollution Control Federation, (1988). Aeration in Wastewater Treatment, Manual of Practice N° FD-13, Water Pollution Control Federation, Alexandria, Virginia.

Water Research Commission (1984). Theory, Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes. Water Research Commission, Pretoria, South Africa.

Weijers, S. R. e Vanrolleghem, P. A. (1997). A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model n° 1 to full-scale plant data. Water Science and Technology, vol. 36, n° 5, 69-79.

Weijers, Stefen R. (1999). On BOD tests for the determination of biodegradable COD for Calibrating Activated Sludge Model n° 1. Water Science and Technology Vol. 39, n°4, 177-184.

Wentzel, M. C., L. H. Lotter, R. E. Loewenthal, e G. v. R. Marais (1986). Metabolic behavior of Acinetobacter ssp. in enhanced biological phosphorus removal – A biochemical model. Water SA Vol. 12, 209-224.

Wentzel, M. C., Mbewe, A. e Ekama, G. A. (1995). Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal waste waters. Water AS, Vol. 21, 117-124

White, M. J. D. (1975). Settling of activated sludge. Technical report TR11. Water Research Center, Stevenage, UK.

White, M. J. D. (1976). Design and control of secondary settling tanks. Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 75, n°4, 459-467

Woese, C. R., Kandler, O., e Wheelis, M. L. (1990). Towards a natural system of organisms: proposal for the domains of Archaea, Bacteria and Eukarya. Proceedings of the National Academy of Science USA 87, 4576-4579.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO 1

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS 5

2.1 DEFINIÇÃO E FORMULAÇÃO DE CONCEITOS BÁSICOS 5

2.2 OS MICRORGANISMOS 9

2.3 OS ECOSSISTEMAS 13

2.3.1 ECOSSISTEMAS AERÓBIOS E ANÓXICOS 14

2.3.2 ECOSSISTEMAS ANAERÓBIOS 19

2.4 OS PROCESSOS BIOLÓGICOS 21

2.4.1 CRESCIMENTO DE BIOMASSA E UTILIZAÇÃO DE SUBSTRATO 22

2.4.2 MANUTENÇÃO, METABOLISMO ENDÓGENO, DECAIMENTO LISE E MORTE 26

2.4.3 HIDRÓLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA 28

2.4.4 AMONIFICAÇÃO 29

2.4.5 REMOÇÃO DO FÓSFORO 30

3 ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS 33

3.1 ESTEQUIOMETRIA DAS REACÇÕES BIOQUÍMICAS 33

3.1.1 UNIDADES DE MEDIDA 33

3.1.2 REACÇÕES MÚLTIPLAS. MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA 37

3.2 CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS 39

3.2.1 CINÉTICA DO CRESCIMENTO DA BIOMASSA 39

3.2.1.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO 40

3.2.1.2 INFLUÊNCIA SIMULTÂNEA DE VÁRIOS COMPONENTES LIMITANTES 42

3.2.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE DECAIMENTO 44

3.2.2.1 MODELO DE DECAIMENTO TRADICIONAL 45

3.2.2.2 MODELO DE LISE/REGENERAÇÃO 47

3.2.3 HIDRÓLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA 50

3.2.4 AMONIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DOS AUTÓTROFOS 52

3.2.5 REMOÇÃO DO FÓSFORO 55

3.2.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA 58

3.2.6.1 QUANTIFICAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA 59

3.2.6.2 EFEITOS DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS 60

4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA 67

4.1 MODELAÇÃO DE SISTEMAS. CONCEITOS BÁSICOS 67

4.1.1 CONCEITO DE SISTEMA 67

4.1.2 OS CONCEITOS DE MODELO E SIMULAÇÃO 69

4.2 MODELAÇÃO DE REACTORES DE BIOMASSA SUSPENSA 72

4.2.1 BALANÇOS MÁSSICOS 72

4.2.2 TIPOS DE REACTORES BIOLÓGICOS 74

4.2.2.1 REACTORES IDEAIS 74

4.2.2.1.1 REACTORES IDEAIS DE MISTURA COMPLETA 74

4.2.2.1.2 REACTORES IDEAIS TIPO ÊMBOLO 77

4.2.2.2 REACTORES NÃO IDEAIS 78

4.2.2.2.1 SISTEMA DE *N* REACTORES EM SÉRIE 79

4.2.2.2.2 MODELO DE DISPERSÃO AXIAL 81

4.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DE REACTORES COM BASE EM ENSAIOS COM TRAÇADORES 84

4.2.2.3.1 TIPOS DE ENSAIOS 84

4.2.2.3.2 DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RETENÇÃO HIDRÁULICA 85

4.2.2.3.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL 89

4.2.2.3.4 MODELO DE *N* REACTORES EM SÉRIE. SELECÇÃO DO NUMERO DE REACTORES 95

4.3 MODELAÇÃO DA DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA 98

4.3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEDIMENTAÇÃO 98

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS 100

4.3.2.1 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS 100

4.3.2.1.1 ÍNDICE DE VOLUME DE LAMAS 100

4.3.2.1.2 ÍNDICE DE VOLUME DE LAMAS DILUÍDO 102

4.3.2.1.3 ÍNDICE ESPECÍFICO DE VOLUME DE LAMAS COM AGITAÇÃO 102

4.3.2.1.4 CONSTANTES DE CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DE SEDIMENTAÇÃO 103

4.3.2.1.5 EXTENSÃO DA TEORIA DO FLUXO A BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS 105

4.3.3 RELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS DE SEDIMENTABILIDADE DAS LAMAS 107

4.3.3.1 RELAÇÕES ENTRE V_0, n E *IVL, IVLD, IEVL* 107

4.3.3.2 RELAÇÕES ENTRE $IEVL_{3,5}$ E *IVLD* 109

4.3.3.3 RELAÇÕES ENTRE *IVLD* E *IVL* 110

4.4 MODELAÇÃO HIDRODINÂMICA DOS DECANTADORES SECUNDÁRIOS 110

4.4.1 TIPOS E CAMPOS DE APLICAÇÃO DOS MODELOS HIDRODINÂMICOS 110

4.4.2 MODELOS HIDRODINÂMICOS UNIDIMENSIONAIS 111

4.4.2.1 O MODELO CONCEPTUAL 111

4.4.2.2 AS EQUAÇÕES DO MODELO 112

5 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA 121

5.1 SISTEMAS DE LAMAS ACTIVADAS 121

5.1.1 SISTEMA CONVENCIONAL 122

5.1.2 SISTEMA DE AREJAMENTO ESCALONADO 123

5.1.3 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO ESCALONADA 124

5.1.4 SISTEMA DE CONTACTO-ESTABILIZAÇÃO 125

5.1.5 SISTEMA DE MISTURA COMPLETA 126

5.1.6 SISTEMA DE AREJAMENTO PROLONGADO 128

5.1.7 REACTOR SEQUENCIAL DESCONTÍNUO (Sequencing Batch Reactor - SBR) 129

5.1.8 SISTEMA DE OXIGÉNIO PURO 130

5.1.9 VALA DE OXIDAÇÃO 131

5.1.10 SELECTORES 133

5.2 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO 134

5.2.1 SISTEMA WURHMANN 135

5.2.2 SISTEMA DE LUDZACK-ETTINGER MODIFICADO 136

5.2.3 SISTEMA BARDENPHO 137

5.2.4 SISTEMA SBR 138

5.2.5 VALA DE OXIDAÇÃO 140

5.2.6 VALA DE ISOLAMENTO FASEADO 141

5.2.7 SISTEMAS DE 2 LAMAS 143

5.2.8 SISTEMAS DE 3 LAMAS 145

5.3 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO FÓSFORO 146

5.3.1 SISTEMA A/O 146

5.3.2 SISTEMA PHOSTRIP 147

5.3.3 SISTEMA SBR 148

5.4 SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA CONJUNTA DO AZOTO E FÓSFORO 149

5.4.1 SISTEMA BARDENPHO MODIFICADO 150

5.4.2 SISTEMA A^2/O^{TM} 151

5.4.3 SISTEMA UCT 152

5.4.4 SISTEMA VIP 153

5.4.5 SISTEMA SBR 154

5.4.6 VALA DE ISOLAMENTO FASEADO 155

6 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO 157

6.1 MODELO ASM Nº1 157

6.1.1 FORMA DE APRESENTAÇÃO DO MODELO 157

6.1.2 OS COMPONENTES DO MODELO MATEMÁTICO 158

6.1.3 OS PROCESSO DO MODELO MATEMÁTICO 164

6.1.4 PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS E CINÉTICOS 168

6.2 O MODELO ASM3 171

6.2.1 OS COMPONENTES DO MODELO. 172

6.2.2 OS PROCESSOS DO MODELO 174

6.2.3 ESTEQUIOMETRIA 176

6.2.4 CINÉTICA 178

6.3 DESENVOLVIMENTO DOS ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO BASEADOS NO ASM1 E ASM3 182

6.3.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS 182

6.3.2 ALGORITMO PARA REACTORES DE MISTURA COMPLETA 183

6.3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA 183

6.3.2.2 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS 193

6.3.2.3 CONDIÇÕES INICIAIS 199

6.3.2.4 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO 208

6.3.2.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS 210

6.3.3 ALGORITMOS PARA REACTORES TIPO ÊMBOLO 214

6.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA 214

6.3.3.2 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS 214

6.3.3.3 CONDIÇÕES INICIAIS 215

6.3.3.4 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO 221

6.3.3.5 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS 221

6.3.4 ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO ENGLOBANDO UM MODELO UNIDIMENSIONAL DA DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA 228

6.3.4.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS 228

6.3.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA 228

6.3.4.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS 230

6.3.4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES INICIAIS 231

6.3.4.5 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DOS MODELOS 235

6.3.4.6 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS 237

7 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DO AZOTO E FÓSFORO 249

7.1 O MODELO ASM2 249

7.1.1 OS COMPONENTES DO MODELO 250

7.1.2 OS PROCESSOS DO MODELO 253

7.1.3 ESTEQUIOMETRIA 260

7.1.4 CINÉTICA 262

7.1.5 LIMITAÇÕES DO ASM2 267

7.2 O MODELO ASM2d 268

7.2.1 OS COMPONENTES DO MODELO 269

7.2.2 OS PROCESSOS DO MODELO 269

7.2.3 ESTEQUIOMETRIA 270

7.2.4 CINÉTICA 271

7.2.5 LIMITAÇÕES DO ASM2d 271

7.3 DESENVOLVIMENTO DOS ALGORITMOS DE SIMULAÇÃO BASEADOS NO ASM2 E ASM2d 274

7.3.1 ESTRUTURA GERAL DOS ALGORITMOS 274

7.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA 275

7.3.3 DEFINIÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS 276

7.3.4 CONDIÇÕES INICIAIS 280

7.3.5 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO MÁSSICO 283

7.3.6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS 285

8 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS 291

8.1 REGRESSÃO MÚLTIPLA NÃO LINEAR. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 291

8.1.1 DEFINIÇÃO DA FUNÇÃO OBJECTIVO 291

8.1.2 OS MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO 295

8.1.3 MÉTODOS DE GRADIENTE PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS 296

8.1.3.1 MÉTODO DE GAUSS-NEWTON 296

8.1.3.2 MÉTODO DE LEVEMBERG-MARQUARDT 300

8.1.4 MÉTODOS DIRECTOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS 302

8.1.4.1 MÉTODO DE NELDER MEAD 302

8.1.4.2 SIMULATED ANNEALING 307

8.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO 313

8.3 AVALIAÇÃO DA IDENTIFICABILIDADE DOS MODELOS BIOCINÉTICOS 321

8.3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS 321

8.3.2 TEORIA DA IDENTIFICABILIDADE 323

8.3.3 PROCEDIMENTO DE DEFINIÇÃO DO CONJUNTO DE PARÂMETROS MELHOR IDENTIFICÁVEIS 325

8.4 OS ALGORITMOS DE IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS 332

8.5 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS ATRAVÉS DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS 340

8.5.1 PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS 341

8.5.2 PARÂMETROS CINÉTICOS 343

9 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO ASM3 NA ETAR DO FREIXO 353

9.1 PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO 353

9.1.1 CONCEPÇÃO DO PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO 353

9.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROGRAMA DE CALIBRAÇÃO 359

9.2 MÉTODOS E INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS 364

9.2.1 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE $B_{H,O2}$ E S_I 364

9.2.2 AVALIAÇÃO DO Y_H 369

9.2.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE μ_H 371

9.2.4 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA 373

9.2.5 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS 381

9.2.5.1 AVALIAÇÃO DO COEFICIENTE DE REDUÇÃO ANÓXICO 381

9.2.5.2 AVALIAÇÃO DOS RESTANTES PARÂMETROS RELATIVOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS 382

9.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS 383

9.3.1 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE $B_{H,O2}$ E S_I 383

9.3.2 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE Y_H 389

9.3.2.1 ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DE μ_H 394

9.3.3 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA PARA IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS POR REGRESSÃO NÃO LINEAR MÚLTIPLA 397

9.3.3.1 SELECÇÃO DA RAZÃO F/M 397

9.3.3.2 ENSAIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS À BIOMASSA HETEROTRÓFICA EM AMBIENTE AERÓBIO 400

9.3.3.3 ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS À BIOMASSA AUTOTRÓFICA 417

9.3.4 ENSAIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS RELATIVOS AOS PROCESSOS ANÓXICOS 430

9.3.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO 432

9.4 VALIDAÇÃO DO MODELO 434

9.4.1 DESCRIÇÃO DA ETAR DO FREIXO 434

9.4.2 METODOLOGIA DE VALIDAÇÃO 438

9.4.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 443

10 DIMENSIONAMENTO OPTIMIZADO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA PARA A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONATADA E AZOTO 457

10.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA 457

10.2 MÉTODOS DE OPTIMIZAÇÃO 461

10.2.1 MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO 461

10.2.2 MÉTODO DA PROGRAMAÇÃO QUADRÁTICA SEQUENCIAL 465

10.3 ALGORITMOS DE DIMENSIONAMENTO OPTIMIZADO 467

10.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA DE OPTIMIZAÇÃO 467

10.3.2 DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES DE CUSTO 476

10.3.2.1 CUSTOS DE INVESTIMENTO 476

10.3.2.2 CUSTOS DE EXPLORAÇÃO 479

10.3.3 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS NA LINGUAGEM GAMS 481

10.3.4 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS NA LINGUAGEM MATLAB 487

10.4 DIMENSIONAMENTO DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DA ETAR DE VILA REAL 489

10.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ETAR 489

10.4.2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 492

11 CONCLUSÕES 495

ÍNDICE DE FIGURAS

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Figura 2–1 População microbiana nos ecossistemas aeróbios e anóxicos. 14

Figura 2–2 Ecossistema dos microrganismos acumuladores de fósforo. 16

Figura 2–3 Processo de nitrificação desenvolvido nos ecossistemas com biomassa nitrificante. 16

Figura 2–4 Esquema da sequência de processos de degradação da matéria orgânica em ambiente anaeróbio (adaptado de Grady *et al.* 1999). 20

Figura 2–5 Esquema conceptual da nutrição bacteriana. 28

Figura 2–6 Ciclo de degradação dos compostos azotados nos sistemas de tratamento de efluentes. 29

Figura 2–7 Modelo de Comeau-Wentzel para o metabolismo dos PAO. 31

Figura 2–8 Modelo de Mino para o metabolismo dos PAO. 32

3 ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS

Figura 3–1. Configuração típica da Matriz estequiométrica. 38

Figura 3–2 Influência da concentração de substrato na taxa específica de crescimento. 41

Figura 3–3 Modelo de decaimento tradicional em ambiente aeróbio. 46

Figura 3–4 O processo de decaimento segundo o conceito lise/regeneração. 48

4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA

Figura 4–1 Conceito de sistema. Definição das variáveis do sistema. 68

Figura 4–2 Conceito de modelo matemático. Definição das variáveis do modelo. 71

Figura 4–3 Reactor de mistura completa. 75

Figura 4–4 Resposta de um reactor de mistura completa às variações do caudal afluente. 76

Figura 4–5 Volume de controlo num reactor tipo êmbolo. 77

Figura 4–6 Sistema de N reactores de mistura completa em série. 79

Figura 4–7 Resposta de um sistema de N reactores em série a uma injecção tipo de grau de um traçador. (τ no eixo das abcissas representa o tempo de retenção hidráulico total dos N reactores). 80

Figura 4–8 Função F(t) para diferentes valores do numero de dispersão. 83

Figura 4–9 Volume de controlo para um reactor tipo êmbolo com alimentação escalonada. 83

Figura 4–10 Tipos de ensaios com traçadores. 85

Figura 4–11 Curva de distribuição dos tempos de residência num reactor. 86

Figura 4–12 Variação no tempo das concentrações de traçador no efluente do reactor para um ensaio tipo impulso. 87

Figura 4–13 Variação no tempo das concentrações de traçador no efluente do reactor para um ensaio tipo degrau. 88

Figura 4–14 Obtenção experimental da curva F. 89

Figura 4–15 Relação entre E_t e D_L para pequenos valores do numero de dispersão (adaptado de Levenspiel 1999). 91

Figura 4–16 Condições de fronteira usadas no modelo de dispersão (adaptado de Levenspiel 1999). 92

Figura 4–17 Curvas F para valores reduzidos do numero de dispersão: $D_L/UL < 0.01$ (adaptado de Levenspiel 1999). 93

Figura 4–18 Gráfico em papel de probabilidade de um ensaio com traçado tipo degrau (adaptado de Levenspiel 1999). 94

Figura 4–19 Curvas de distribuição de tempos de residência para o modelo de N reactores de mistura completa em série (adaptado de Levenspiel 1999). 97

Figura 4–20 Classes de sedimentação em função da concentração de sólidos e características das partículas. 99

Figura 4–21 *IVL* em função da concentração de lamas para diferentes tipos de lamas (adaptado de Ekama *et al.* 1997). 101

Figura 4–22 Posição da interface lamas/sobrenadante em função do tempo em testes de sedimentação com diferentes concentrações de lamas. 104

Figura 4–23 Função de sedimentação de Takács *et al.* (1991). 107

Figura 4–24 Esquema das condições de escoamento consideradas no modelo 1D da decantação secundária. 112

Figura 4–25 Discretização do decantador para aplicação das equações de balanço mássico no modelo 1D. 114

Figura 4–26 Esquema de incorporação do fenómeno de curto-circuito nos modelos 1D (Dupont e Dahl, 1995). 116

Figura 4–27 Restrições ao fluxo de sedimentação no modelo 1D da decantação secundária. 117

Figura 4–28 Factor de correcção Φ (adaptado de Hartel e Popel, 1992). 118

5 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA

Figura 5-1 Configuração genérica de um sistema de lamas activadas. 121

Figura 5-2 Configuração genérica de um sistema de lamas activadas descontínuo. 122

Figura 5-3 Sistema de lamas activadas Convencional. 122

Figura 5-4 Variação da concentração de oxigénio ao longo do reactor de um sistema de lamas activadas convencional. 123

Figura 5-5 Sistema de Arejamento Escalonado. 124

Figura 5-6 Sistema de Alimentação Escalonada. 125

Figura 5-7 Sistema de Contacto-Estabilização. 126

Figura 5-8 Sistema de Mistura Completa. 127

Figura 5-9 Reactor Sequencial Descontínuo. 130

Figura 5-10 Sistema de Oxigénio Puro. 131

Figura 5-11 Vala de Oxidação. 132

Figura 5-12 Sistema Orbal. 132

Figura 5-13 Sistema Carroussel. 133

Figura 5-14 Sistema de lamas activadas com selector. 134

Figura 5-15 Sistema Wuhrmann. 135

Figura 5-16 Sistema Ludzack-Ettinger. 136

Figura 5-17 Sistema de Ludzack-Ettinger Modificado. 137

Figura 5-18 Sistema Bardenpho. 138

Figura 5-19 Sistema SBR para a remoção da matéria carbonatada e azoto. A) esquema de operação. B) Estratégias de operação (Arora *et al.* 1985) (adaptado de EPA 1993). 139

Figura 5-20 Sistema de vala de oxidação para a remoção do azoto. 140

Figura 5-21 Sistema Sim-pre para a remoção do azoto. 141

Figura 5-22 Sistema BioDenitro tipo DE. 142

Figura 5-23 Sistema BioDenitro tipo T. 143

Figura 5-24 Diferentes configurações de sistemas de 2 lamas. 144

Figura 5-25 Sistema de 3 lamas. 146

Figura 5-26 Sistema A/O. 147

Figura 5-27 Sistema PHOSTRIP. 148

Figura 5-28 Sequência de operação de um SBR para a remoção do fósforo. 149

Figura 5-29 Sistema Bardenpho Modificado. 150

Figura 5-30 Sistema A^2/O. 151

Figura 5-31 Sistema UCT. 152

Figura 5-32 Sistema UCT Modificado. 153

Figura 5-33 Sistema VIP. 153

Figura 5-34 Sistema SBR para a remoção conjunta de N e P. 154

Figura 5-35 Sistema Biodenipho. 156

6 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO

Figura 6–1 Caracterização das diversas fracções de Azoto no ASM nº1. 161

Figura 6–2 Estrutura dos algoritmos de simulação. 182

Figura 6–3 Configuração genérica do sistema aceite pelos algoritmos de simulação. 184

Figura 6–4 Janela principal da interface gráfica de caracterização do sistema. 185

Figura 6–5 Aspecto da interface gráfica após actuação no "botão" "PROCURAR...". 186

Figura 6–6 Leitura interactiva dos dados do sistema. Janela principal. 187

Figura 6–7 Leitura interactiva dos dados do sistema. Segunda janela. 188

Figura 6–8 Aspecto da interface gráfica após actuação do "botão" "GUARDAR DADOS". 189

Figura 6–9 Interface gráfica. Menu de alterações. 191

Figura 6–10 Interface gráfica de alteração das cargas orgânicas afluentes ao sistema. 192

Figura 6–11 Aspecto do diálogo estabelecido para carregamento de ficheiro contendo novos valores das características do afluente. 193

Figura 6–12 Interface gráfica para alteração dos parâmetros do modelo ASM3. 194

Figura 6–13 Exemplos de sistemas de biomassa suspensa e correspondente caracterização numérica. 198

Figura 6–14 Aspecto da interface gráfica para a definição das condições iniciais num sistema constituído por 2 reactores (ASM3). 200

Figura 6–15 Configuração simplificada usada para inicializar o processo de determinação das condições em regime permanente. 204

Figura 6–16	Fluxograma do processo de integração numérica das equações de balanço mássico.	210
Figura 6–17	Sistema tipo MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.	211
Figura 6–18	Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 1 de um sistema tipo MLE.	211
Figura 6–19	Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 1 de um sistema tipo MLE.	212
Figura 6–20	Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 2 de um sistema tipo MLE.	212
Figura 6–21	Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 2 de um sistema tipo MLE.	213
Figura 6–22	Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Saída relativa à solução em regime permanente.	213
Figura 6–23	Discretização do domínio de integração nos reactores êmbolo.	216
Figura 6–24	Esquema genérico dos caudais afluentes a um reactor.	217
Figura 6–25	Grelha de integração para a condição de fronteira na extremidade de jusante de um reactor êmbolo.	219
Figura 6–26	Sistema tipo MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.	222
Figura 6–27	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE.	222
Figura 6–28	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria Solúvel no reactor 1 do sistema MLE.	223
Figura 6–29	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE.	223
Figura 6–30	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE.	224
Figura 6–31	Sistema tipo MLE com alimentação escalonada usado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.	225
Figura 6–32	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE com alimentação escalonada.	226
Figura 6–33	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 do sistema MLE com alimentação escalonada.	226
Figura 6–34	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE com alimentação escalonada.	227
Figura 6–35	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE com alimentação escalonada.	227
Figura 6–36	Representação da unidade de decantação secundária no modelo hidrodinâmico unidimensional.	229
Figura 6–37	Diagrama da expressão de sedimentação de Takács (adaptado de Takács *et al.* 1991).	230

Figura 6–38	Discretização espacial do decantador.	233
Figura 6–39	Fluxograma do processo de integração das equações diferenciais do modelo matemático do sistema reactor biológico/decantação secundária.	236
Figura 6–40	Sistema MLE utilizado nos exemplos das saídas do algoritmo de simulação.	238
Figura 6–41	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 do sistema MLE.	238
Figura 6–42	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 do sistema MLE.	239
Figura 6–43	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 do sistema MLE.	239
Figura 6–44	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 do sistema MLE.	240
Figura 6–45	Resultados do algoritmo de simulação. Evolução no tempo do perfil de concentrações de SST no decantador secundário.	240
Figura 6–46	Reactor biológico. Resultados em regime permanente.	241
Figura 6–47	Decantador secundário. Perfil de concentrações em regime permanente.	241
Figura 6–48	Diagramas de caudais afluentes.	242
Figura 6–49	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.	243
Figura 6–50	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.	243
Figura 6–51	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.	244
Figura 6–52	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente.	244
Figura 6–53	Resultados do algoritmo de simulação. Evolução do perfil de concentrações de SST no decantador secundário para a situação de ocorrência de um pico de caudal afluente.	245
Figura 6–54	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.	246
Figura 6–55	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 1 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.	246
Figura 6–56	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria particulada no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.	247
Figura 6–57	Resultados do algoritmo de simulação. Matéria solúvel no reactor 2 para a situação de ocorrência um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas.	247

Figura 6–58 Resultados do algoritmo de simulação. Evolução do perfil de concentrações de SST para a situação de ocorrência de um pico de caudal afluente e aumento simultâneo do caudal de recirculação de lamas. 248

7 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DO AZOTO E FÓSFORO

Figura 7–1 Estrutura dos algoritmos de simulação baseados no ASM2/2d. 274

Figura 7–2 Interface gráfica de alteração das cargas orgânicas afluentes ao sistema. 275

Figura 7–3 Interface gráfica para alteração dos parâmetros do modelo ASM2d. 276

Figura 7–4 Interface gráfica para a definição das condições iniciais no sistema. 281

Figura 7–5 Sistema tipo A^2/O para a remoção biológica do azoto e fósforo. 286

Figura 7–6 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 1 de um sistema tipo A^2/O. 287

Figura 7–7 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 1 de um sistema tipo A^2/O. 287

Figura 7–8 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 2 de um sistema tipo A^2/O. 288

Figura 7–9 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 2 de um sistema tipo A^2/O. 288

Figura 7–10 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes particulados no reactor 3 de um sistema tipo A^2/O. 289

Figura 7–11 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Componentes solúveis no reactor 3 de um sistema tipo A^2/O. 289

Figura 7–12 Apresentação dos resultados do algoritmo do simulação. Exemplo de uma saída relativa à solução em regime permanente para um sistema tipo A^2O. 290

8 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

Figura 8-1 Metodologia de actualização de λ_k no método de L-M. 302

Figura 8-2 Simplex no espaço tridimensional. 303

Figura 8-3 Simplex de arestas de igual dimensão: *C*. 304

Figura 8-4 Operações de reflexão, expansão e contracção. 305

Figura 8-5 Operação de redução do simplex. 306

Figura 8-6 Função multimodal. 307

Figura 8-7 Configuração do sistema usado na análise dos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros. 313

Figura 8-8 Estrutura dos algoritmos preliminares de identificação de parâmetros. 314

Figura 8-9 Resultados do algoritmo baseado no SA para a identificação de 6 parâmetros. Em ordenadas indicam-se os valores relativos da função objectivo e dos parâmetros em relação aos correspondentes valores iniciais. 319

Figura 8-10 Procedimento de selecção dos parâmetros melhor identificáveis. 326

Figura 8-11 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e Y_H. 328

Figura 8-12 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e f_p. 329

Figura 8-13 Variação da função objectivo em função dos parâmetros K_S e b_H. 329

Figura 8-14 Variação da função objectivo em função do parâmetro K_S e $X_{H,inicial}$. 330

Figura 8–15 Estrutura dos algoritmos de identificação de parâmetros dos modelos biocinéticos. 333

Figura 8-16 Interface gráfica de definição das variáveis controladas (para um sistema com 2 reactores). Neste exemplo, são controladas as variáveis CQOT no reactor 1 e a taxa de respiração, no reactor 2. 335

Figura 8-17 Interface gráfica de definição dos parâmetros a estimar e respectivas estimativas iniciais (ASM3). Neste caso indica-se que devem ser estimados os parâmetros YSTO,O2, YH,O2, KS e μA sendo as respectivas estimativas iniciais indicadas na caixa de edição correspondente. 336

Figura 8-18 Interface gráfica de definição das condições iniciais a estimar e respectivas estimativas iniciais (para um sistema com 2 reactores). Neste caso indica-se que devem ser estimadas as concentrações iniciais dos componentes XS, XH no reactor 1 e XH no reactor 2. 337

Figura 8-19 Respirograma típico de ensaios com muito reduzida concentração de biomassa 347

Figura 8-20 Respirograma típico do ensaio da avaliação dos parâmetros associados ao processo de hidrólise. 348

Figura 8-21 Andamento qualitativo da concentração de nitratos no ensaio batch anóxico. 350

Figura 8-22 Andamento qualitativo da taxa de respiração no ensaio de respirometria. 351

9 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO ASM3 NA ETAR DO FREIXO

Figura 9–1 Avaliação de S_S por respirometria. 360

Figura 9–2 Avaliação de X_S por respirometria. 361

Figura 9–3 Avaliação do coeficiente de decaimento em ambiente anóxico, $b_{H,NO}$ 364

Figura 9–4 Reactor batch para as experiências em fase endógena. 365

Figura 9–5 Instalação utilizada para avaliação das taxas de respiração endógena. 368

Figura 9–6	Avaliação do coeficiente de decaimento $b_{H,O2}$.	369
Figura 9–7	Dispositivo experimental para a determinação de Y_H.	370
Figura 9–8	Equipamento de filtração da água residual.	371
Figura 9–9	Ensaios de respirometria. Instalação experimental, vendo-se ao centro o respirómetro e à direita o reactor batch (R1).	374
Figura 9–10	Esquema de funcionamento do respirómetro.	375
Figura 9–11	Esquema de principio dos solenóides.	376
Figura 9–12	Variação da concentração de biomassa em R1 e R2 após adição de substrato em R1.	380
Figura 9–13	Equipamento experimental utilizado para a avaliação de η_{NO}. À esquerda o reactor aeróbio. À direita o reactor anóxico.	381
Figura 9–14	Valores logaritmizados de $(CQO_T - CQO_U)$ no ensaio de avaliação de $b_{H,O2}$.	384
Figura 9–15	Identificação de $b_{H,O2}$. Ajustamento entre os valores observados (pontos) e a resposta do modelo (linha).	385
Figura 9–16	Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº1 de avaliação da taxa de respiração endógena.	386
Figura 9–17	Avaliação de $_{bH,O2}$.Teste nº2 de avaliação da taxa de respiração endógena.	386
Figura 9–18	Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº3 de avaliação da taxa de respiração endógena.	386
Figura 9–19	Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº4 de avaliação da taxa de respiração endógena.	387
Figura 9–20	Avaliação de $_{bH,O2}$. Teste nº5 de avaliação da taxa de respiração endógena.	387
Figura 9–21	Avaliação de $_{bH,O2}$.Teste nº6 de avaliação da taxa de respiração endógena.	387
Figura 9–22	Avaliação de $_{bH,O2}$. Diagrama das taxas de respiração logaritmizadas.	388
Figura 9–23	Respirograma do 1º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.	395
Figura 9–24	Respirograma do 2º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.	395
Figura 9–25	Diagrama dos valores logaritmizados das taxas de respiração relativas para o 1º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.	396
Figura 9–26	Diagrama dos valores logaritmizados das taxas de respiração relativas para o 2º ensaio de determinação experimental do parâmetro μ_H.	396
Figura 9–27	Formas do respirograma em função da relação F/M.	398
Figura 9–28	Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_1.	401
Figura 9–29	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº1 associado à biomassa heterotrófica.	404

Figura 9–30 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº2 associado à biomassa heterotrófica. 405

Figura 9–31 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº3 associado à biomassa heterotrófica. 406

Figura 9–32 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº4 associado à biomassa heterotrófica. 407

Figura 9–33 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº5 associado à biomassa heterotrófica. 408

Figura 9–34 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº6 associado à biomassa heterotrófica. 409

Figura 9–35 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº7 associado à biomassa heterotrófica. 410

Figura 9–36 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº8 associado à biomassa heterotrófica. 411

Figura 9–37 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº9 associado à biomassa heterotrófica. 412

Figura 9–38 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº10 associado à biomassa heterotrófica. 413

Figura 9–39 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº11 associado à biomassa heterotrófica. 414

Figura 9–40 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº12 associado à biomassa heterotrófica. 415

Figura 9–41 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_1. 418

Figura 9–42 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº1 associado à biomassa autotrófica 420

Figura 9–43 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº2 associado à biomassa autotrófica. 421

Figura 9–44 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº3 associado à biomassa autotrófica. 422

Figura 9–45 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº4 associado à biomassa autotrófica. 423

Figura 9–46 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº5 associado à biomassa autotrófica. 424

Figura 9–47 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº6 associado à biomassa autotrófica. 425

Figura 9–48 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº7 associado à biomassa autotrófica. 426

Figura 9–49 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº8 associado à biomassa autotrófica. 427

Figura 9–50 Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros. Ajustamento entre as taxas de respiração observadas (pontos) e previstas pelo modelo (linha) no ensaio de respirometria nº9 associado à biomassa autotrófica. 428

Figura 9–51 Planta da ETAR do Freixo. 436

Figura 9–52 Esquema adoptado para a simulação do tratamento biológico. 437

Figura 9–53 Amostrador automático localizado à saída da decantação primária. 438

Figura 9–54 Valores da CQO total e solúvel em amostras compostas (24 horas) do efluente primário da ETAR do Freixo. 440

Figura 9–55 Valores de CQO solúvel observados e estimados no efluente primário da ETAR. 440

Figura 9–56 Amostrador automático na saída da ETAR. 443

Figura 9–57 Diagrama de caudais afluentes ao reactor biológico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001. 444

Figura 9–58 Diagrama da CQO total no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001. 445

Figura 9–59 Esquema adoptado para a simulação dinâmica do tratamento biológico da ETAR do Freixo no período de 21 e 22 de Fevereiro de 2001. 448

Figura 9–60 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R2. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de NH_4 prevista pelo modelo e medida no reactor anóxico. 449

Figura 9–61 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R4. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de NH_4 prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR. A linha e pontos a violeta representam a concentração de NO_3 prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR. 450

Figura 9–62 Resultados do algoritmo de simulação para o reactor R4. A linha e pontos a vermelho representam respectivamente a concentração de NH_4 prevista pelo modelo e medida à saída da ETAR. 450

Figura 9–63 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R1 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 451

Figura 9–64 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria solúvel no reactor R1 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 452

Figura 9–65 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R2 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 452

Figura 9–66 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R3 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 453

Figura 9–67 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria solúvel no reactor R3 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 453

Figura 9–68 Resultados do algoritmo de simulação dinâmica para a matéria particulada no reactor R4 da ETAR do Freixo, no período de 20 a 21 de Fevereiro de 2001. 454

10 DIMENSIONAMENTO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA PARA A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONATADA E AZOTO

Figura 10–1 Evolução qualitativa dos custos globais do sistema de tratamento biológico em função da concentração de lamas no reactor. 458

Figura 10–2 Perfil típico da concentração de sólidos num decantador secundário adoptado nas normas ATV. Adaptado de Ekama et al. (1997). 470

Figura 10–3 Curva de custos de investimento em reactores aeróbios (adaptado de EPA 1976). 477

Figura 10–4 Curva de custos de investimento para a decantação secundária (adaptado de EPA 1976). 478

Figura 10–5 Estrutura dos modelos GAMS. 482

Figura 10–6 Interface gráfica de caracterização do sistema. Janela de definição de dados base em leitura interactiva. 486

Figura 10–7 Interface gráfica de caracterização do sistema. Janela de definição de dados complementares. 487

Figura 10–8 Representação esquemática do tratamento biológico e precipitação química do fósforo na ETAR de Vila Real. 490

ÍNDICE DE QUADROS

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Quadro 2-1 Microrganismos filamentosos mais frequentes, em sistemas de lamas activadas com "Bulking" e "Espumas", em estações de tratamento nos Estados Unidos (adaptado de Jenkins *et al.* 1993). 18

Quadro 2-2 Condições favoráveis ao crescimento excessivo de bactérias filamentosas. (Adaptado de Jenkins *et al.* 1993). 19

Quadro 2-3 Composição típica da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio. 25

3 ESTEQUIOMETRIA E CINÉTICA DAS OPERAÇÕES BIOQUÍMICAS

Quadro 3-1 Equivalentes de CQO de diversos constituintes comuns nos sistemas de tratamento de águas residuais (adaptado de Grady *et al.* 1999). 36

Quadro 3-2 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros dos processos biológicos. 64

4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MODELAÇÃO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA

Quadro 4-1 Classificação das variáveis num sistema de tratamento biológico. 69

Quadro 4-2 Valores típicos dos número de dispersão e Peclet. 95

Quadro 4-3 Valores dos parâmetros de regressão das relações entre V_0, n e os parâmetros de sedimentabilidade (adaptado de Daigger, 1995). 108

Quadro 4-4 Valores dos parâmetros de regressão das relações entre V_0, n e os parâmetros de sedimentabilidade (adaptado de Ozinsky e Ekama, 1995). 109

6 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DO AZOTO

Quadro 6-1 Estequiometria e cinética dos processos de oxidação da matéria carbonatada, nitrificação e desnitrificação. 163

Quadro 6-2 Valores típicos dos parâmetros estequiométricos no ASM1. 168

Quadro 6-3 Valores típicos dos parâmetros cinéticos para o ASM1. 170

Quadro 6-4 Matriz estequiométrica $\nu_{i,j}$ e matriz de composição $\iota_{k,j}$. 179

Quadro 6-5 Expressões das taxas de reacção generalizadas, ρ_i, para o ASM3. 180

Quadro 6-6 Valores típicos dos parâmetros cinéticos para o ASM3. 181

Quadro 6-7 Valores típicos dos parâmetros estequiométricos e de composição para o ASM3. 181

Quadro 6-8 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros do ASM1 e ASM3. 197

Quadro 6-9 Expressões simplificadas de linearização das taxas de reacção generalizadas para o ASM1 e ASM3. 205

Quadro 6-10 Equações de balanço mássico para taxas de reacção linearizadas e um único reactor de mistura completa (ASM1). 206

Quadro 6-11 Valores adoptados por defeito para os parâmetros do modelo do sistema de decantação secundária. 231

7 MODELAÇÃO DE SISTEMAS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DO AZOTO E FÓSFORO

Quadro 7-1 Estequiometria dos processo de hidrólise. Os coeficientes v são determinados pela equação de conservação (7.1). 254

Quadro 7-2 Estequiometria dos processos da biomassa heterotrófica. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade. 256

Quadro 7-3 Estequiometria dos processos dos PAO. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade. 258

Quadro 7-4 Estequiometria dos processos da biomassa autotrófica. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade. 259

Quadro 7-5 Estequiometria dos processos de precipitação química do fósforo. Os valores numéricos correspondem à hipótese de se utilizar cloreto férrico $FeCl_3$ para a precipitação do fósforo sob a forma de $FePO_4 + Fe(OH)_3$. 259

Quadro 7-6 Matriz de composição para o ASM2. Os valores não indicados são nulos (adaptado de Henze *at al.* 1995). 261

Quadro 7-7 Valores por defeito para os parâmetros estequiométricos e de composição para o ASM2. 263

Quadro 7-8 Matriz estequiométrica do ASM2 para os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e de composição. 264

Quadro 7-9 Taxas de reacção generalizadas para o ASM2. 265

Quadro 7-10 Valores por defeito para os parâmetros cinéticos do ASM2. 266

Quadro 7-11 Estequiometria dos processos dos PAO. A estequiometria para S_{NH}, S_{PO4}, S_{ALK} e X_{SST} pode ser obtida por relações de continuidade. 270

Quadro 7-12 Matriz estequiométrica do ASM2d para os valores por defeito dos parâmetros estequiométricos e de composição. 272

Quadro 7-13 Taxas de reacção generalizadas para o ASM2d. 273

Quadro 7-14 Valores dos coeficientes de temperatura para os parâmetros do ASM2 e 2d. Para os parâmetros não indicados no quadro considera-se um coeficiente de temperatura nulo. 280

Quadro 7-15 Expressões simplificadas de linearização das taxas de reacção generalizadas para o ASM2 e ASM2d. 283

Quadro 7-16 Equações de balanço mássico para taxas de reacção linearizadas e um único reactor de mistura completa (ASM2/2d). 284

8 IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

Quadro 8-1 Analogia entre conceitos do sistema físico e do algoritmo de optimização. 308

Quadro 8-2 Paralelismo entre a estrutura do Simulated Annealing e o algoritmo de Metropolis. 309

Quadro 8-3 Composição média do efluente primário na ETAR de Matosinhos no período de Outubro de 1999 a Fevereiro de 2000. 315

Quadro 8-4 Composição adoptada para a água residual afluente ao sistema. 316

Quadro 8-5 Valores adoptados para os parâmetros do Simulated Annealing. 317

Quadro 8-6 Resultados dos algoritmos de identificação de parâmetros. 318

Quadro 8-7 Numero de avaliações da função objectivo para a identificação dos parâmetros, no algoritmo baseado no método L-M. 321

Quadro 8-8 Resultados do algoritmo de identificação. Variável observada: SO; Nível de ruído: 1%. 323

Quadro 8-9 Resultados do procedimento de selecção dos parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: SO; Nível de ruído: 1%. 327

Quadro 8-10 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: SO; Nível de ruído: 1%. 330

Quadro 8-11 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: SO e SNO; Nível de ruído: 1%. 331

Quadro 8-12 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: SO, SNO, SS; Nível de ruído: 1%. 331

Quadro 8-13 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variável observada: SO; Nível de ruído: 10%. 331

Quadro 8-14 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: SO e SNO; Nível de ruído: 10%. 332

Quadro 8-15 Estimativas para o grupo de parâmetros melhor identificáveis. Variáveis observadas: SO, SNO, SS; Nível de ruído: 10%. 332

Quadro 8-16 Limites por defeito para os valores dos parâmetros nos algoritmos de identificação. 338

9 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO ASM3 NA ETAR DO FREIXO

Quadro 9-1 Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos heterótrofos em ambiente aeróbio. 355

Quadro 9-2	Identificabilidade do grupo reduzido de parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente aeróbio.	356
Quadro 9-3	Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos autótrofos.	357
Quadro 9-4	Resultados da análise de identificabilidade dos parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente anóxico.	357
Quadro 9-5	Identificabilidade do grupo reduzido de parâmetros associados aos heterótrofos, em ambiente anóxico.	358
Quadro 9-6	Valores de CQOT no 1° ensaio de avaliação de bH,O2, SI (temperatura média do ensaio 18°C).	383
Quadro 9-7	Avaliação de bH,O2. Resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração endógena.	388
Quadro 9-8	Resultados do algoritmo de simulação para a situação de regime permanente.	390
Quadro 9-9	Avaliação de YH. Resultados do 1° ensaio.	391
Quadro 9-10	Avaliação de YH. Resultados do 2° ensaio.	391
Quadro 9-11	Avaliação de YH. Resultados do 3° ensaio.	391
Quadro 9-12	Avaliação de YH de acordo com os resultados do 2° ensaio.	393
Quadro 9-13	Avaliação de YH de acordo com os resultados do 3° ensaio.	393
Quadro 9-14	Condições verificadas nos ensaios de respirometria para a determinação do parâmetro μH.	394
Quadro 9-15	Condições verificadas no ensaio de respirometria n° RH_1.	401
Quadro 9-16	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 1° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	404
Quadro 9-17	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 2° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	405
Quadro 9-18	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 3° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	406
Quadro 9-19	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 4° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	407
Quadro 9-20	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 5° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	408
Quadro 9-21	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 6° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	409
Quadro 9-22	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 7° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	410
Quadro 9-23	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 8° ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	411

Quadro 9-24	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 9º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	412
Quadro 9-25	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 10º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	413
Quadro 9-26	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 11º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	414
Quadro 9-27	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 12º ensaio de respirometria associado à biomassa heterotrófica.	415
Quadro 9-28	Quadro síntese dos resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para os 12 ensaios de respirometria associados à biomassa heterotrófica.	417
Quadro 9-29	Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_1.	418
Quadro 9-30	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 1º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	420
Quadro 9-31	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 2º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	421
Quadro 9-32	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 3º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	422
Quadro 9-33	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 4º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	423
Quadro 9-34	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 5º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	424
Quadro 9-35	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 6º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	425
Quadro 9-36	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 7º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	426
Quadro 9-37	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 8º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	427
Quadro 9-38	Resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para o 9º ensaio de respirometria associado à biomassa autotrófica.	428
Quadro 9-39	Quadro síntese dos resultados do algoritmo de identificação de parâmetros para os 9 ensaios de respirometria associados à biomassa autotrófica.	430
Quadro 9-40	Quadro resumo dos resultados da calibração do ASM3 na ETAR do Freixo. Os valores dos parâmetros referem-se a uma temperatura de 20 °C.	433
Quadro 9-41	Caudais médios horários afluentes ao reactor biológico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.	444
Quadro 9-42	CQO total no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.	445
Quadro 9-43	Valores médios de NH4 e NO3 no efluente primário da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001.	446

Quadro 9-44 Caudais e cargas orgânicas médias no efluente primário da ETAR no período de 1 de Janeiro a 20 de Fevereiro de 2001. 446

Quadro 9-45 Valores de NH4 no reactor anóxico da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001. 447

Quadro 9-46 Valores de NH4 e NO3 no efluente final da ETAR do Freixo em 20 e 21 de Fevereiro de 2001. 447

Quadro 9-47 Resultados do algoritmo de simulação para a situação de regime permanente. 451

10 DIMENSIONAMENTO DE SISTEMAS DE BIOMASSA SUSPENSA PARA A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONATADA E AZOTO

Quadro 10-1 Dados base de caracterização de caudais e cargas orgânicas afluentes à ETAR de Vila Real. 490

Quadro 10-2 Eficiências de remoção nas unidades de tratamento a montante do reactor biológico na ETAR de Vila Real. 491

Quadro 10-3 Concentrações dos diferentes componentes noa afluente ao reactor biológico. 491

Quadro 10-4 Valores de parâmetros adoptados no dimensionamento do sistema de tratamento biológico. 492

Quadro 10-5 Número de iterações e avaliações da função objectivo/restrições em diferentes testes dos algoritmos de dimensionamento. 493

Quadro 10-6 Resultados dos algoritmos de dimensionamento optimizado em diferentes testes. 494

ANEXO 1

*

* *

RESULTADOS DOS ENSAIOS

REALIZADOS NA

ETAR DO FREIXO

1 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESPIROMETRIA

Nos quadros e figuras seguintes apresentam-se as condições de ensaio e os respirogramas obtidos nos ensaios de respirometria para identificação dos parâmetros associados aos processos da biomassa heterotrófica em ambiente aeróbio.

Nos quadros indica-se simultaneamente a concentração de S_S na água residual adicionada no ensaio, obtida por aplicação da equação (A.1) (método 1) e equação (A.2) (método 2)

$$CQO_{soluvel} \; ; \; S_S + S_I \tag{A.1}$$

$$S_S(0) = \frac{1}{1 - Y_{STO,O2}} \int_t r_{SO}\, dt$$

$$S_S = S_S(0) \frac{V_{lamas} + V_{AR}}{V_{AR}} \tag{A.2}$$

No método 1 o valor de S_I foi fixado em 35 mg/l, de acordo com os resultados experimentais realizados para a caracterização deste componente.

No método 2, o valor de $Y_{STO,O2}$ foi o obtido em cada ensaio por aplicação do algoritmo de identificação de parâmetros.

No final da secção seguinte apresenta-se uma síntese dos valores de S_S obtidos pelos 2 métodos anteriores nos vários ensaios de respirometria realizados (Figura 1-22). Como se pode observar, exceptuando os ensaios 3, 5 e 8, os valores fornecidos pelos 2 procedimentos são muito semelhantes.

Efectuando o cálculo da diferença do valor de S_S fornecido pelos dois processos, e determinando o valor médio dessa diferença ou desvio, relativamente ao valor médio de S_S, em cada ensaio, obtém-se um valor de 6.8%. Para o caso de não se considerarem os valores fornecidos nos ensaios 3, 5 e 8, o desvio relativo médio dos valores fornecidos pelos 2 métodos reduz-se para 3.3% i.e. em 18 dos 21 ensaios realizados, em média, o desvio foi inferior a 3.4% do valor médio de S_S em cada ensaio.

1.1 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS À BIOMASSA HETEROTRÓFICA

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_1		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	167,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	28,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	132,0
	S_S – método 2 (mg/l)	126,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		21,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-1 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_1.

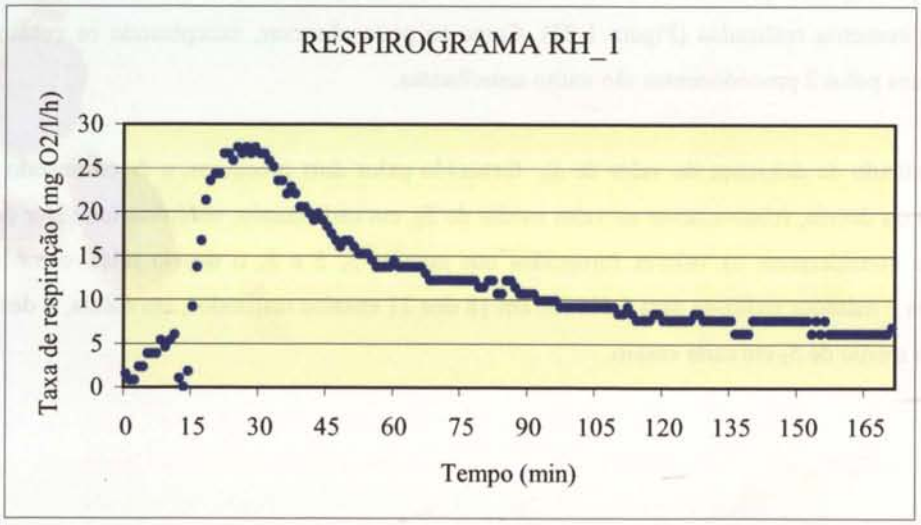


Figura 1-1 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_1.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_2		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	312,0
	CQO solúvel (mg/l)	148,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	25,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	113,0
	S_S – método 2 (mg/l)	116,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-2 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_2.

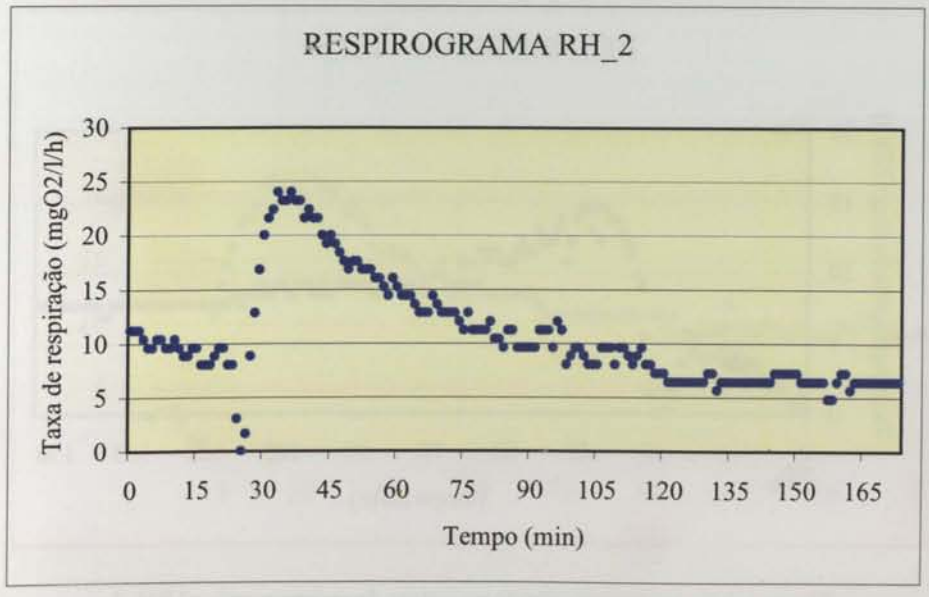


Figura 1-2 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_2.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_3		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	321,0
	CQO solúvel (mg/l)	145,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	25,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	0,0
	S_S – método 1 (mg/l)	110,0
	S_S – método 2 (mg/l)	76,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-3 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_3.

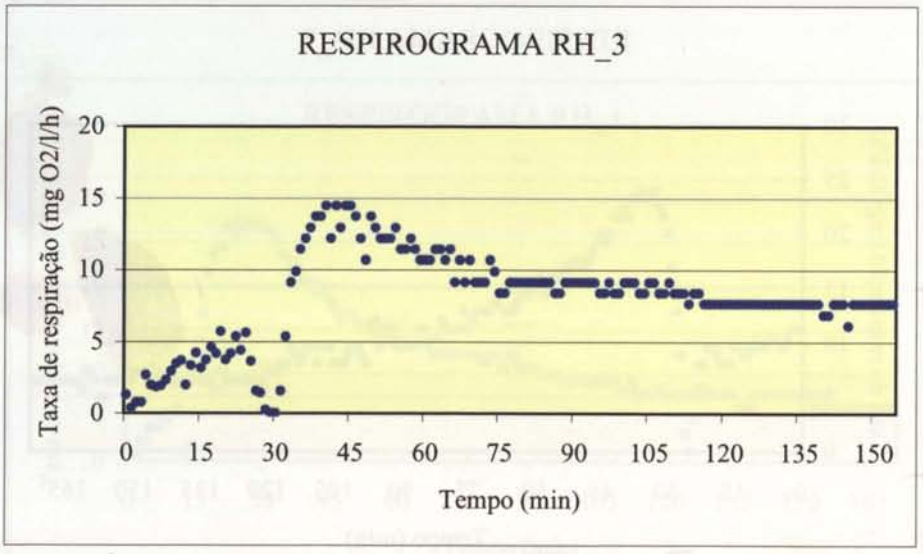


Figura 1-3 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_3.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_4		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	348,0
	CQO solúvel (mg/l)	178,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	28,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	143,0
	S_S – método 2 (mg/l)	132,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-4 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_4.

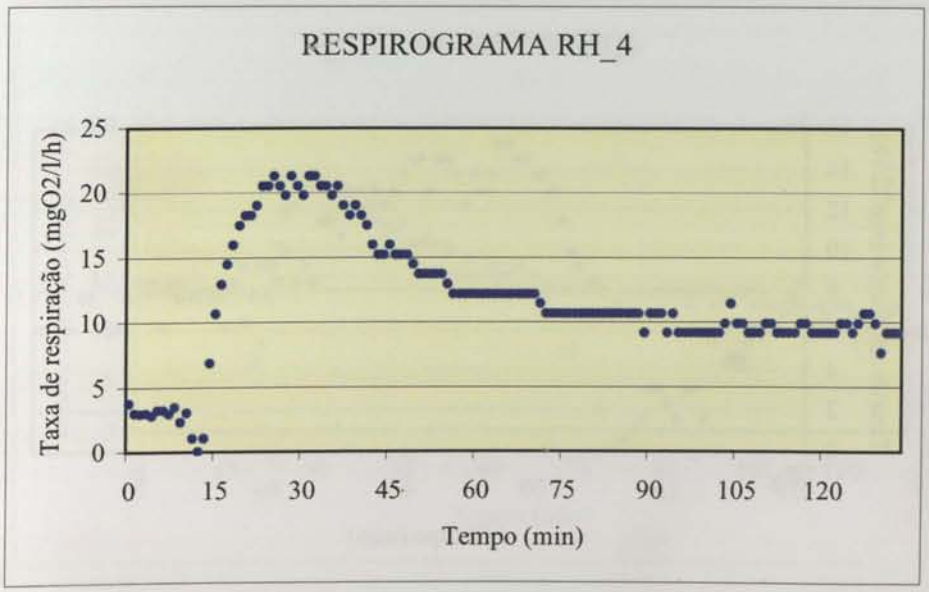


Figura 1-4 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_4.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_5		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	386,0
	CQO solúvel (mg/l)	152,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	21,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	117,0
	S_S – método 2 (mg/l)	87,0
Temperatura média do ensaio (°C)		19,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-5 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_5.

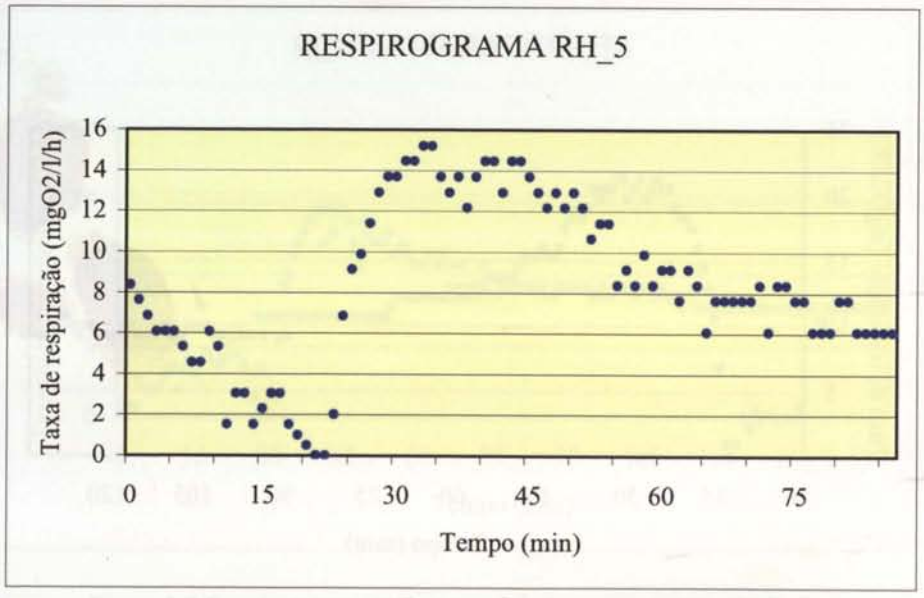


Figura 1-5 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_5.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_6		
Volume de lamas (l)		1,5
Volume de água residual (l)		0,75
Características da água residual	CQO total (mg/l)	386,0
	CQO solúvel (mg/l)	152,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	21,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	117,0
	S_S – método 2 (mg/l)	123,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		18,3
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-6 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_6.

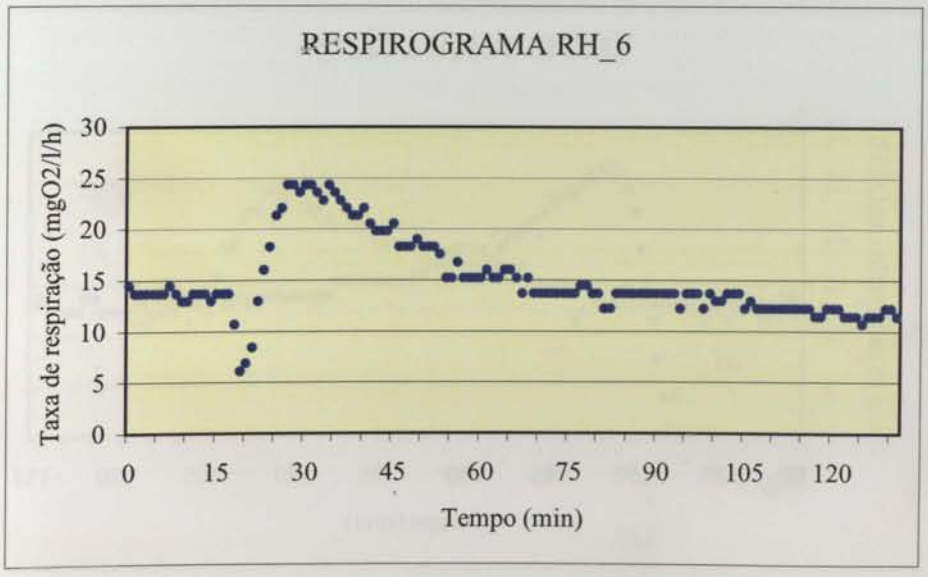


Figura 1-6 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_6.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_7		
Volume de lamas (l)		1,5
Volume de água residual (l)		0,75
Características da água residual	CQO total (mg/l)	321,0
	CQO solúvel (mg/l)	133,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	19,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	98,0
	S_S – método 2 (mg/l)	97,0
Temperatura média do ensaio (°C)		19,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-7 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_7.

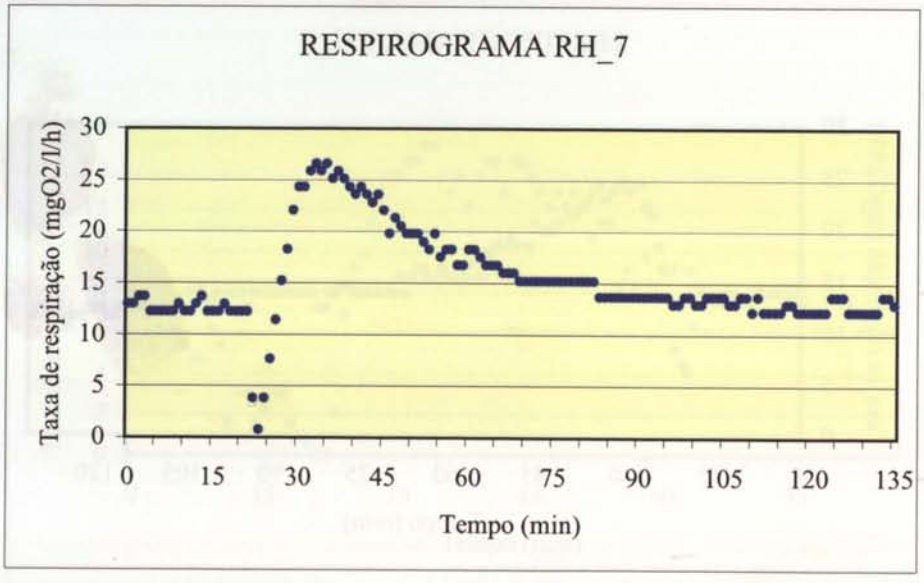


Figura 1-7 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_7.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_8		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	294,0
	CQO solúvel (mg/l)	131,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	21,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	96,0
	S_S – método 2 (mg/l)	115,0
Temperatura média do ensaio (°C)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-8 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_8.

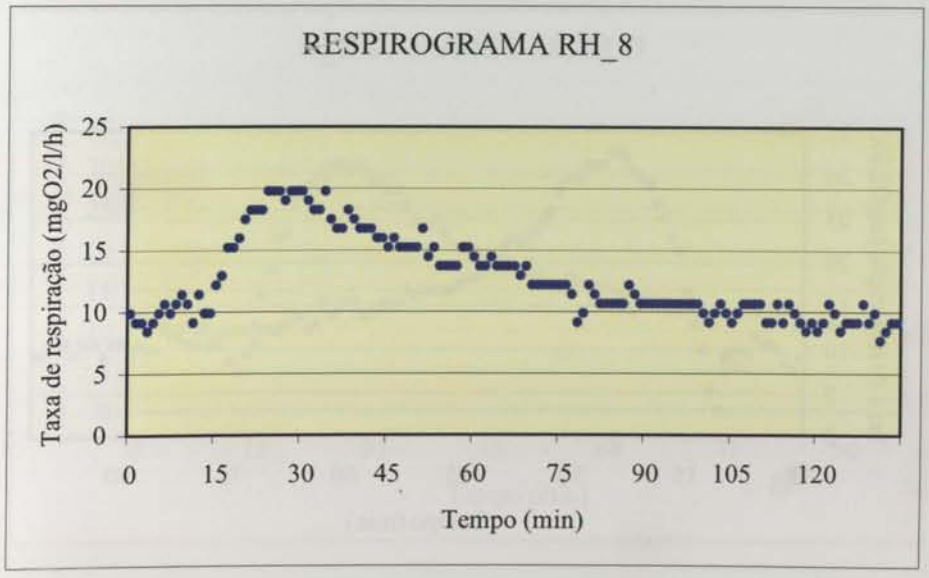


Figura 1-8 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_8.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_9		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	326,0
	CQO solúvel (mg/l)	164,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	22,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	129,0
	S_S – método 2 (mg/l)	130,0
Temperatura média do ensaio (°C)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-9 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_9.

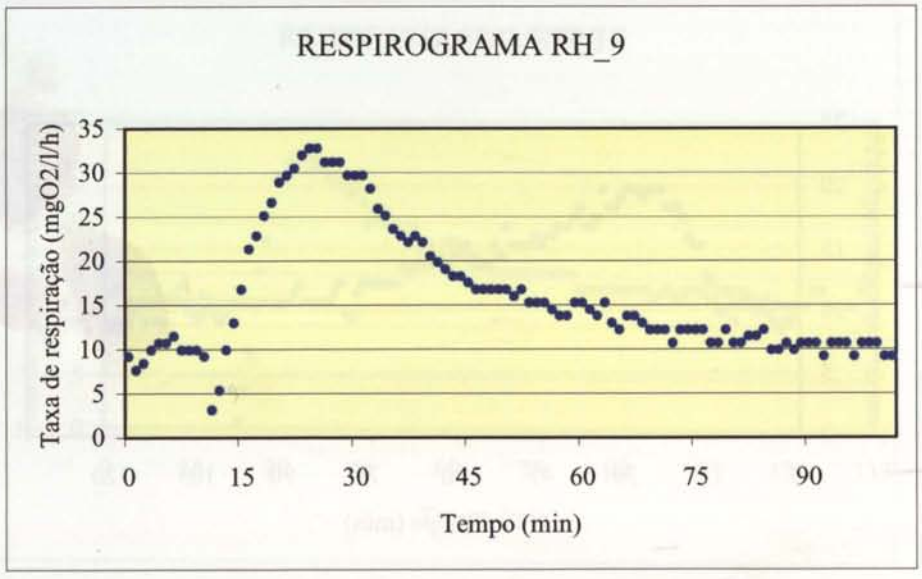


Figura 1-9 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_9.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_10		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	326,0
	CQO solúvel (mg/l)	164,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	22,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	129,0
	S_S – método 2 (mg/l)	128,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-10 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_10.

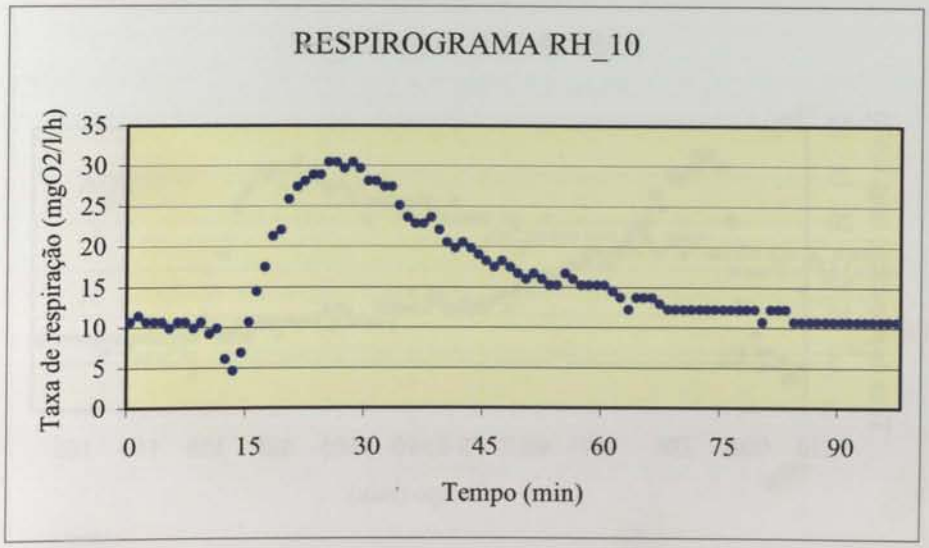


Figura 1-10 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_10.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_11		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	323,0
	CQO solúvel (mg/l)	144,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	23,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	109,0
	S_S – método 2 (mg/l)	116,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,5
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-11 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_11.

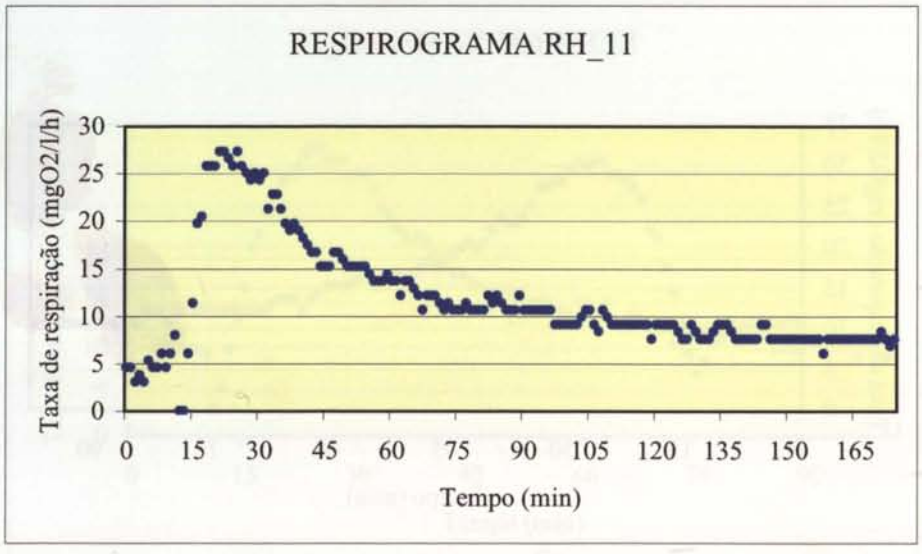


Figura 1-11 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_11.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RH_12		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	357,0
	CQO solúvel (mg/l)	146,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	25,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	111,0
	S_S – método 2 (mg/l)	114,0
Temperatura média do ensaio (°C)		20,0
Inibidor de nitrificação – ATU (mg/l)		20,0

Quadro 1-12 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RH_12.

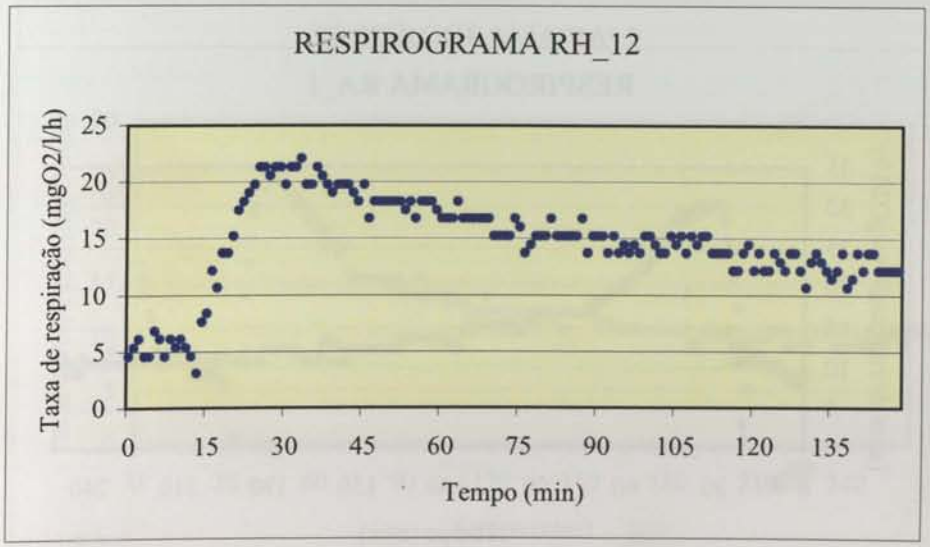


Figura 1-12 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RH_12.

1.2 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS À BIOMASSA AUTOTRÓFICA

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_1		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	392,0
	CQO solúvel (mg/l)	167,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	132,0
	S_S – método 2 (mg/l)	134,0
Temperatura média do ensaio (°C)		20,7

Quadro 1-13 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_1.

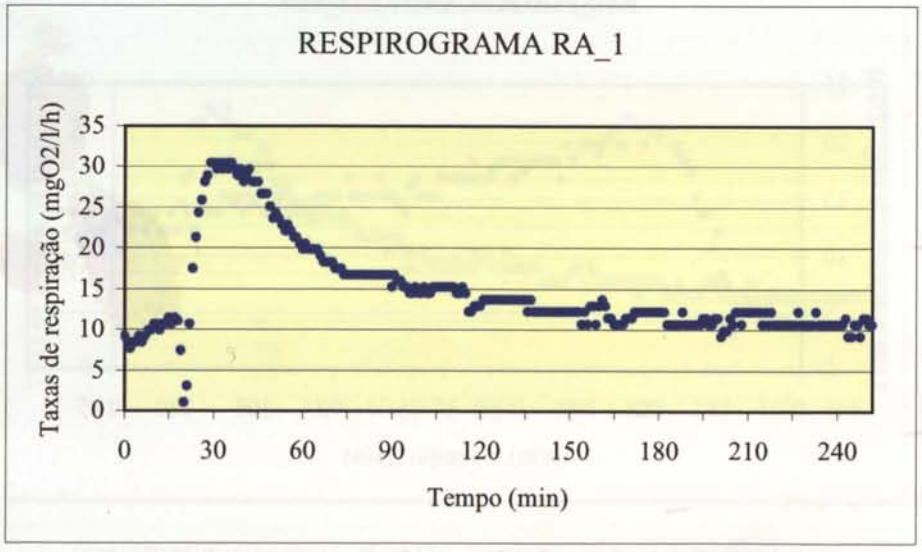


Figura 1-13 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_1.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_2		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	321,0
	CQO solúvel (mg/l)	145,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	0,0
	S_S – método 1 (mg/l)	110,0
	S_S – método 2 (mg/l)	108,0
Temperatura média do ensaio (°C)		20,4

Quadro 1-14 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_2.

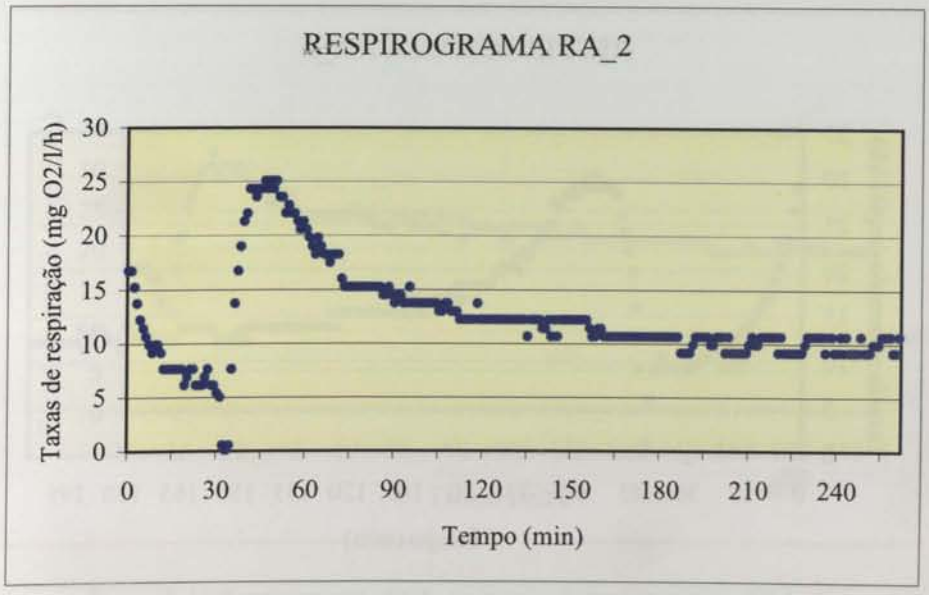


Figura 1-14 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_2.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_3		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,50
Características da água residual	CQO total (mg/l)	348,0
	CQO solúvel (mg/l)	178,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	143,0
	S_S – método 2 (mg/l)	131,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		19,0

Quadro 1-15 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_3.

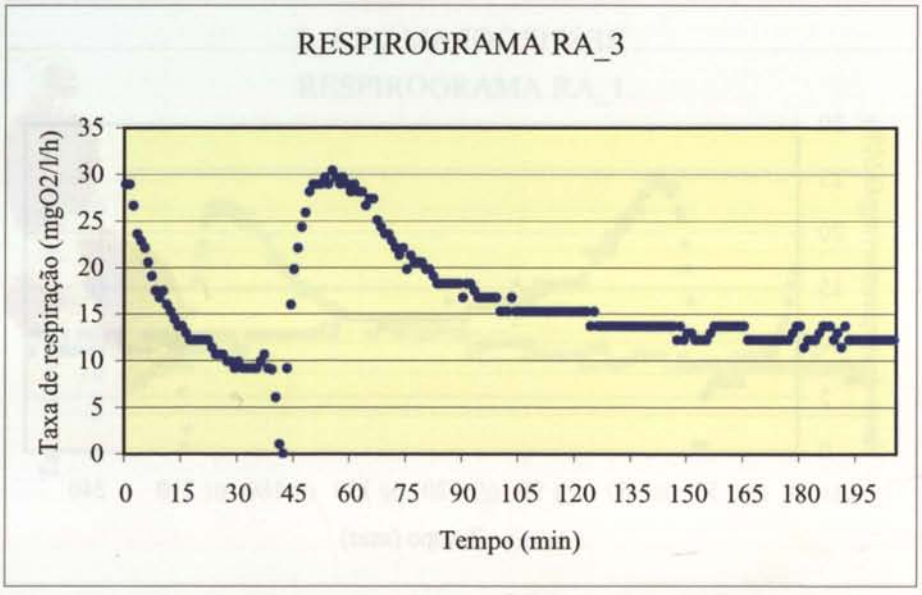


Figura 1-15 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_3.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_4		
Volume de lamas (l)		1,5
Volume de água residual (l)		0,75
Características da água residual	CQO total (mg/l)	321,0
	CQO solúvel (mg/l)	133,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	98,0
	S_S – método 2 (mg/l)	99,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		19,5

Quadro 1-16 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_4.

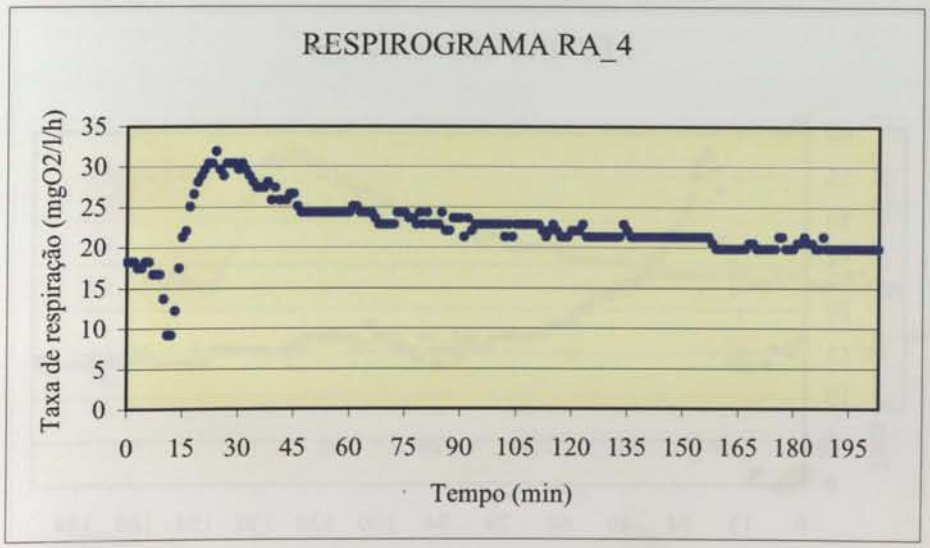


Figura 1-16 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_4.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_5		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	297,0
	CQO solúvel (mg/l)	124,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	89,0
	S_S – método 2 (mg/l)	93,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		19,5

Quadro 1-17 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_5.

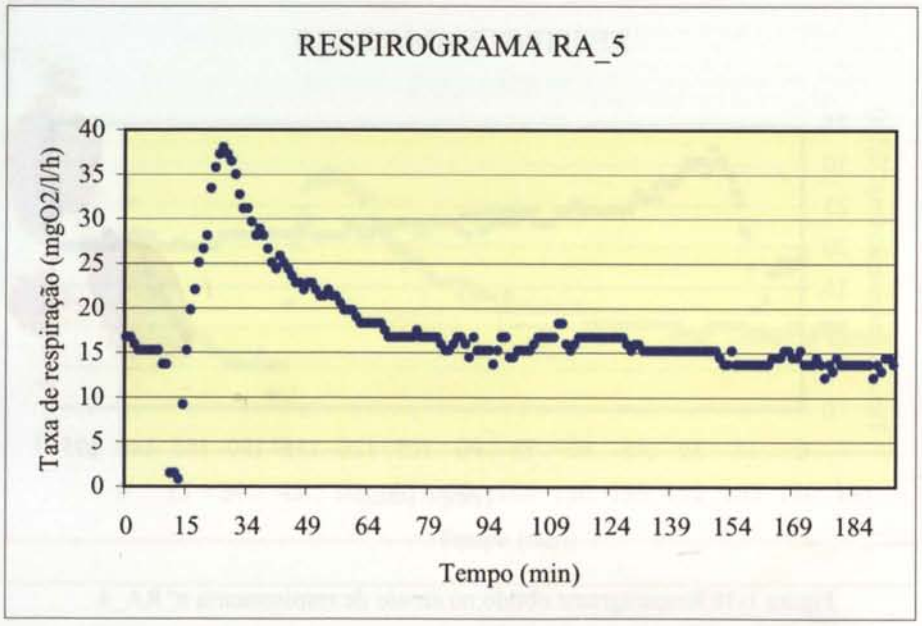


Figura 1-17 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_5.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_6		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	294,0
	CQO solúvel (mg/l)	131,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	96,0
	S_S – método 2 (mg/l)	100,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0

Quadro 1-18 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_6.

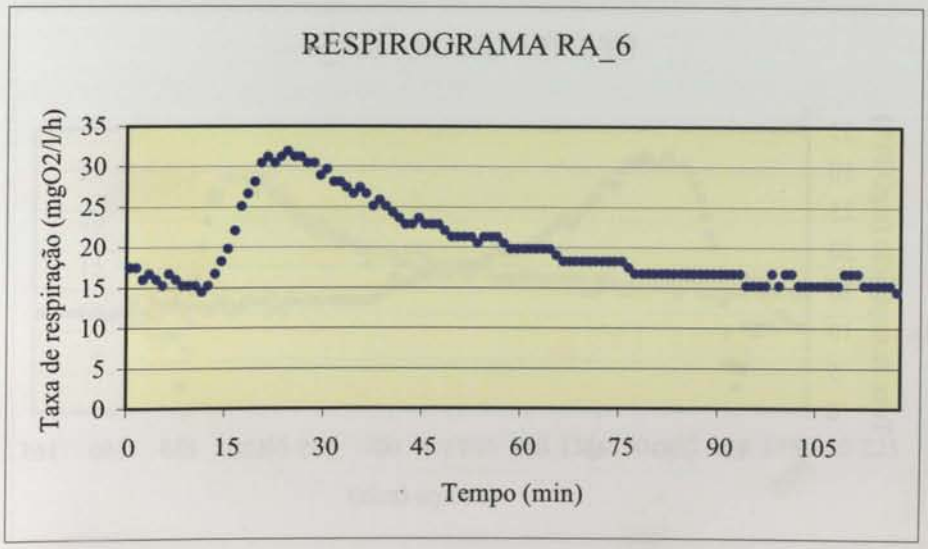


Figura 1-18 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_6.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_7		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	326,0
	CQO solúvel (mg/l)	164,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	129,0
	S_S – método 2 (mg/l)	134,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		19,3

Quadro 1-19 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_7.

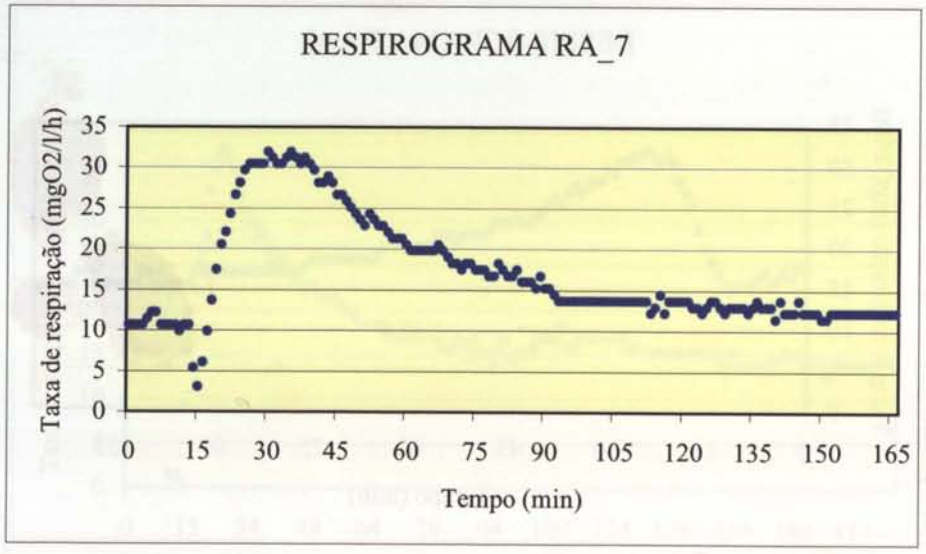


Figura 1-19 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_7.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_8		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	323,0
	CQO solúvel (mg/l)	144,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	109,0
	S_S – método 2 (mg/l)	108,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0

Quadro 1-20 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_8.

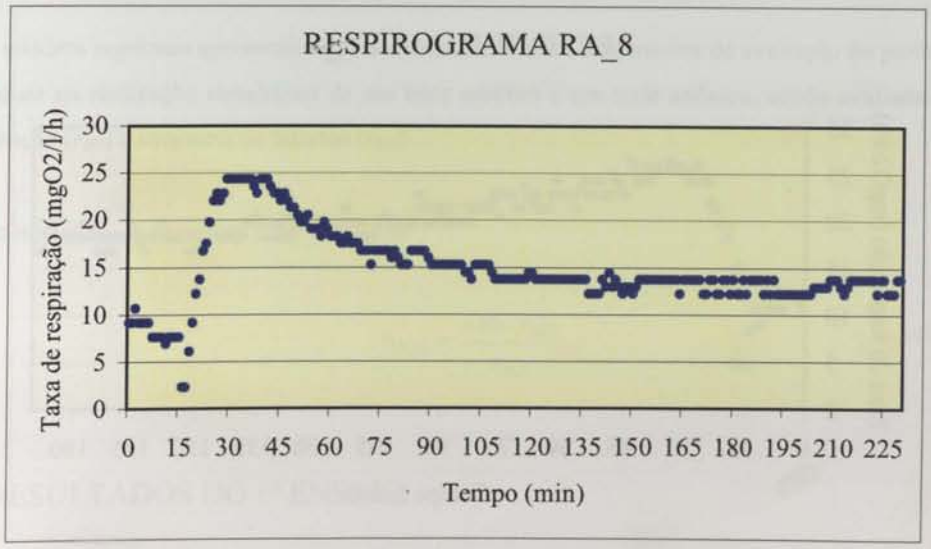


Figura 1-20 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_8.

ENSAIO DE RESPIROMETRIA Nº RA_9		
Volume de lamas (l)		0,75
Volume de água residual (l)		1,5
Características da água residual	CQO total (mg/l)	357,0
	CQO solúvel (mg/l)	146,0
	S_{NH} (mg NH_4-N/l)	30,0
	S_{NO} (mg NO_3-N/l)	1,0
	S_S – método 1 (mg/l)	111,0
	S_S – método 2 (mg/l)	109,0
Temperatura média do ensaio (ºC)		20,0

Quadro 1-21 Condições verificadas no ensaio de respirometria nº RA_9.

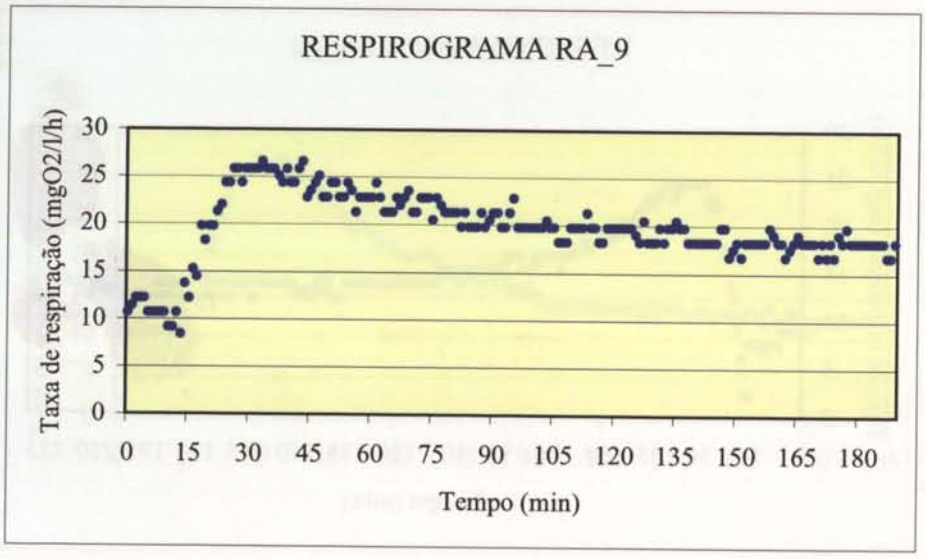


Figura 1-21 Respirograma obtido no ensaio de respirometria nº RA_9.

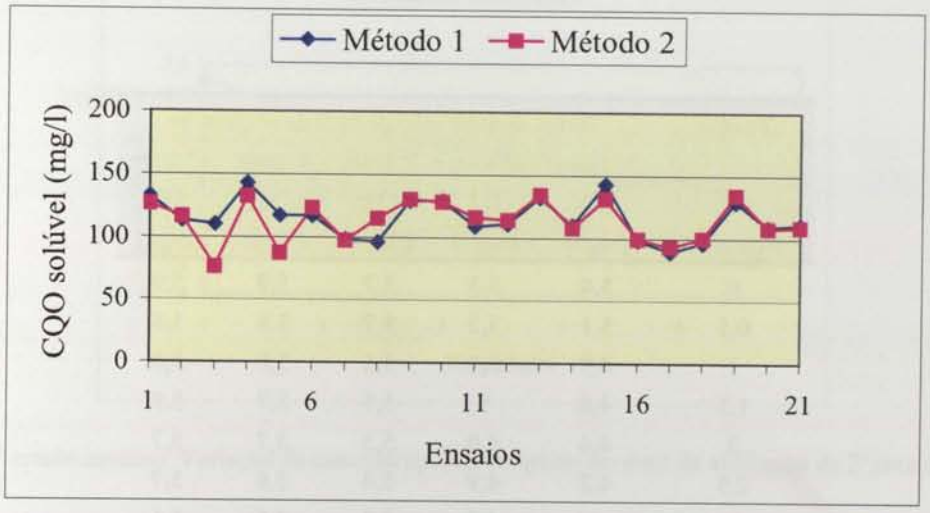


Figura 1-22 Resumo gráfico dos valores de S_S obtidos por filtração (método 1) e respirometria (método 2) nos diversos ensaios de respirometria realizados.

1.3 ENSAIOS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS À BIOMASSA HETEROTRÓFICA EM AMBIENTE ANÓXICO

1.3.1 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DE η_{NO}

Nas figuras e quadros seguintes apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de avaliação do parâmetro η_{NO}.
O ensaio consiste na realização simultânea de um teste aeróbio e um teste anóxico, sendo avaliadas as respectivas taxas de respiração (r_{SO}) e consumo de nitratos (r_{NO}).

O valor do parâmetro η_{NO} é estimado pela expressão

$$\eta_{NO} = \frac{2.86 \cdot r_{NO}}{r_{SO}} \qquad \text{(A.3)}$$

1.3.1.1 RESULTADOS DO 1º ENSAIO.

1.3.1.1.1 TESTES AERÓBIOS

Foi realizado um teste aeróbio utilizando um volume de biomassa de 1,5 litros ao qual foi adicionada um volume de 1,5 litros de águas residual.

Periodicamente eram medidas as taxas de respiração apresentando-se os resultados obtidos nos quadros e figuras seguintes.

Tempo	Testes de avaliação de taxa de respiração				
	1º teste	2º teste	3º teste	4º teste	5º teste
	O2	O2	O2	O2	O2
(min)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
0	5,4	5,3	5,7	5,9	5,9
0,5	5,1	5,2	5,7	5,8	5,8
1	4,9	5,1	5,6	5,8	5,8
1,5	4,6	5	5,5	5,7	5,8
2	4,4	4,9	5,5	5,7	5,7
2,5	4,2	4,9	5,4	5,6	5,7
3	4	4,8	5,3	5,5	5,6
3,5	3,7	4,7	5,3	5,5	5,6
4	3,5	4,7	5,2	5,4	5,5
4,5	3,3	4,6	5,1	5,4	5,5
5		4,5	5	5,3	5,4
5,5					5,4
6					5,3
7					5,3
8					5,2
9					5,1
10					5

Quadro 1-22 1º ensaio aeróbio. Resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração.

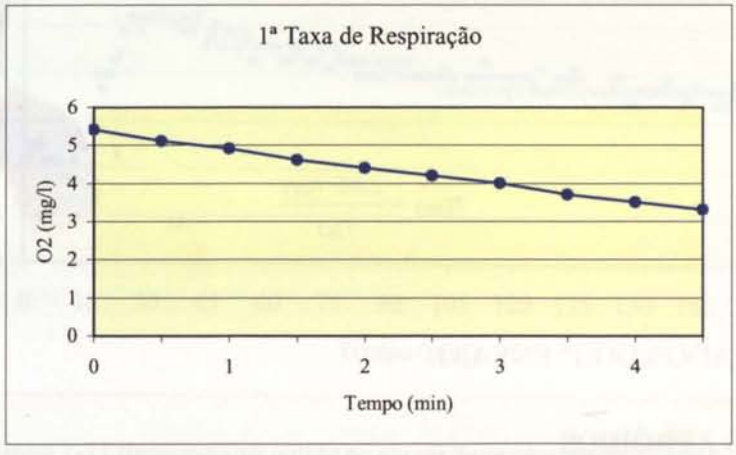


Figura 1-23 1º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 1ª taxa de respiração.

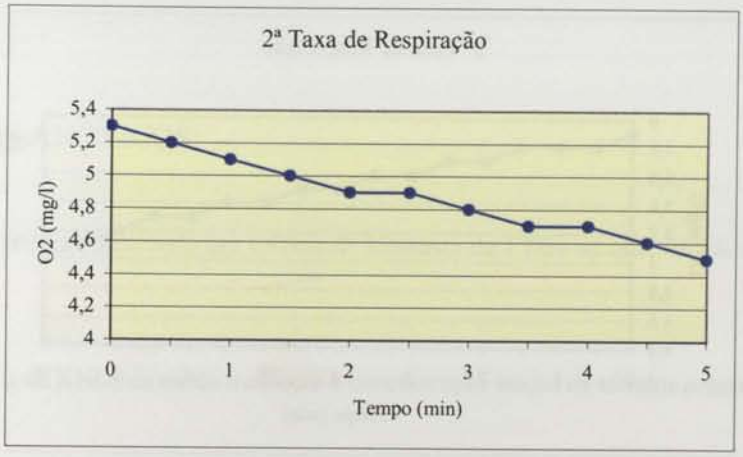


Figura 1-24 1º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 2ª taxa de respiração.

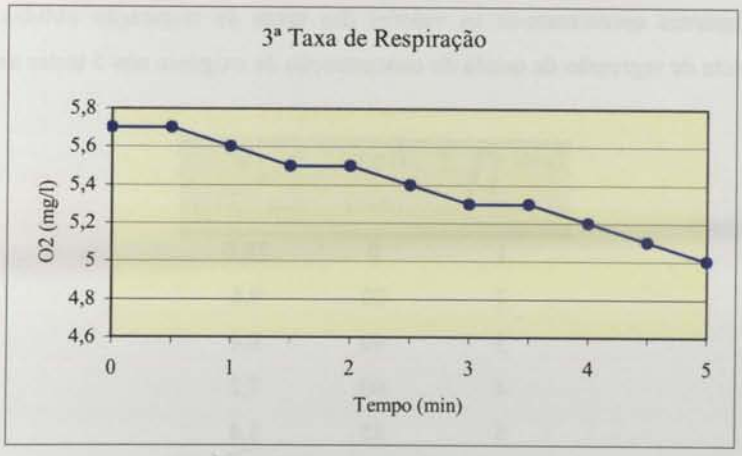


Figura 1-25 1º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 3ª taxa de respiração.

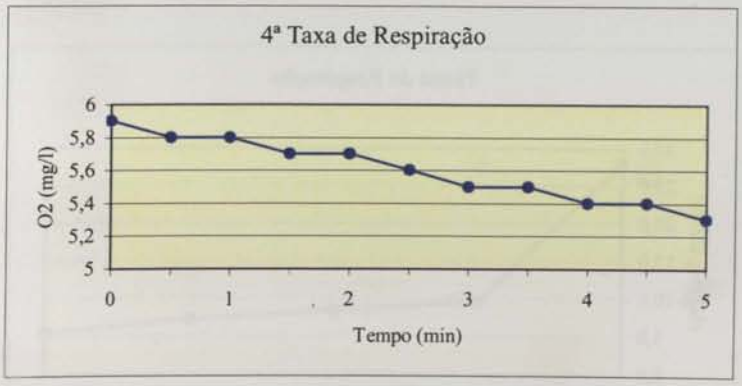


Figura 1-26 1º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 4ª taxa de respiração.

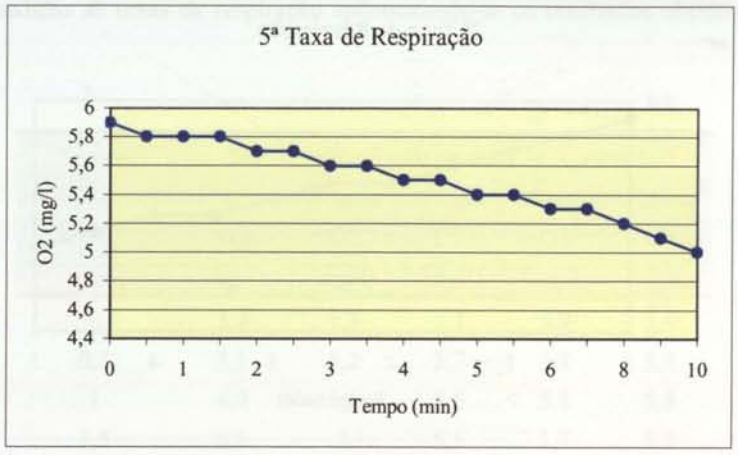


Figura 1-27 1° ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 5ª taxa de respiração.

No quadro e figura seguintes apresentam-se os valores das taxas de respiração obtidas por determinação do coeficiente angular da recta de regressão da queda de concentração de oxigénio nos 5 testes anteriores.

Teste n°	Tempo (min)	r_{SO} mg O2/l/h
1	0	28,0
2	20	9,6
3	40	8,4
4	60	7,2
5	85	5,4

Quadro 1-23 1° ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração.

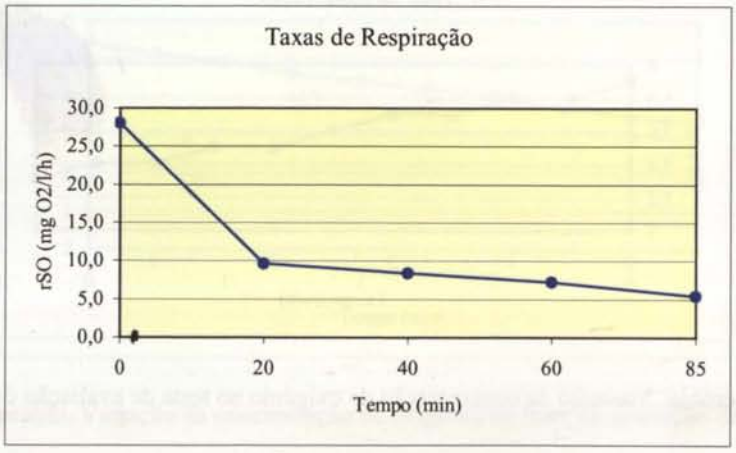


Figura 1-28 1° Ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração

1.3.1.1.2 TESTES ANÓXICOS:

Foi realizado um teste anóxico utilizando um volume de biomassa de 1 litro ao qual foi adicionado um volume de 1 litro de águas residual.

Foram adicionados 0,5 g de KNO_3 de modo a colocar a concentração inicial de nitratos acima dos 30 mg/l.

O teste de avaliação da taxa de utilização de nitratos foi interrompido dado ter-se obtido um valor de nitratos na fase inicial do teste de apenas 1,5 mg/l, para um valor esperado próximo dos 30 mg/l.

1.3.1.2 RESULTADOS DO 2º ENSAIO

1.3.1.2.1 TESTES AERÓBIOS

Foi realizado um teste aeróbio utilizando um volume de biomassa de 1,5 litros ao qual foi adicionada um volume de 1,5 litros de águas residual.

Periodicamente eram medidas as taxas de respiração apresentando-se os resultados obtidos nos quadros e figuras seguintes.

Tempo	Testes de avaliação de taxa de respiração							
	1º teste	2º teste	3º teste	4º teste	5º teste	6º teste	7º teste	8º teste
	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2
(min)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
0	4,7	5,4	5,9	6	6	6	6	6
0,5	4,6	5,3	5,8	5,7	5,8	5,8	5,8	5,9
1	4,5	5,2	5,6	5,6	5,7	5,7	5,8	5,9
1,5	4,5	5,1	5,6	5,5	5,7	5,7	5,8	5,9
2	4,4	5	5,5	5,5	5,7	5,7	5,7	5,8
2,5	4,3	4,9	5,5	5,5	5,7	5,7	5,7	5,8
3	4,2	4,8	5,4	5,5	5,6	5,6	5,7	5,8
3,5	4,1	4,7	5,3	5,5	5,6	5,6	5,6	5,7
4	4	4,6	5,3	5,5	5,5	5,6	5,6	5,7
4,5	3,9	4,5	5,2	5,4	5,5	5,5	5,6	5,7
5	3,8	4,5	5,2	5,4	5,4	5,5	5,5	5,7
5,5	3,7			5,3	5,3	5,4	5,5	5,6
6	3,6			5,3	5,3	5,4	5,5	5,6
6,5	3,4			5,2	5,3	5,4	5,4	5,6
7	3,3			5,2	5,2	5,3	5,4	5,6
7,5				5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
8				5,1	5,2	5,3	5,3	5,5
8,5				5		5,2	5,3	5,5
9				5				5,4

Quadro 1-24 2º ensaio aeróbio. Resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração.

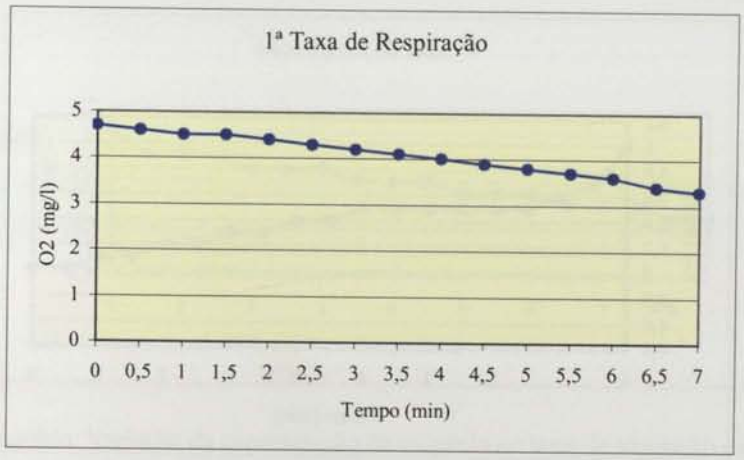


Figura 1-29 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 1ª taxa de respiração.

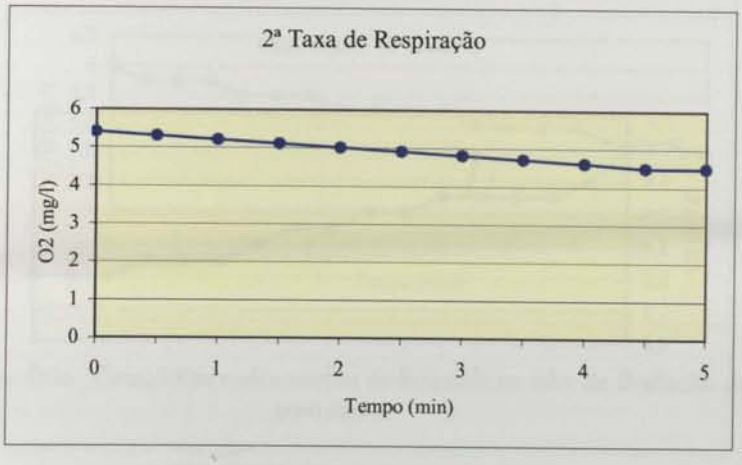


Figura 1-30 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 2ª taxa de respiração.

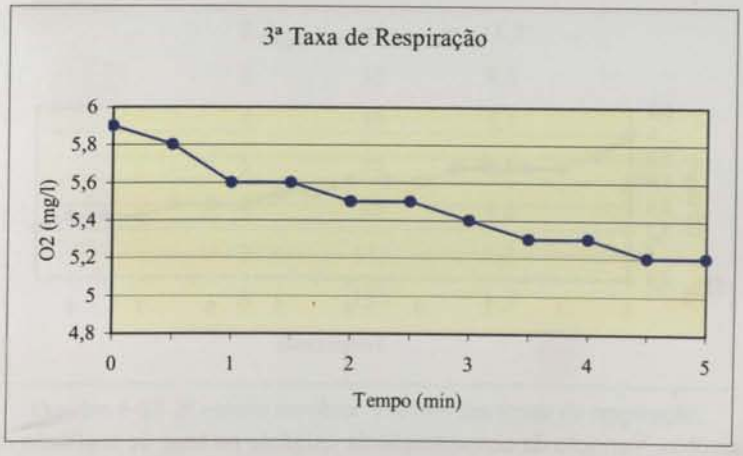


Figura 1-31 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 3ª taxa de respiração.

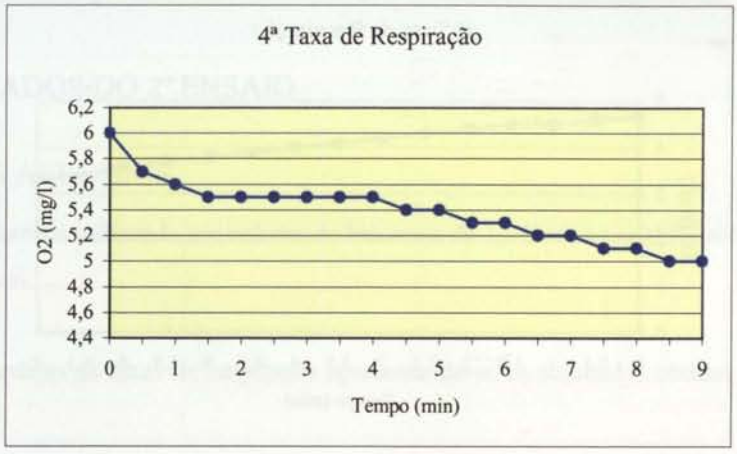


Figura 1-32 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 4ª taxa de respiração.

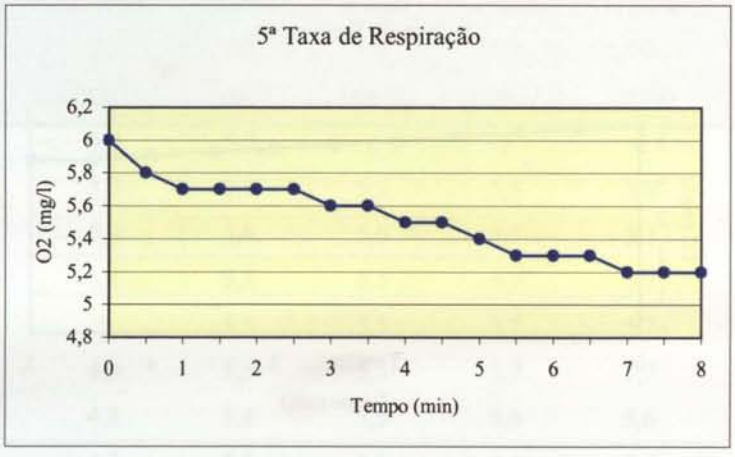


Figura 1-33 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 5ª taxa de respiração.

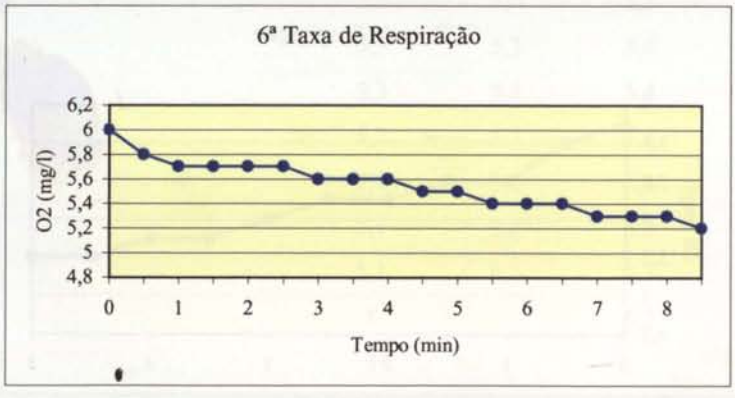


Figura 1-34 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 6ª taxa de respiração.

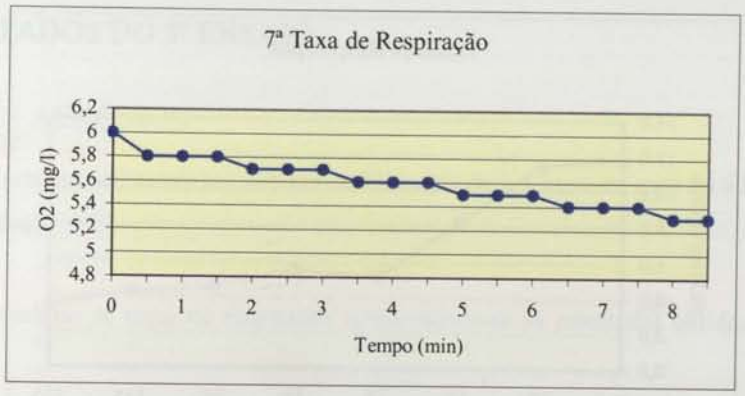


Figura 1-35 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 7ª taxa de respiração.

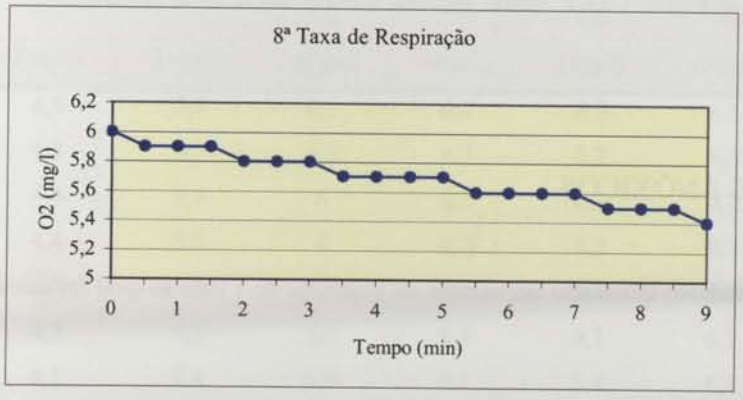


Figura 1-36 2º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 8ª taxa de respiração.

Taxa nº	Tempo (min)	r_{SO} mg O2/l/h
1	0	11,8
2	15	11,5
3	35	8,2
4	55	5,1
5	75	5,6
6	95	4,6
7	115	4,3
8	135	3,5

Quadro 1-25 2º ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração.

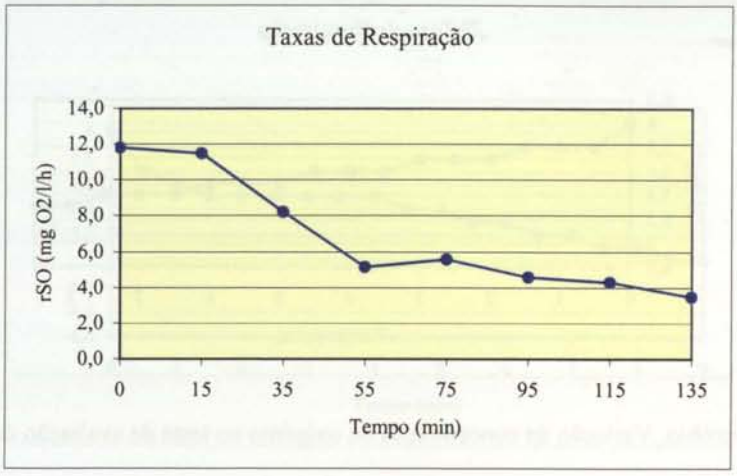


Figura 1-37 2º ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração.

1.3.1.2.2 TESTES ANÓXICOS

Foi realizado um teste anóxico utilizando um volume de biomassa de 1 litro ao qual foi adicionado um volume de 1 litro de águas residual.

Foram adicionados 0,5 g de KNO_3 de modo a colocar a concentração inicial de nitratos acima dos 30 mg/l.

No quadro seguinte apresentam-se os valores das concentrações de nitratos obtidas ao longo do ensaio.

tempo (min)	NO3 (mgNO3-N/l)
0	21,0
15	14,3
30	24,6
50	21,3
70	28,9

Quadro 1-26 2º ensaio anóxico. Variação da concentração de nitratos .

1.3.1.3 RESULTADOS DO 3º ENSAIO

1.3.1.3.1 TESTES AERÓBIOS

Foi realizado um teste aeróbio utilizando um volume de biomassa de 1,5 litros ao qual foi adicionada um volume de 1,5 litros de águas residual.

Periodicamente eram medidas as taxas de respiração apresentando-se os resultados obtidos nos quadros e figuras seguintes.

Tempo	Testes de avaliação de taxa de respiração						
	1º teste	2º teste	3º teste	4º teste	5º teste	6º teste	7º teste
	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2
(min)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
0	4,5	5,8	6,1	6,2	6,2	6,3	6,3
0,5	4,5	5,7	6,1	6,2	6,2	6,3	6,3
1	4,4	5,7	6	6,2	6,2	6,2	6,2
1,5	4,4	5,6	6	6,2	6,2	6,2	6,2
2	4,3	5,6	5,9	6,1	6,2	6,2	6,2
2,5	4,2	5,5	5,9	6,1	6,1	6,2	6,2
3	4,1	5,4	5,8	6,1	6,1	6,1	6,2
3,5	4	5,4	5,8	6,1	6,1	6,1	6,1
4	4	5,3	5,8	6	6,1	6,1	6,1
4,5	3,9	5,2	5,7	6	6	6,1	6,1
5	3,8	5,2	5,7	6	6	6	6,1
5,5	3,7	5,1	5,6	5,9	6	6	6
6	3,7	5,1	5,6	5,9	5,9	6	6
6,5	3,6	5	5,5	5,9	5,9	6	6
7	3,5	5	5,5	5,8	5,9	6	6
7,5	3,5	4,9	5,5	5,8	5,8	5,9	5,9
8	3,4	4,9	5,4	5,8	5,8	5,9	5,9
8,5				5,7	5,8	5,9	5,9
9				5,7	5,8	5,8	5,9

Quadro 1-27 3º ensaio aeróbio. Resultados dos testes de avaliação das taxas de respiração.

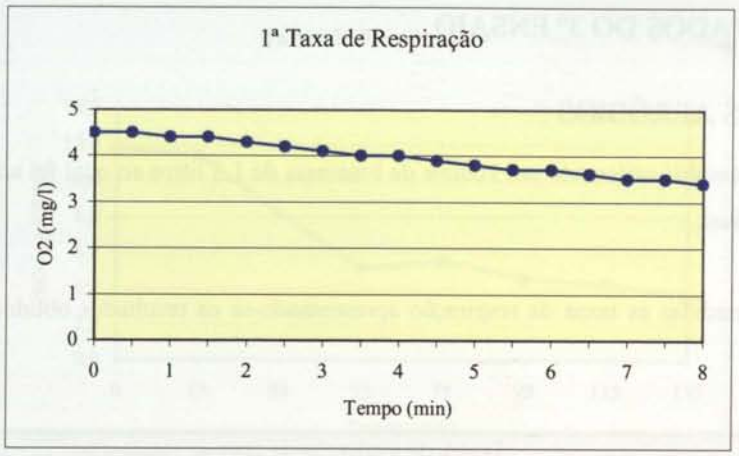


Figura 1-38 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 1ª taxa de respiração.

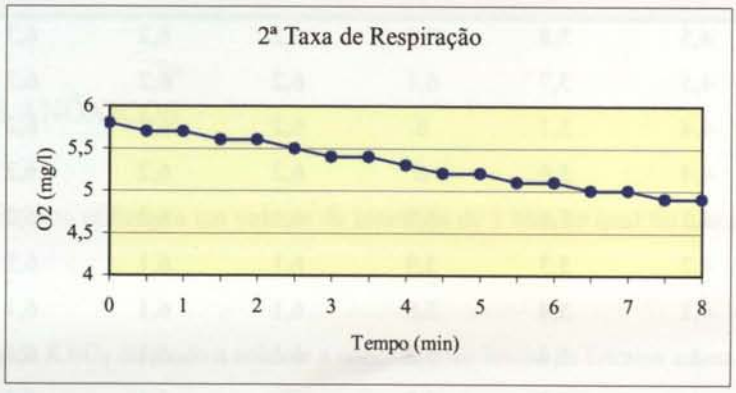


Figura 1-39 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 2ª taxa de respiração.

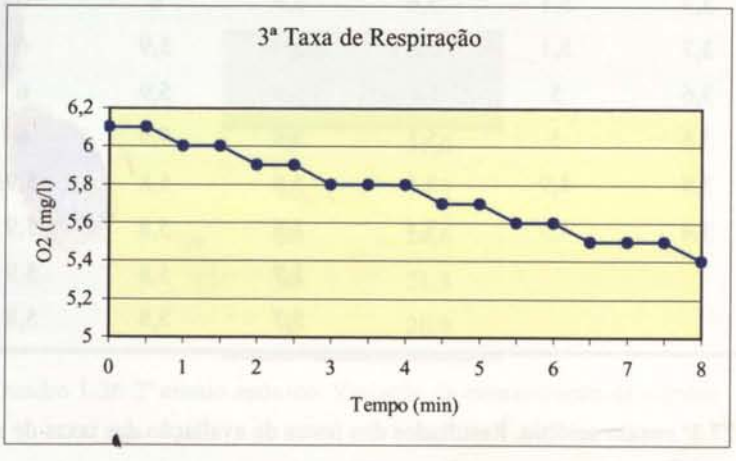


Figura 1-40 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 3ª taxa de respiração.

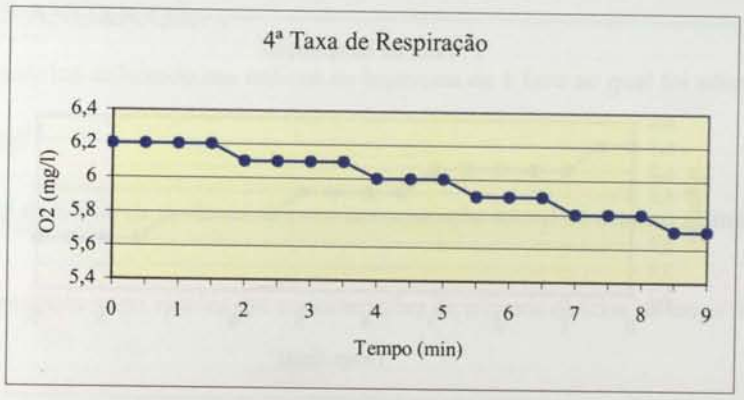


Figura 1-41 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 4ª taxa de respiração.

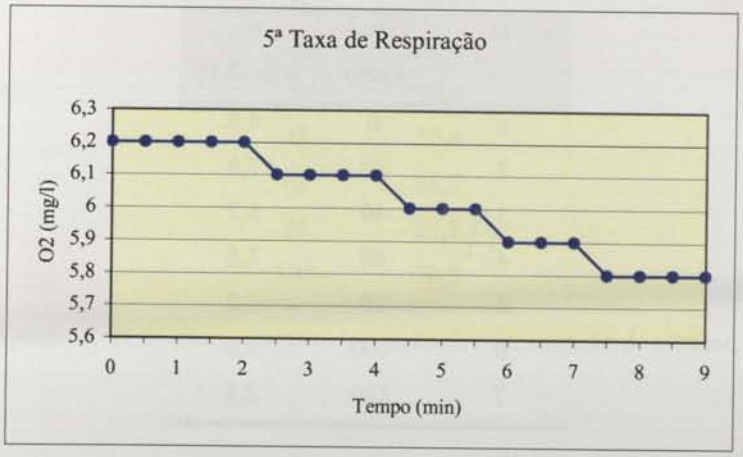


Figura 1-42 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 5ª taxa de respiração.

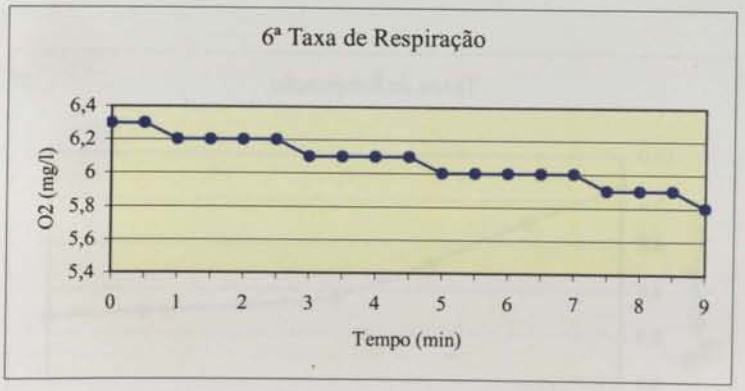


Figura 1-43 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 6ª taxa de respiração.



Figura 1-44 3º ensaio aeróbio. Variação da concentração de oxigénio no teste de avaliação da 7ª taxa de respiração.

Taxa nº	Tempo (min)	r_{SO} mg O2/l/h
1	0	8,8
2	20	7,0
3	40	5,2
4	60	3,6
5	80	3,2
6	100	3,0
7	120	2,8

Quadro 1-28 3º ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração.

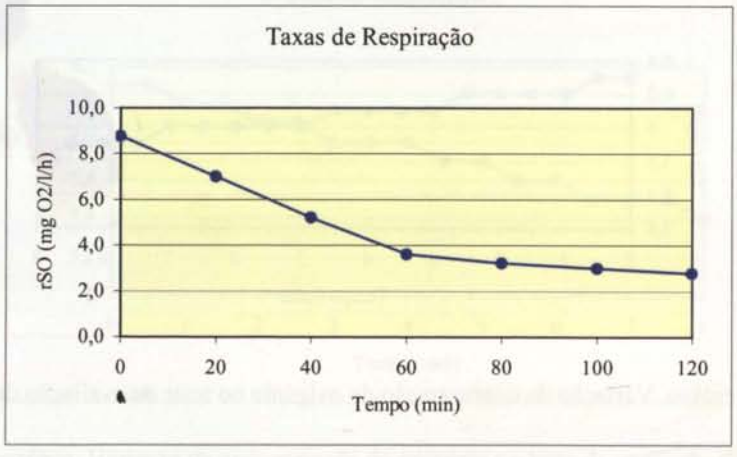


Figura 1-45 3º ensaio aeróbio. Valores das taxas de respiração.

1.3.1.3.2 TESTES ANÓXICOS:

Foi realizado um teste anóxico utilizando um volume de biomassa de 1 litro ao qual foi adicionado um volume de 1 litro de águas residual.

Foram adicionados 0,5 g de KNO_3 de modo a colocar a concentração inicial de nitratos acima dos 30 mg/l.

No quadro seguinte apresentam-se os valores das concentrações de nitratos obtidas ao longo do ensaio.

tempo (min)	NO3 (mgNO3-N/l)
0	29,9
15	23,4
30	19,9
45	20,6
65	28,7
85	27,9
105	30,3

Quadro 1-29 3º ensaio anóxico. Variação da concentração de nitratos.

1.3.2 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS POR APLICAÇÃO DA REGRESSÃO NÃO LINEAR MÚLTIPLA

Nos quadros seguintes são indicados os resultados dos ensaios batch anóxicos realizados para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

1.3.2.1 1º ENSAIO

CONDIÇÕES DO ENSAIO		
Volume de lamas	(l)	1
Volume de água residual	(l)	1
Temperatura média do ensaio	(ºC)	18,6
Concentração inicial de O_2	(mg/l)	0,1
CQO total	(mg/l)	321
CQO solúvel	(mg/l)	133
KNO_3 adicionado	(g)	0,5

Quadro 1-30 Condições do 1º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

RESULTADOS		
Amostra	Tempo (min)	NO3-N (mg/l)
1	0	12,1
2	20	11,15
3	50	13,25
4	100	10,45
5	190	12,85
6	240	10,1
7	300	10,55
8	360	8,55
9	420	8,65

Quadro 1-31 Concentração de nitratos no 1º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

1.3.2.2 2º ENSAIO

CONDIÇÕES DO ENSAIO		
Volume de lamas	(l)	1
Volume de água residual	(l)	1
Temperatura média do ensaio	(ºC)	18,6
Concentração inicial de O_2	(mg/l)	0,1
CQO total	(mg/l)	217
CQO solúvel	(mg/l)	133
KNO_3 adicionado	(g)	0,44

Quadro 1-32 Condições do 2º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

RESULTADOS		
Amostra	Tempo (min)	NO3-N (mg/l)
1	0	23,35
2	20	23,55
3	40	24,1
4	60	25,35
5	80	23,1
6	100	23,9
7	120	22,2
8	150	20,3
9	180	21,8
10	210	20
11	240	25,1

Quadro 1-33 Concentração de nitratos no 2º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

1.3.2.3 3º ENSAIO

CONDIÇÕES DO ENSAIO		
Volume de lamas	(l)	1
Volume de água residual	(l)	1
Temperatura média do ensaio	(ºC)	18,6
Concentração inicial de O_2	(mg/l)	0,1
CQO total	(mg/l)	294
CQO solúvel	(mg/l)	108
KNO_3 adicionado	(g)	0,54

Quadro 1-34 Condições do 3º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

RESULTADOS		
Amostra	Tempo (min)	NO3-N (mg/l)
1	0	28,15
2	20	31,1
3	40	29,5
4	60	30,15
5	80	31,55
6	100	31
7	120	30,5
8	150	29,8
9	190	29,1
10	220	29,9
11	250	29,9

Quadro 1-35 Concentração de nitratos no 3º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

1.3.2.4 4º ENSAIO

CONDIÇÕES DO ENSAIO		
Volume de lamas	(l)	1
Volume de água residual	(l)	1
Temperatura média do ensaio	(ºC)	18,6
Concentração inicial de O_2	(mg/l)	0,1
CQO total	(mg/l)	325
CQO solúvel	(mg/l)	130
KNO_3 adicionado	(g)	0,52

Quadro 1-36 Condições do 4º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

RESULTADOS		
Amostra	Tempo (min)	NO3-N (mg/l)
1	0	29,55
2	20	30,4
3	40	32
4	60	29,5
5	80	30,8
6	100	31,25
7	120	30,7
8	150	29,2
9	180	28,6
10	210	28,2
11	240	31

Quadro 1-37 Concentração de nitratos no 4º ensaio para a identificação dos parâmetros da biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

ANEXO 2

*

* *

MÉTODOS ANALÍTICOS

1 MÉTODOS ANALITICOS UTILIZADOS

1.1 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO

A determinação da CQO foi efectuada pelo método do dicromato de potássio.

Neste método, a amostra é aquecida a 150 °C, por um período de 2 horas, na presença de dicromato de potássio. Nessas condições, os compostos orgânicos oxidáveis presentes na água residual reagem, reduzindo o ião dicromato de potássio ($Cr_2O_7^{2-}$) a ião crómio, de cor verde (Cr^{3+}).

Este ião absorve intensamente a luz no comprimento de onda 620 nm permitindo assim a determinação, por colorimetria, da quantidade de Cr^{3+} produzida e, indirectamente, da quantidade de matéria orgânica oxidada.

Na Figura 1–1 apresenta-se o digestor de CQO onde se efectuava o aquecimento das amostras a 150 °C por um período de 2 horas.

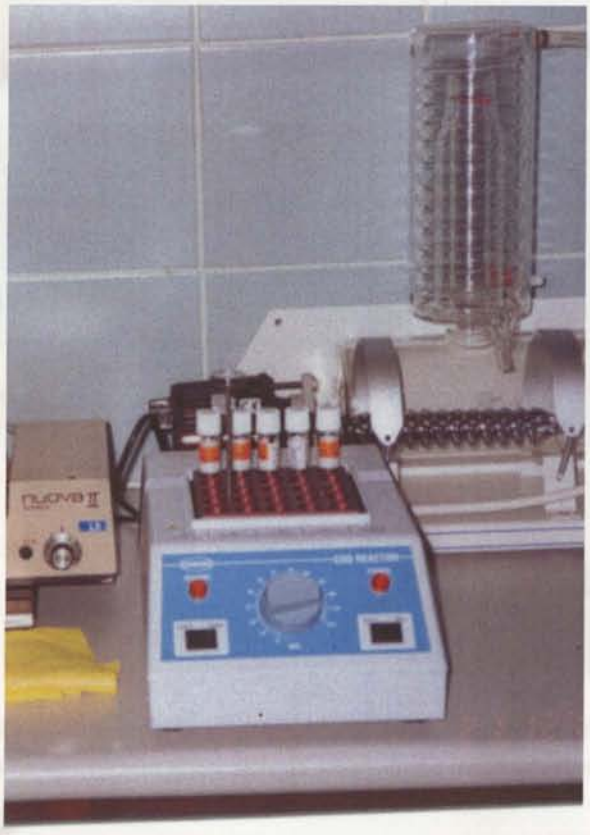


Figura 1–1 Digestor de amostras para a avaliação da CQO.

Os reagentes eram fornecidos em ampolas comerciais previamente preparadas, às quais era adicionada a amostra a analisar. Após agitação da mistura, as ampolas eram colocadas no aparelho de digestão de CQO.

No final do período de digestão o espectrofotómetro era preparado para a leitura da CQO através da selecção do programa e comprimento de onda adequados (620 nm) e definição do valor zero da escala de medição da CQO.

Esse procedimento era efectuado através da leitura de um "*branco*" i.e. leitura da CQO de uma ampola onde era adicionada água desionizada em substituição da água residual.

Após este procedimento as ampolas previamente digeridas eram colocadas no espectrofotómetro para medição do correspondente valor de CQO.

Na Figura 1–2 apresenta-se o espectrofotómetro. utilizado.

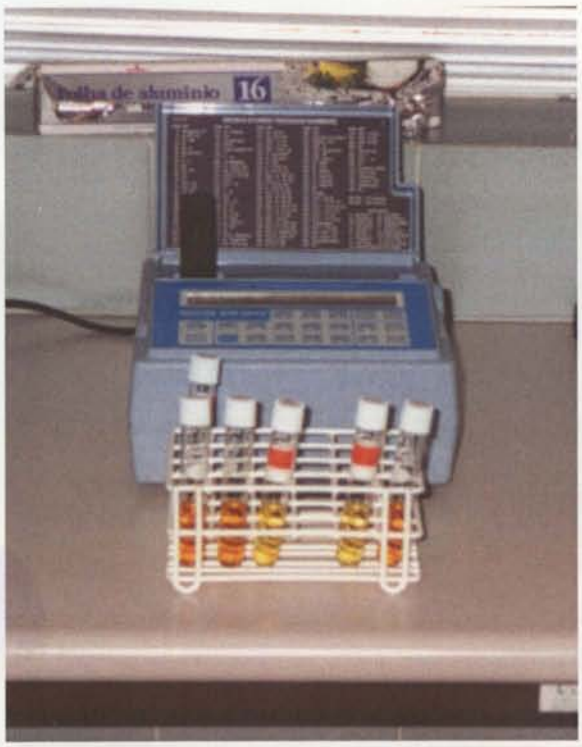


Figura 1–2 Espectrofotómetro utilizado nas determinações da CQO. Em primeiro plano apresentam-se ampolas após a fase de digestão, prontas para se proceder à medição da CQO.

1.2 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS NITRATOS

Os nitratos foram determinados através do método de redução por cádmio.

Nesse método os nitratos presentes na amostra são reduzidos a nitritos na presença do cádmio. Os iões nitrito reagem em meio ácido com o ácido sulfanílico para formar um sal intermédio (sais de diazómio) que se liga com a N-etilenodiamina diidroclorina para formar uma substância de cor âmbar. O NO_2^- produzido pela redução com o cádmio pode então ser medido por colorimetria.

Os reagentes eram fornecidos em saquetes comerciais previamente preparados, que eram adicionados à amostra a analisar em frascos apropriados de 10 ou 25 ml (Figura 1–3 e Figura 1–4).



Figura 1–3 Saquetes de reagentes para determinação dos Nitratos.

A mistura era então agitada vigorosamente durante 1 minuto e seguidamente colocada em repouso por um período de 5 minutos, correspondente à fase de reacção com a redução dos nitratos a nitritos e desenvolvimento da cor âmbar.

Um "*branco*" contendo apenas a água residual a analisar era preparado, de modo a definir o valor zero na escala de medição de nitratos.

Em seguida procedia-se à preparação do espectrofotómetro para a leitura dos nitratos através da selecção do programa e comprimento de onda adequados (500 nm) e a colocação da escala de leitura a zero, por medição do "*branco*".

Finalmente efectuava-se a medição da concentração de nitratos por colocação da amostra previamente preparada no espectrofotómetro e execução do programa adequado (Figura 1–4).



Figura 1–4 Espectrofotómetro e frascos de 25 ml contendo a amostra após a fase de reacção com o cádmio (à esquerda) e o "*Branco*" (à direita).

1.3 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DO AZOTO AMONIACAL

O azoto amoniacal foi determinado através do método do salicilato.

Nesse método os compostos amoniacais presentes na amostra combinam-se com o cloro para formar monocloraminas. As monocloraminas reagem com o salicilato para formar 5-aminosalicilato que, por sua vez, é oxidado na presença do catalisador nitroprussieto de sódio, para formar um composto azulado. A cor azul é mascarada pela cor amarela resultante do excesso de reagente presente, para dar a cor final amarelada da solução. Essa coloração é finalmente analisada pelo espectrofotómetro para avaliar a concentração de azoto amoniacal presente na amostra.

Os reagentes eram fornecidos num "*kit*" comercial previamente preparado, constituído por saquetes contendo salicilato e ampolas de diluição nas quais era adicionada a amostra a analisar e a saquete de salicilato (Figura 1–5).



Figura 1–5 Saquetes de reagentes para avaliação do NH_4-N pelo método do salicilato.

Após agitação da mistura para garantir a perfeita dissolução do salicilato, as ampolas eram colocadas em repouso por um período de 20 minutos, correspondente à fase de reacção.

Era preparado um "*branco*", de modo idêntico à amostra, mas utilizando água desionizada em substituição da água residual, de modo a definir o valor zero na escala de medição do NH_4-N.

Em seguida procedia-se à preparação do espectrofotómetro para a leitura do azoto amoniacal através da selecção do programa e comprimento de onda adequados (655 nm) e a colocação da escala de leitura a zero, por medição do "*branco*" .

Finalmente efectuava-se a medição da concentração de azoto amoniacal por colocação da amostra previamente preparada no espectrofotómetro e execução do programa adequado (Figura 1–6).



Figura 1–6 Espectrofotómetro e ampolas contendo amostras preparadas para a leitura da concentração em NH_4-N após a fase de reacção com o salicilato.

BIBLIOTECA F.E. POR

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000064512