

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GUSTAVO EIDI TANAKA

**Modelagem matemática do processo de nitrificação parcial/anammox em
reatores de biofilme aerado por membrana (MABR)**

SÃO PAULO
2023

GUSTAVO EIDI TANAKA

Modelagem matemática do processo de nitrificação parcial/anammox em reatores de biofilme aerado por membrana (MABR)

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção de título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Hidráulica e
Ambiental

Orientador:
Prof. Dr. Theo Syrto Octavio de Souza

SÃO PAULO
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, ____ 31 ____ de ____ Outubro ____ de ____ 2023 ____.

Assinatura do autor: Gustavo Tanaka

Assinatura do orientador: Théo Syro G. de Souza

Catálogo-na-publicação

Tanaka, Gustavo Eidi

Modelagem matemática do processo de nitrificação parcial/anammox em reatores de biofilme aerado por membrana (MABR) / G. E. Tanaka -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

118 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.AQUASIM 2.Desamonificação 3.Remoção autotrófica de nitrogênio 4.Digestor anaeróbico de lodo 5.UASB I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste mestrado foi uma grande aventura pessoal: passamos por uma pandemia (COVID-19), mudança de tema no meio do trabalho, mudança de país... finalmente, chegou à sua conclusão! Isso só foi possível graças ao apoio de muitas pessoas durante esta jornada.

Agradeço aos meus pais, Carlos e Emília, pelos valores que me ensinaram e por inculcarem em mim o desejo de sempre aprender. E ao meu irmão, Leonardo, pelo companheirismo e por sempre querer o melhor para mim.

Ao Prof. Theo, que me orientou e confiou em minha capacidade durante a realização do mestrado, mesmo nos períodos mais difíceis e obscuros da pandemia.

Ao Prof. Julio Pérez, da Universidad Autónoma de Barcelona, pelas excelentes sugestões para aprimoramento do modelo matemático.

À Profa. Luana Cruz (UNICAMP) e ao Prof. Rafael Moura (UNIFAL), pelos excelentes comentários realizados no exame de qualificação, que permitiram ao trabalho chegar ao formato atual. Ao Dr. Marcus Vallero, pelas ótimas sugestões na ocasião da defesa.

Ao amigo Lucas Molleta, pela parceria durante todo o período do mestrado e pela revisão dos resultados do trabalho.

Ao grande amigo André Marguti, que me trouxe para o mundo do saneamento e sempre me incentivou a continuar os estudos na área. Admiro-o muito como pessoa e como profissional.

A todos os meus amigos da Poli e de fora dela, que tornaram a caminhada mais alegre e menos árdua: Bruno, Renato, Barbosa, Alexandre, Nati, Martese, Cascão, Edileime e tantos outros que, espero, continuarão em minha vida para sempre.

A todos os amigos da Worley e da Arcadis, que sempre me incentivaram a continuar aprimorando minhas competências técnicas.

Finalmente, agradeço a todos os colegas profissionais do saneamento, que trabalham todos os dias para que tenhamos um melhor saneamento básico em nosso País.

*“If I have seen further,
It is by standing on the shoulders of Giants.”*

Trecho de carta de Isaac Newton a Robert Hooke, 1675.

TANAKA, G.E. **Modelagem matemática do processo de nitrificação parcial/anammox em reatores de biofilme aerado por membrana (MABR)**. 2023. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

RESUMO

Em comparação com o processo convencional de remoção biológica de nitrogênio, o processo de nitrificação parcial/anammox apresenta vantagens significativas: suprime a necessidade de uma fonte de carbono orgânico, reduz os gastos com energia para aeração e reduz a quantidade de lodo produzido. O processo apresenta grande potencial de utilização no tratamento de correntes caracterizadas pela presença de nitrogênio amoniacal, porém com baixo conteúdo de matéria orgânica rapidamente biodegradável – como é o caso dos efluentes de processos anaeróbios. Este trabalho avaliou quantitativamente a eficiência de remoção de nitrogênio de efluentes em reatores de biofilme aerado por membrana (*Membrane-Aerated Biofilm Reactor* – MABR), utilizando-se do software de modelagem de processos aquáticos AQUASIM. Foi implementado um modelo multiespécies que contempla a atividade das bactérias oxidantes de amônia (AOB), bactérias oxidantes de nitrito (NOB), bactérias anammox (AnAOB) e bactérias heterotróficas (HB). Mais especificamente, avaliou-se a aplicação do MABR no tratamento de correntes líquidas submetidas a dois processos anaeróbios de tratamento: 1) efluentes de reatores UASB; e 2) sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo. Na Aplicação 1, as simulações indicaram que a vazão de ar ótima foi cerca de 2 a 3 vezes menor que a vazão líquida aplicada ao MABR. Os resultados indicaram taxas de remoção de nitrogênio total (NT) variando de 50% a 75%, para tempos de detenção hidráulica (TDH) de 3h e 6h e taxas de aplicação de nitrogênio 1,07 g N/m²/dia e 0,53 g N/m²/dia, respectivamente. Não foram detectadas bactérias anammox no biofilme, possivelmente devido à elevada relação matéria orgânica/nitrogênio (DQO/N) da corrente afluenta (4,6). Na Aplicação 2, as simulações indicaram que a vazão de ar ótima foi cerca de 5 vezes maior que a vazão líquida aplicada. Os resultados mostraram taxas de remoção de NT variando de 81% a 90%, para TDH de 1,25 e 2,5 dias e taxas de aplicação de nitrogênio 2,67 g N/m²/dia e 1,33 g N/m²/dia, respectivamente. Observou-se a presença de bactérias anammox no biofilme nesta aplicação, possivelmente devido à relação DQO/N da corrente afluenta consideravelmente mais baixa (1,5). Este trabalho servirá como base para futuros estudos experimentais e em escala real, indicando faixas de vazão de ar, TDH e taxas de aplicação de nitrogênio que maximizam a remoção de NT.

Palavras-chave: AQUASIM; desamonificação; remoção autotrófica de nitrogênio; digestor anaeróbio de lodo; oxidação anaeróbia de amônia; UASB.

TANAKA, G.E. **Mathematical modeling of the partial nitrification/anammox process in membrane-aerated biofilm reactors (MABR)**. 2023. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

ABSTRACT

Compared to the conventional biological nitrogen removal process, the partial nitrification/anammox process has significant advantages: eliminates the need for an organic carbon source, reduces energy costs for aeration, and reduces the amount of sludge produced. The process has great potential for treatment of streams with ammonium content, but low concentrations of readily biodegradable organic matter – as found in effluents from anaerobic processes. This work assessed the nitrogen removal efficiency of anaerobic effluents in a membrane-aerated biofilm reactor (MABR) using AQUASIM. A multispecies model with ammonium-oxidizing bacteria (AOB), nitrite-oxidizing bacteria (NOB), anammox bacteria (AnAOB) and heterotrophic bacteria (HB) was implemented. More specifically, it has been simulated the application of MABR for post-treatment of two anaerobic processes: 1) UASB reactors; and 2) supernatant from anaerobic sludge digesters. In Application 1, the simulations indicated that the optimal air flow rate was about 2 to 3 times smaller than the liquid flow rate applied to the MABR. The results indicated total nitrogen (TN) removal rates ranging from 50% to 75%, for hydraulic retention times (HRT) of 3h and 6h and nitrogen loading rates of 0.53 g N/m²/day and 1.07 g N/m²/day, respectively. Anammox bacteria were not detected in the biofilm, probably due to the high COD/N ratio of the influent (4.6). In Application 2, the simulations indicated that the optimal air flow rate was about 5 times greater than the applied liquid flow rate. The results showed TN removal rates ranging from 81% to 90%, for HRT of 1.25 and 2.5 days and nitrogen loading rates of 1.33 g N/m²/day and 2.67 g N/m²/day, respectively. Anammox bacteria was detected in the biofilm in this application, possibly due to the considerably lower COD/N ratio (1.5) of the influent. This work will serve as a basis for future experimental and full-scale studies, indicating ranges of air flow rate, HRT and nitrogen loading rate that maximize TN removal.

Keywords: AQUASIM; autotrophic nitrogen removal; anaerobic sludge digester; anaerobic ammonium oxidation; deammonification; UASB.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAMMOX	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
AOB	Bactérias Oxidantes de Amônio
AnAOB	Bactérias Anaeróbias Oxidantes de Amônia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HB	Bactérias Heterotróficas
IWA	<i>International Water Association</i>
MABR	<i>Membrane-Aerated Biofilm Reactor</i>
NOB	Bactérias Oxidantes de Nitrito
NT	Nitrogênio Total
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Potencial de Óxido-Redução
OTR	<i>Oxygen Transfer Rate</i>
OUR	<i>Oxygen Uptake Rate</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PN/A	<i>Partial Nitritation/Anammox</i>
SST	Sólidos Suspensos Totais
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Taxa de decaimento endógeno do microrganismo
C_G	Concentração de oxigênio no gás
C_L	Concentração de oxigênio dissolvido no líquido
D	Difusividade
d_v	Proporção volumétrica de oxigênio no ar
f_i	Fração da biomassa transformada em material particulado inerte
f_N	Fração de nitrogênio na biomassa
H	Constante de Henry
i_{NXB}	Conteúdo de nitrogênio na biomassa ativa
i_{NXI}	Conteúdo de nitrogênio na biomassa inerte
J^0	Fluxo de massa de oxigênio através da interface gás-líquido
k_G	Coeficiente local de transferência de massa no filme gasoso
k_H	Taxa de hidrólise
k_L	Coeficiente local de transferência de massa no filme líquido
K_{La}	Coeficiente de transferência de massa volumétrico
k_m	Coeficiente de transferência de massa da membrana
K_S	Constante de afinidade ou meia-saturação ao substrato S
K_x	Constante de meia-saturação para hidrólise
L_F	Espessura do biofilme
μ	Taxa de crescimento específico do microrganismo
NH_3	Amônia
NH_4^+	Amônio
NO_2^-	Nitrito

NO_3^-	Nitrato
N_2O	Óxido nitroso
NO	Óxido nítrico
N_2	Dinitrogênio (nitrogênio gasoso)
η_{anox}	Fator de redução anóxico para crescimento microbiano
P_a	Pressão atmosférica
P_v	Pressão de vapor da água
R	Constante universal dos gases
S	Substrato
S_i	DQO solúvel inerte
S_s	DQO rapidamente biodegradável
T	Temperatura
t	Tempo
θ	Coeficiente de correção em função da temperatura para o microrganismo
u_F	Velocidade de crescimento do biofilme
X_{AOB}	Concentração de AOB
X_{AnAOB}	Concentração de AnAOB
X_{HB}	Concentração de HB
X_i	Biomassa inerte
X_N	Biomassa nitrogenada
X_{NOB}	Concentração de NOB
X_s	Matéria orgânica lentamente biodegradável
Y	Taxa de produção celular do microrganismo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo do Nitrogênio	22
Figura 2 – Comparação das rotas de remoção de nitrogênio: convencional e anammox	24
Figura 3 – Grânulos de bactérias anammox.....	25
Figura 4 – ORP (mV com referência ao eletrodo de hidrogênio padrão) de pares redox e microrganismos atuantes	29
Figura 5 – Seção esquemática do biofilme em uma membrana aerada	31
Figura 6 – MABR piloto em operação na SABESP (Arujá-SP).....	33
Figura 7 – Representação de um sistema gás-líquido em equilíbrio.....	34
Figura 8 – Representação esquemática da teoria do duplo-filme	35
Figura 9 – Representação esquemática das concentrações de oxigênio dissolvido durante as fases de dessorção e absorção no método dinâmico.....	43
Figura 10 – Interface do software AQUASIM	60
Figura 11 – Curva de crescimento do biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%) .	81
Figura 12 – Concentrações na fase líquida - Cenário 1G (Remoção NT = 75%).....	81
Figura 13 – Perfil de concentrações particuladas no biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)	83
Figura 14 – Perfil de concentrações dissolvidas no biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)	85
Figura 15 – Curva de crescimento do biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%) .	95
Figura 16 – Concentrações na fase líquida - Cenário 2G (Remoção NT = 90%).....	95
Figura 17 – Perfil de concentrações particuladas no biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)	97
Figura 18 – Perfil de concentrações dissolvidas no biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estados de oxidação do nitrogênio	21
Tabela 2 – Valores de k_D e P_v em função da temperatura.....	46
Tabela 3 – Matriz simplificada de processo biológico	54
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos	63
Tabela 5 – Parâmetros estequiométricos	64
Tabela 6 – Parâmetros de transferência de massa.....	64
Tabela 7 – Coeficientes de correção do crescimento e decaimento celular em função da temperatura.....	64
Tabela 8 – Matriz estequiométrica	65
Tabela 9 – Processos e taxas de reação	66
Tabela 10 – Concentrações afluentes na Aplicação 1	68
Tabela 11 – Cenários de simulação na Aplicação 1.....	68
Tabela 12 – TDH e taxa de aplicação de nitrogênio na Aplicação 1	69
Tabela 13 – Concentrações afluentes na Aplicação 2	71
Tabela 14 – Cenários de simulação na Aplicação 2.....	71
Tabela 15 – TDH e taxa de aplicação de nitrogênio na Aplicação 2	72
Tabela 16 – Concentração de $N-NH_4^+$ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	73
Tabela 17 – Concentração de $N-NO_2^-$ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	73
Tabela 18 – Concentração de $N-NO_3^-$ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	74
Tabela 19 – Remoção de Nitrogênio Total (NT) no reator MABR – Aplicação 1.....	75
Tabela 20 – Concentração de DQO rapidamente biodegradável (SS) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	77
Tabela 21 – Concentração de DQO lentamente biodegradável (XS) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	78
Tabela 22 – Concentração de DQO inerte solúvel (SI) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1.....	79
Tabela 23 – Concentração de DQO inerte particulada (XI) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1	79

Tabela 24 – Concentração de N-NH ₄ ⁺ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	87
Tabela 25 – Concentração de N-NO ₂ ⁻ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	88
Tabela 26 – Concentração de N-NO ₃ ⁻ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	89
Tabela 27 – Remoção de Nitrogênio Total (NT) no reator MABR – Aplicação 2.....	90
Tabela 28 – Concentração de DQO rapidamente biodegradável (SS) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	92
Tabela 29 – Concentração de DQO lentamente biodegradável (XS) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	92
Tabela 30 – Concentração de DQO inerte solúvel (SI) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2.....	93
Tabela 31 – Concentração de DQO inerte particulada (XI) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	O Nitrogênio na natureza.....	21
3.2	Remoção de nitrogênio em meio líquido.....	22
3.2.1	Processo convencional (nitrificação – desnitrificação)	23
3.2.2	Processo de nitrificação parcial/anammox	23
3.3	Microaeração.....	26
3.4	Membrane-Aerated Biofilm Reactor (MABR)	30
3.5	Transferência de oxigênio.....	33
3.5.1	Teoria do duplo-filme	34
3.5.2	Teoria da penetração.....	38
3.5.3	Teoria da renovação superficial	40
3.5.4	Métodos de medição do K_{La} sem consumo biológico de oxigênio	41
3.5.5	Fatores que afetam a taxa de transferência de oxigênio	44
3.5.6	Transferência de oxigênio em reatores MABR.....	47
3.6	Modelos matemáticos aplicados a bioprocessos	48
3.6.1	Fundamentos teóricos	48
3.6.2	Balço de Massa e Estequiometria.....	49
3.6.3	Cinética de reação.....	50
3.6.4	Representação em matrizes	52
3.6.5	Modelos matemáticos de reatores MABR	54
3.7	Efluente de reatores anaeróbios	55
3.7.1	Reatores UASB	55
3.7.2	Sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo.....	57
4	METODOLOGIA.....	59
4.1	Software AQUASIM	59
4.2	Modelo matemático implementado	60
4.3	Aplicação 1: Pós-tratamento de reatores UASB	67
4.4	Aplicação 2: Tratamento de sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo ...	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72

5.1	Aplicação 1: Pós-tratamento de reatores UASB	72
5.1.1	Concentrações efluentes	72
5.1.2	Estudo do melhor cenário	80
5.2	Aplicação 2: Tratamento de sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo ...	87
5.2.1	Concentrações efluentes	87
5.2.2	Estudo do melhor cenário	94
6	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
7	CONCLUSÕES	107
8	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um elemento indispensável à vida na Terra, sendo constituinte básico de compostos orgânicos como os ácidos nucleicos (DNA e RNA) e das proteínas. Ao longo de seu ciclo, o nitrogênio apresenta-se na natureza sob diferentes formas e estados de oxidação, como nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal (NH_3 ou NH_4^+), nitrogênio gasoso (N_2), óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-).

Os compostos nitrogenados estão presentes em águas residuárias domésticas, industriais, lixiviados de aterros sanitários e escoamentos agrícolas; quando lançados em corpos hídricos, podem causar problemas de ordem ambiental, econômica e à saúde pública. Altas concentrações de nitrogênio amoniacal são tóxicas aos peixes e causam a depleção do oxigênio dissolvido na água, devido à nitrificação que ocorre naturalmente nos corpos receptores, podendo causar impactos severos à biota aquática. No tratamento de água, a presença de nitrogênio amoniacal aumenta a demanda de cloro e, assim, os custos de desinfecção. Concentrações de nitrato elevadas na água de abastecimento podem ainda ser fatais a crianças, ao causar a doença denominada metahemoglobinemia infantil (METCALF & EDDY, 2013).

Além dos problemas citados, os compostos nitrogenados atuam como nutrientes para o florescimento de algas, sobretudo em ambientes lânticos (lagos e reservatórios), fenômeno conhecido como eutrofização. Este crescimento exagerado das populações de algas pode trazer prejuízos aos usos finais destas águas, gerando sérios problemas no tratamento de água para o abastecimento público ou causando degradação dos corpos hídricos por morte e decomposição (PIVELI e KATO, 2006).

Como forma de reduzir o potencial danoso ao meio ambiente e aos seres vivos, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece limites de concentração para os compostos nitrogenados em corpos receptores de água doce: quando o pH for menor ou igual a 7,5, a concentração máxima permitida de nitrogênio amoniacal total é de 3,7 mg N/L para as Classes I e II, e de 13,3 mg/L para as Classes III e IV; em faixas de pH mais altas, a concentração máxima permitida é ainda mais restritiva. Com

relação aos compostos oxidados de nitrogênio, a resolução estabelece concentrações máximas permitidas de 1,0 mg N/L para nitrito e 10,0 mg N/L para nitrato para as Classes I a IV (BRASIL, 2005).

Com o mesmo objetivo, o padrão de lançamento de efluentes, regulamentado pela resolução CONAMA nº 430/2011, limita a concentração de nitrogênio amoniacal total nos despejos de efluentes não-domésticos em 20 mg N/L, apesar de não restringir o lançamento de nitrito e nitrato. Para os despejos de esgoto sanitário, não há restrição para lançamento de compostos nitrogenados prevista na legislação federal (BRASIL, 2011).

Tendo-se em vista os possíveis impactos adversos ao meio ambiente e à saúde pública, torna-se premente reduzir as cargas de compostos nitrogenados lançados nos corpos hídricos. Dentre os processos de remoção de nitrogênio, o processo de nitrificação parcial/anammox é um dos que tem obtido maior atenção da comunidade científica e da indústria de tratamento de efluentes. Este processo, também conhecido como desamonificação, é um processo biológico no qual bactérias quimioautotróficas (bactérias anammox) utilizam NH_4^+ como doador de elétrons (fonte de energia) e NO_2^- como receptor final de elétrons para promover seu crescimento bacteriano e manutenção, gerando como produtos N_2 e uma pequena parcela de NO_3^- . Este processo não demanda fonte de carbono orgânico como doadora de elétrons ou aeração intensiva para a nitrificação completa, permitindo uma redução dos custos operacionais (VAN HULLE et al., 2010; CAO et al., 2017).

As tecnologias de remoção de nitrogênio de efluentes através do processo de nitrificação parcial/anammox são razoavelmente bem estabelecidas em outros países, com aproximadamente 100 plantas em escala real utilizando este processo reportadas em 2014 (LACKNER et al., 2014). No Brasil, entretanto, esse processo ainda carece de maior conhecimento para aplicação nas estações de tratamento de efluentes.

O oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro de extrema importância nos processos baseados em anammox, visto que esse grupo de bactérias apresenta metabolismo anaeróbico e pode ser inibido pelo OD presente no meio aquoso. Desta forma, reatores utilizados para nitrificação parcial/anammox em estágio único devem

ser otimizados para permitir a coexistência de diferentes grupos de bactérias, aeróbias e anaeróbias, através de estratégias de aeração e formação de biofilme cuja estratificação microbiana promova a proteção das bactérias anammox (JIN et al., 2012).

A geração estável e eficiente de nitrito, insumo do processo, é um dos desafios na aplicação do processo de nitrificação parcial/anammox em estações de tratamento de esgoto doméstico. Diversos estudos apontam a manutenção de baixas concentrações de OD (microaeração) no reator como favoráveis ao processo de nitrificação. Laanbroek e Gerards (1993) concluíram que concentrações de OD abaixo de 0,5 mg/L são benéficas para seletivamente favorecer as bactérias nitritantes, ao mesmo tempo em que reprime as bactérias nitratantes. Segundo Cao et al. (2017), a operação de reatores com OD baixo (<0,5 mg/L) e mesmo moderado (<1,0 mg/L) favorece as bactérias nitritantes, ao mesmo tempo em que inibe as nitratantes.

Um método engenhoso para se conseguir baixas concentrações de OD (microaeração) para nitrificação, permitindo simultaneamente o crescimento de bactérias anammox, é a utilização do reator de biofilme aerado por membrana (*Membrane-Aerated Biofilm Reactor* - MABR). Este reator permite a transferência de quantidades limitadas de oxigênio através de membranas hidrofóbicas e permeáveis a gases, as quais servem também como suporte de biofilme para a imobilização bacteriana. O reator MABR permite a criação de zonas microaeróbias em seu interior, favorecendo a nitrificação necessária ao processo (CASEY et al., 1999a).

Uma estratégia comumente utilizada para avaliação da aplicabilidade de determinada tecnologia de tratamento a diferentes tipos de efluente consiste na utilização de modelos matemáticos que simulem os processos bioquímicos que ocorrem em um reator. Nestes, os diferentes grupos de microrganismos são descritos por parâmetros cinéticos e estequiométricos que representam o crescimento e decaimento celular, bem como a produção e consumo de compostos orgânicos e inorgânicos pelos microrganismos no reator. Os processos bioquímicos promovidos pelos microrganismos são descritos por equações matemáticas que representam as taxas de reação de acordo com a concentração das espécies químicas necessárias ou inibitórias à reação. Os modelos incluem ainda parâmetros e equações que

representam a transferência de massa entre as fases gasosa, líquida e sólida presentes no reator.

A utilização de modelos matemáticos para simular a operação de reatores submetidos a diferentes tipos de efluentes permitem a obtenção de resultados quantitativos do tratamento com economia de tempo e recursos – em comparação com a operação de reatores em escala de bancada ou piloto, por exemplo. Por este motivo, modelos são frequentemente utilizados para subsidiar a tomada de decisão nos cada vez mais complexos sistemas de tratamento de águas residuárias (HENZE et al., 2008).

O processo de nitrificação parcial/anammox apresenta grande potencial de utilização no tratamento de correntes líquidas caracterizadas pela presença de nitrogênio amoniacal, porém com baixo conteúdo de matéria orgânica rapidamente biodegradável – como é o caso dos efluentes de submetidos a processos anaeróbios (MALOVANY et al., 2015). Tendo-se em vista a existência de poucos estudos sobre o emprego do reator MABR para desamonificação no contexto brasileiro, torna-se premente avaliar a aplicabilidade deste inovador reator no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios comumente empregados no País, por meio da simulação em modelos matemáticos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de reatores de biofilme aerado por membrana (MABR) na remoção de nitrogênio de efluentes pelo processo de nitrificação parcial/anammox, utilizando-se modelos matemáticos que simulem a operação deste tipo de reator. Como objetivos específicos, pretende-se:

- Verificar se modelos matemáticos permitem representar coerentemente os processos físico-químicos e biológicos que ocorrem em reatores MABR;
- Avaliar o potencial de aplicação do reator MABR especificamente no pós-tratamento de correntes líquidas caracterizadas pela presença de concentrações significativas de nitrogênio amoniacal: i) efluentes de reatores UASB; e ii) sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo;
- Avaliar o efeito dos seguintes parâmetros de projeto/operacionais sobre a eficiência do processo de remoção de nitrogênio no reator: vazão de ar fornecida às membranas e tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator;
- Identificar o mecanismo de remoção de nitrogênio predominante nas aplicações citadas: do tipo autotrófica (anammox) ou heterotrófica;
- Obter parâmetros para projeto e operação de reatores MABR em escala real, visando à maximização da remoção de nitrogênio com minimização dos custos de implantação (incluindo área requerida) e de operação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Nitrogênio na natureza

O nitrogênio é um nutriente essencial à vida nos ecossistemas aquáticos e terrestres, fazendo parte da composição dos ácidos nucleicos (como DNA e RNA), das proteínas e de outros compostos orgânicos que são constituintes celulares (VIEIRA, 2017).

O nitrogênio possui valências estáveis que vão desde -3, como na amônia (NH₃) e no íon amônio (NH₄⁺), onde apresenta-se na forma mais reduzida, à valência +5, como no nitrato (NO₃⁻), onde está na forma mais oxidada. A Tabela 1 mostra os estados de oxidação do nitrogênio nos principais compostos nitrogenados inorgânicos encontrados na natureza.

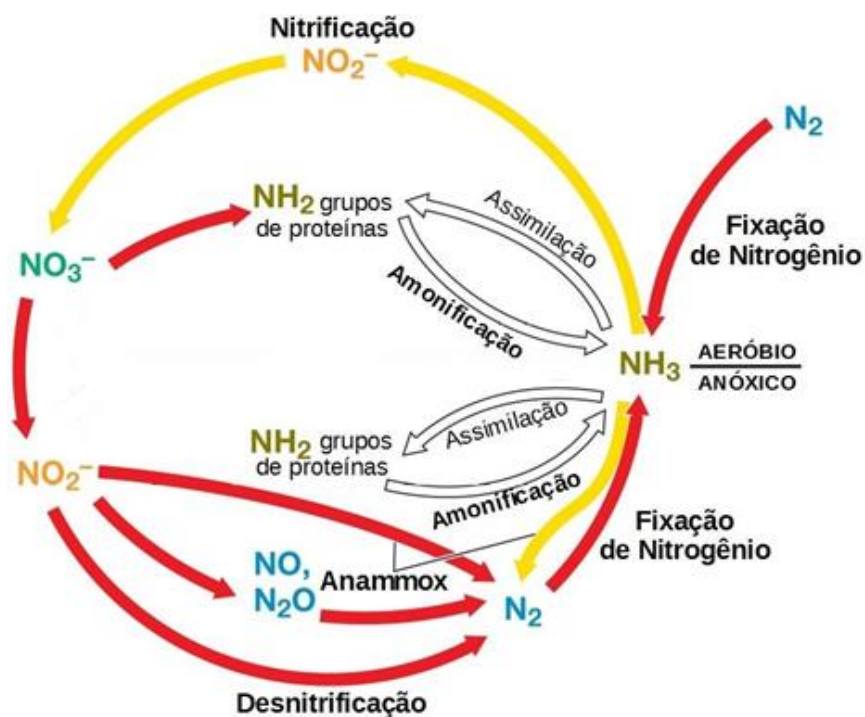
Tabela 1 – Estados de oxidação do nitrogênio

Composto	Estado de Oxidação
Nitrato - NO ₃ ⁻	+5
Dióxido de nitrogênio - NO ₂	+4
Nitrito - NO ₂ ⁻	+3
Óxido nítrico - NO	+2
Óxido nitroso - N ₂ O	+1
Dinitrogênio - N ₂	0
Amônia - NH ₃	-3
Amônio - NH ₄ ⁺	-3

Fonte: Adaptado de Vieira (2017).

As principais reações bioquímicas envolvendo o nitrogênio na natureza estão representadas na Figura 1. Nesta, as reações de oxidação estão indicadas pelas setas amarelas e as de redução pelas setas vermelhas. As reações em que não ocorre alteração do estado de oxidação estão em branco. As reações apresentadas na metade superior da figura ocorrem em ambientes aeróbios e as apresentadas na metade inferior, em ambientes anóxicos.

Figura 1 – Ciclo do Nitrogênio



Fonte: Adaptado de Madigan et al. (2014).

3.2 Remoção de nitrogênio em meio líquido

No meio líquido, e especialmente nos efluentes de origem sanitária, o nitrogênio apresenta-se comumente nas formas de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal (NH_3 ou NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio gasoso (N_2). A remoção do nitrogênio presente em meio líquido pode ocorrer, basicamente, por processos físico-químicos ou biológicos.

Dentre os processos físico-químicos, destacam-se a retenção dos compostos nitrogenados por resinas trocadoras de íons ou zeólitas, ou sua precipitação na forma de cristais de estruvita. Na maioria dos casos, no entanto, estes processos são demasiadamente custosos para o tratamento de efluentes (SCHEEREN et al., 2011).

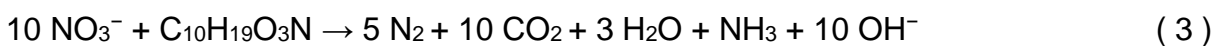
Em geral, os processos de remoção biológica de nitrogênio mostram-se mais vantajosos do ponto de vista econômico – especialmente para efluentes do tipo sanitário. Como a remoção biológica de nitrogênio é eficaz e relativamente barata, esta tem sido amplamente adotada em detrimento dos processos físico-químicos

(USEPA, 1993). Dentre estes processos, destacam-se o processo convencional (nitrificação-desnitrificação) e o processo de nitritação parcial/anammox.

3.2.1 Processo convencional (nitrificação – desnitrificação)

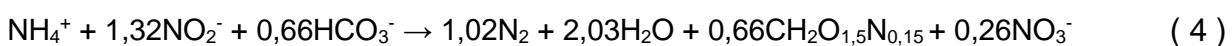
A maioria do nitrogênio presente no esgoto está presente na forma de amônia salina e livre (NH_4^+ e NH_3). A remoção biológica de nitrogênio dita convencional é realizada pela nitrificação em meio aeróbio, seguida pela desnitrificação em meio anóxico.

Na etapa de nitrificação, as bactérias oxidantes de amônio (AOB – *Ammonium Oxidizing Bacteria*) convertem amônia em nitrito (nitritação); posteriormente, as bactérias oxidantes de nitrito (NOB – *Nitrite Oxidizing Bacteria*) convertem o nitrito em nitrato (nitratção). Para que o processo ocorra, a nitrificação requer o uso intensivo de energia para aeração. Na etapa de desnitrificação, as bactérias heterotróficas convertem o nitrato em nitrogênio gasoso utilizando-se de carbono orgânico como doador de elétrons. As reações gerais que ocorrem no processo de nitritação, nitratção e desnitrificação são mostradas, respectivamente, nas equações (1), (2) e (3) (METCALF & EDDY, 2013):



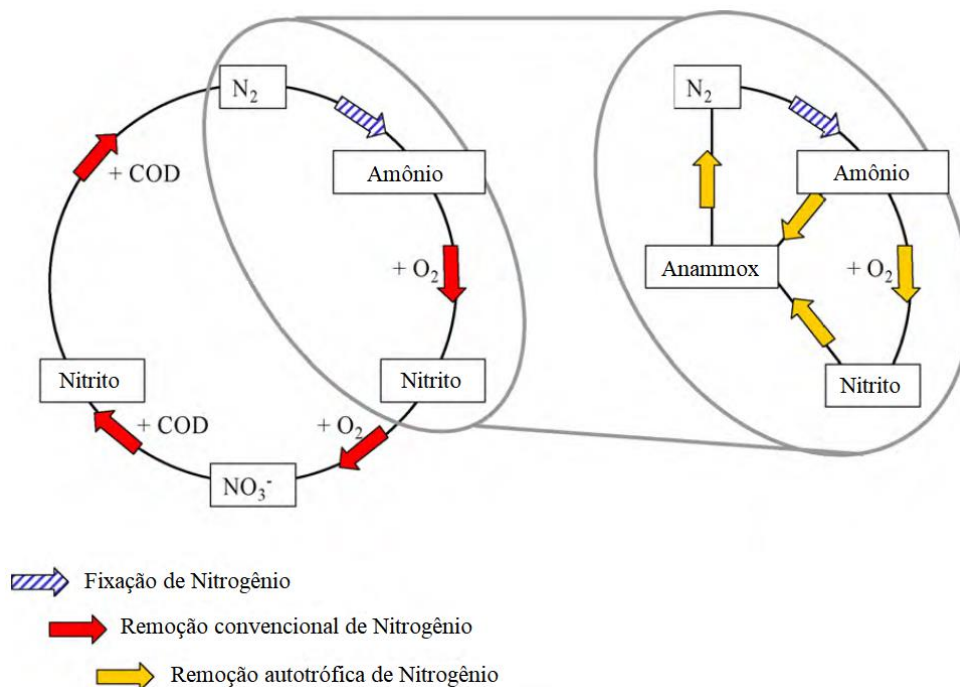
3.2.2 Processo de nitritação parcial/anammox

O processo de nitritação parcial/anammox (*anaerobic ammonium oxidation*) – também conhecido como desamonificação – foi desenvolvido após a identificação de bactérias capazes de oxidar a amônia a nitrogênio gasoso e nitrato (STROUS et al, 1999). Neste processo, o amônio é oxidado por bactérias quimioautotróficas sob condições anóxicas, utilizando o nitrito como receptor de elétrons. A reação global de remoção é apresentada na equação (4) (VAN HULLE et al., 2010):



Comparado com o processo convencional de remoção biológica de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação), o processo de nitrificação parcial/anammox é uma tecnologia de tratamento de águas residuárias eficiente em termos energéticos e de matéria-prima, pois diminui significativamente o consumo de oxigênio e de carbono orgânico (KUENEN, 2008; VAN DER STAR et al., 2007), resultando em economia de custos em adições químicas e descarte de lodo (SLIEKERS et al., 2002). A Figura 2 ilustra as diferenças entre as rotas de remoção convencional de nitrogênio e do processo de nitrificação parcial/anammox (autotrófico).

Figura 2 – Comparação das rotas de remoção de nitrogênio: convencional e anammox



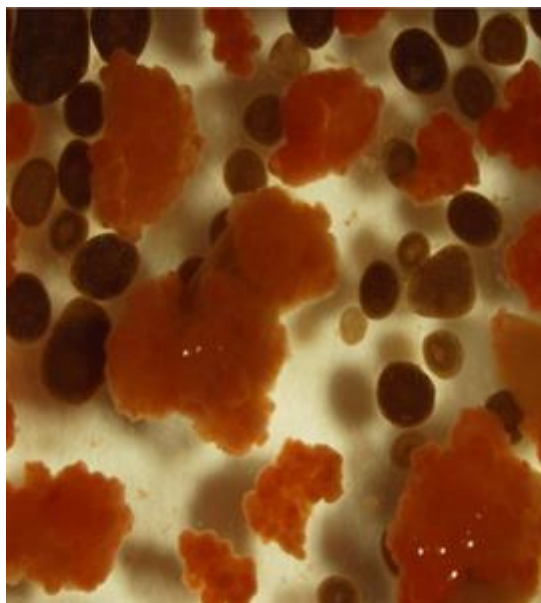
Fonte: Adaptado de Van Hulle et al. (2010).

Para garantir o suprimento de nitrito, o processo anammox depende de um processo de nitrificação parcial (nitrificação) eficiente e estável: cerca de 50% do amônio deve ser oxidado a nitrito (VAN HULLE et al., 2010). Ao mesmo tempo, a atividade das bactérias oxidantes de nitrito (nitratação) deve ser suprimida, visto que o nitrato não é um insumo do processo. Devido à dependência de uma nitrificação eficiente de parte do nitrogênio amoniacal, o processo é chamado de nitrificação

parcial/anammox ou, no termo usualmente empregado na literatura em língua inglesa, *partial nitrification/anammox* (PN/A).

Neste processo, a cooperação entre bactérias oxidantes de amônio (AOB) e bactérias anammox é essencial para alcançar a remoção completamente autotrófica de nitrogênio sob condições limitantes de oxigênio em um reator de estágio único (GONG et al., 2007). Na maioria dos reatores aeróbios com biofilme, como os que apresentam grânulos, as bactérias AOB são observadas principalmente na zona aeróbia externa do biofilme, enquanto as bactérias anammox são predominantes na zona anóxica interna, protegendo assim as bactérias anammox da presença do oxigênio. A Figura 3 a seguir ilustra grânulos típicos de bactérias anammox, os quais usualmente apresentam coloração avermelhada.

Figura 3 – Grânulos de bactérias anammox



Fonte: Kurita (2017).

O processo de nitrificação parcial/anammox é sensível a vários parâmetros operacionais, como oxigênio dissolvido (OD), carga de nitrogênio, espessura do biofilme, pH e temperatura (HAO e VAN LOOSDRECHT, 2004). Dentre estes fatores, a eficiência da transferência de massa de oxigênio é considerada um fator crucial para a operação bem-sucedida dos sistemas de nitrificação parcial/anammox (SLIEKERS et al., 2003).

Diferentes tecnologias de remoção de nitrogênio de efluentes através do processo de nitrificação parcial/anammox são razoavelmente bem estabelecidas em outros países, com aproximadamente 100 plantas em escala real utilizando este processo reportadas em 2014 (LACKNER et al., 2014). No Brasil, entretanto, esse processo ainda carece de maior conhecimento e sua aplicação nas estações de tratamento de efluentes é restrita.

3.3 Microaeração

A nitrificação satisfatória é fundamental para o processo de nitrificação parcial/anammox, sendo necessária a retenção e acumulação seletiva das AOB em detrimento das NOB. Este pré-requisito é o maior desafio na aplicação do processo na linha de tratamento do efluente principal (*mainstream*) em estações de tratamento de esgoto doméstico, devido ao metabolismo complementar entre as AOB e as NOB (XU et al., 2015).

Diversos estudos apontam a manutenção de baixas concentrações de OD no reator como favoráveis ao processo de nitrificação. Laanbroek e Gerards (1993) concluíram que concentrações de OD abaixo de 0,5 mg/L são benéficas para seletivamente reprimir as NOB devido à sua menor afinidade ao oxigênio em comparação com as AOB. Para Cao et al. (2017), a operação de reatores com OD moderado (<1,0 mg/L) e baixo (<0,5 mg/L) favoreceu as AOB, ao mesmo tempo em que inibiu as NOB. No processo de desamonificação *mainstream*, alguns estudos mostram que concentrações de OD de 1,5 mg/L ainda são benéficas à nitrificação (CAO et al., 2013; GE et al., 2014).

Tais conclusões resultam da constatação de as AOB serem mais adaptáveis à baixa concentração de oxigênio dissolvido do que as NOB. O acúmulo de nitrito durante a manutenção de baixas concentrações de oxigênio dissolvido em um reator pode ser explicado pela menor constante de meia-saturação de oxigênio (K_O) para as AOB que para as NOB (HANAKI et al., 1990). Em outras palavras, a baixa concentração de oxigênio dissolvido influencia a atividade das bactérias oxidantes de nitrito mais significativamente que a das oxidantes de amônio, diferença que pode ser explicada pela maior energia liberada por quantidade de oxigênio consumido para as AOB em comparação com as NOB (PHILIPS et al., 2002).

Segundo Hunik et al. (1994) a constante de meia-saturação para oxigênio dissolvido é 0,16 mg O₂.L⁻¹ para a bactéria oxidante de amônio *Nitrosomonas europaea* e 0,54 mg O₂.L⁻¹ para a bactéria oxidante de nitrito *Nitrobacter agilis*. Os valores para a constante de meia-saturação encontrados na literatura para o processo de lodos ativados variam na faixa de 0,25 a 0,5 mg O₂.L⁻¹ e 0,34 a 2,5 mg O₂.L⁻¹, respectivamente (BARNES e BLISS, 1983). Esta variação deve-se provavelmente à variação da eficiência da transferência de massa de oxigênio nos reatores, visto que a concentração de oxigênio dentro de um floco de lodo ou biofilme não é necessariamente igual à da fase aquosa (CIUDAD et al., 2005).

Os padrões de aeração também podem ser um parâmetro para controlar os teores de amônio e nitrito. A anoxia transitória devido à reativação da aeração, após um período de desligamento, tem sido utilizada como um método eficaz para inibir as NOB (HIDAKA et al., 2002; CAO et al., 2017). O retardo na atividade das NOB no início da fase de aeração deve-se: (i) à ausência de um ou ambos os substratos (nitrito e oxigênio) (GILBERT et al. 2014b; MALOVANYYY et al. 2015); e (ii) à inativação de mecanismos metabólicos para a recuperação das NOB, resultando em lenta adaptação das NOB em comparação com as AOB em condições aeróbias após uma anoxia transitória (KORNAROS et al. 2010).

Experimentos realizados por Hyungseok et al. (1999) em reatores aeróbios mostraram que a formação de nitrato pode ser efetivamente evitada pela alternância frequente entre as fases óxica e anóxica. Para tal, a aeração é desligada antes que todo o amônio seja consumido e antes que o nitrito possa ser posteriormente convertido em nitrato. Estes resultados foram corroborados por Sin et al. (2006) que concluíram que o acúmulo de nitrito foi causado pela baixa concentração de oxigênio (0,5 mg O₂.L⁻¹) e rápida alternância das condições de aeração no sistema.

Por outra vertente, Yang e Alleman (1992) também sugerem que a inibição das NOB pela hidroxilamina livre (composto intermediário produzido no processo de nitrificação), ao invés da diferença nas constantes de meia-saturação para o oxigênio, favorece o acúmulo de nitrito em sistemas com baixa concentração de oxigênio dissolvido. Estudos conduzidos por Hu (1990) mostraram que a hidroxilamina exibe toxicidade aguda e irreversível à *Nitrobacter* (bactéria oxidante de nitrito), dificultando a nitratação e favorecendo o acúmulo de nitrito.

Além da necessidade de promover a produção de nitrito (em detrimento de nitratos), outro motivo para a manutenção de baixas concentrações de OD nos processos de nitrificação parcial/anammox é o fato de as bactérias anammox serem estritamente anaeróbias, ou seja, serem inibidas pelo oxigênio dissolvido. Isso é especialmente importante nos reatores anammox de estágio único, nos quais a formação de nitritos e a reação de desamonificação ocorrem em um único reator. A inibição das bactérias anammox causada por uma baixa concentração de OD foi demonstrada como reversível por Van Hulle et al. (2010), o que torna a utilização de anoxia transitória bastante interessante.

A obtenção de concentrações de OD tão baixas exige um controle eficiente da transferência de oxigênio à fase líquida do efluente. Neste sentido, o processo de tratamento com microaeração, com concentrações geralmente variando de 0,3 a 1,0 mg/L na fase líquida, é uma tecnologia emergente para o tratamento de águas residuárias devido à reduzida introdução de oxigênio nos reatores (ZITOMER, 1998).

No processo de tratamento microaeróbio, substâncias e nutrientes orgânicos podem ser removidos simultaneamente em um único reator, pois bactérias aeróbias como as AOB, NOB e bactérias aeróbias heterotróficas podem se propagar em diferentes profundidades de flocos biológicos através dos gradientes de concentração de OD (ZHENG e CUI, 2012). Além disso, populações microbianas, incluindo bactérias aeróbias e bactérias aeróbias facultativas, podem crescer na camada externa do floco de lodo ativado e consumir OD, o que resulta em um microambiente anaeróbio/anóxico na região interna do floco de lodo – permitindo que microrganismos facultativos ou anaeróbios, como bactérias desnitrificantes e bactérias de fermentação anaeróbia, ocupem esta região (LIU e DONG, 2011). Dinâmica semelhante ocorre nos reatores baseados em biofilme, como os processos de lodos ativados contendo material suporte (IFAS). Estudos mostram que o emprego da técnica de microaeração permite a remoção de nitrogênio do esgoto doméstico com eficiência de cerca de 80% (ZHENG e CUI, 2012).

Além da concentração direta de OD na fase líquida, uma forma alternativa para caracterizar a condição microaeróbia é usar o potencial de óxido-redução (*Oxidation Reduction Potential* - ORP). O ORP é uma medida da tendência de uma solução aquosa em aceitar ou doar elétrons (APHA-AWWA-WEF, 2005), sendo

comumente usada para caracterizar ambientes oxidativos (valores mais positivos) ou redutivos (valores mais negativos) na fase aquosa. Como o ORP varia linearmente com o logaritmo da concentração de oxigênio, um eletrodo de ORP pode detectar com precisão pequenas alterações na concentração de oxigênio na fase aquosa. Por exemplo, o valor de ORP de -50 mV corresponde ao limite de detecção da sonda de OD a 0,1 mg/L e os valores de ORP se tornam mais negativos à medida que o OD diminui (NDEGWA et al., 2007). Uma condição microaeróbia pode ser definida como um meio aquoso com valor de ORP na faixa de 0 a -300 mV com referência ao eletrodo de hidrogênio padrão de referência; o ambiente anaeróbio caracteriza-se por valores de ORP de -300 mV ou inferiores (KHANAL e HUANG, 2006; KRAYZELOVA et al., 2015). Os valores de ORP superiores a 0 mV representam condições aeróbias.

A Figura 4 mostra os potenciais de óxido-redução para alguns pares redox e microrganismos.

Figura 4 – ORP (mV com referência ao eletrodo de hidrogênio padrão) de pares redox e microrganismos atuantes

	ORP (mV)	Reação	Microrganismos
Aeróbio	+820 mV:	$\frac{1}{2} O_2/H_2O$	Respiração aeróbia: bactérias aeróbias e facultativas
	+750 mV:	$NO_3^-/1/2 N_2$	Desnitrificação: bactérias facultativas
	+360 mV:	NO_3^-/NH_4^+	Redução dissimilatória de nitrato: bactérias facultativas
	+170 mV:	HS^-/S^0	Oxidação de sulfeto: bactérias facultativas
Microaeróbio	-100 mV:	Fermentação de xilitol	<i>Candida tropicalis</i>
	-150 mV:	Fermentação de etanol	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
	-190 mV:	Piruvato/lactato	Fermentação de ácido láctico: bactérias facultativas
	-220 mV:	SO_4^{2-}/HS^-	Redução de sulfato: bactérias anaeróbias
	-240 mV:	CO_2/CH_4	Metanogênese: arqueias anaeróbias
	-280 mV:	CO_2 /Acetato	Acetogênese: bactérias anaeróbias
Anaeróbio	-320 mV:	$NAD^+/NADH$	Produção de energia, transferência de elétrons: bactérias e arqueias
	-420 mV:	$2H^+/H_2$	Redução anaeróbia: bactérias anaeróbias e facultativas

Fonte: Adaptado de Nguyen e Khanal (2018).

É interessante notar que, em anos recentes, tem-se estudado o efeito benéfico da microaeração também nos processos de digestão anaeróbia. Tradicionalmente, a exposição de ar ou oxigênio a um sistema de digestão anaeróbia

é evitada devido aos seus efeitos negativos no crescimento e na atividade dos microrganismos anaeróbios obrigatórios, especialmente os metanogênicos. Nos últimos anos, no entanto, estudos relataram efeitos benéficos no processo de digestão anaeróbia quando uma quantidade limitada de ar ou oxigênio é injetada. O ar ou o oxigênio podem ser dosados de uma vez, intermitentemente (modo de pulso) ou continuamente em diferentes estágios do processo (pré-tratamento, digestão ou pós-digestão) (GIROTTO et al., 2016). Os efeitos positivos da microaeração incluem eliminar o sulfeto de hidrogênio, melhorar a hidrólise e manter baixa a concentração de ácidos graxos voláteis, melhorando assim a estabilidade geral do processo de digestão (KHANAL e HUANG, 2006; LIM et al., 2014).

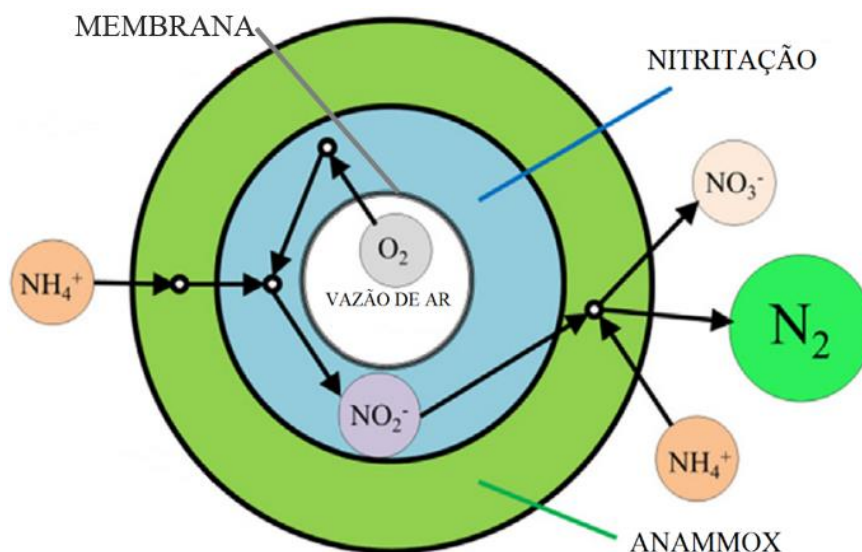
3.4 Membrane-Aerated Biofilm Reactor (MABR)

No contexto apresentado nos itens anteriores, o reator de biofilme aerado por membrana (*Membrane-Aerated Biofilm Reactor* - MABR) é de notável interesse, pois permite a transferência de quantidades limitadas de oxigênio através de membranas hidrofóbicas permeáveis a gases, as quais servem também como meio suporte para a imobilização bacteriana em biofilmes (CASEY et al., 1999a). O MABR permite a criação de zonas microaeróbias em seu interior sem a formação de bolhas, favorecendo a nitrificação necessária ao processo anammox.

Nos reatores MABR, ar é bombeado dentro de uma membrana tubular imersa no efluente a ser tratado, permitindo a formação de um biofilme no lado exterior da membrana. O oxigênio presente no ar penetra no biofilme formado, criando um gradiente de concentração de oxigênio: uma concentração mais alta é encontrada nas regiões próximas à superfície da membrana, enquanto o oxigênio está ausente nas regiões em contato com o efluente (CASEY et al., 1999b). Isto permite que a nitrificação ocorra na região interna do biofilme, mais próxima da membrana aerada, e o processo anammox ocorra na região externa do biofilme, em contato com o efluente. Esta estratificação do biofilme no MABR é confirmada por diversos estudos de composição microbiana do tipo FISH (Fluorescence In Situ Hybridization) (GILMORE et al., 2013).

A Figura 5 mostra um esquema das zonas de biofilme que se formam em uma membrana aerada dentro de um reator MABR.

Figura 5 – Seção esquemática do biofilme em uma membrana aerada



Fonte: Adaptado de Augusto et al. (2018).

Como a área da superfície de transferência de oxigênio é constante, o processo é insensível a fatores que afetam o tamanho e o tempo de permanência das bolhas no meio líquido, como é o caso de reatores aerados convencionais. Outras vantagens são a diminuição de perdas relacionadas ao *stripping* de compostos orgânicos voláteis (COV), o fácil controle da profundidade da penetração de oxigênio no biofilme a partir da pressão parcial de oxigênio aplicada, e evita-se a formação de espuma devido à presença de surfactantes no efluente. Em termos práticos, o emprego de reatores MABR demanda ainda reduzida área para implantação, pois não requer a implantação de decantadores secundários (KARNA e VISVANATHAN, 2019).

Os MABRs que se utilizam de membranas do tipo fibra-oca apresentam ainda benefícios como o fornecimento de uma grande área de biofilme por unidade de volume de reator e a capacidade de operar com altas taxas de aplicação de efluente, a fim de melhorar a transferência de substrato para o biofilme (CASEY et al., 1999a). Além disso, o MABR permite o controle independente de doadores e receptores de elétrons devido à contra-difusão, proporcionando uma maior eficiência de transferência de oxigênio e taxa de utilização de substrato que difusores de bolhas convencionais (TERADA et al., 2003).

Devido à capacidade de promover microaeração, os reatores MABR conseguem favorecer o crescimento de bactérias AOB e/ou anammox através de

estratégias de controle de oxigênio destinadas a reprimir a atividade das bactérias NOB. Entre elas, pode-se citar a relação de carga superficial de oxigênio/nitrogênio (LACKNER et al., 2008), o gradiente de concentração de OD na interface membrana-biofilme (DOWNING e NERENBERG, 2008) e a vazão/pressão do ar intra-membrana (GONG et al., 2007).

Nos últimos anos, diversas configurações de MABR foram estudadas para a remoção autotrófica de nitrogênio em estágio único (AUGUSTO et al., 2018; GILMORE et al., 2013). Devido ao seu potencial na remoção de nitrogênio dos efluentes, a agência de proteção ambiental americana classifica o MABR como uma tecnologia emergente no tratamento de esgotos (USEPA, 2013).

Embora a aplicação dos reatores MABR em escala real seja recente, o conceito de utilização de membranas poliméricas simultaneamente para aeração e como meio suporte para crescimento microbiano foi proposto inicialmente por Schaffer, Ludzack e Ettinger em 1960. A primeira menção à terminologia *Membrane-Aerated Biofilm Reactor* (MABR) seria feita por Casey et al. (1999a) décadas depois, após o barateamento e popularização do emprego das membranas poliméricas tubulares.

Desde então, diversos fabricantes de membranas notaram as vantagens econômicas do MABR e se dedicaram ao aprimoramento da tecnologia. A Oxymem (atualmente, parte do grupo Dupont) começou a comercializar módulos de membranas MABR de fibra-oca em 2014; a GE Water (atualmente SUEZ) e a Fluence Corporation lançaram suas tecnologias MABR em 2015. A Figura 6 mostra um reator MABR piloto em operação na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), sendo utilizado como pós-tratamento para o efluente de lagoas aeradas (OXYMEM, 2018).

Figura 6 – MABR piloto em operação na SABESP (Arujá-SP)



Fonte: Oxymem (2018).

3.5 Transferência de oxigênio

O controle da transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido é fundamental para os processos de tratamento que se utilizam do processo anammox, assegurando condições microaeróbias para uma eficiente nitrificação. Conseqüentemente, torna-se importante estimar a taxa de transferência de oxigênio (*Oxygen Transfer Rate* – OTR) em um reator submetido a diferentes regimes de aeração.

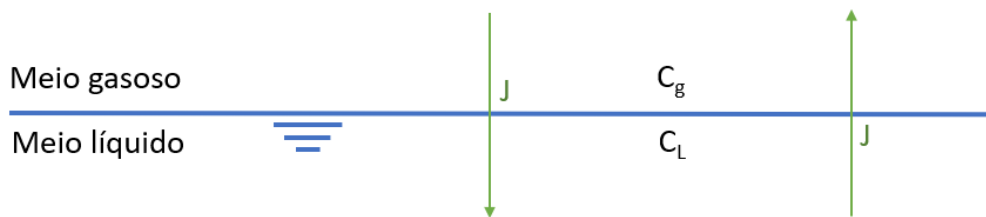
A taxa de transferência de massa de um gás para um líquido é usualmente modelada de acordo com a teoria do duplo filme proposta por Whitman (1923). Posteriormente, diversos modelos incorporaram mais fenômenos físicos envolvidos: Higbie (1935) propôs a teoria da penetração e Danckwerts (1951) apresentou o modelo de renovação superficial. A teoria do duplo-filme se mantém popular pois, em 95% das situações, os resultados obtidos são essencialmente os mesmos dos obtidos com teorias mais complexas. Mesmo nos 5% de situações em que há resultados divergentes, não existe consenso sobre qual das teorias é a mais adequada (METCALF & EDDY, 2013).

3.5.1 Teoria do duplo-filme

A teoria do duplo-filme (WHITMAN, 1923) propõe que a resistência à transferência de massa através da interface entre as fases gasosa e líquida seja restringida por delgados filmes ligados à interface. A interface em si não confere resistência e as concentrações interfaciais das fases gasosa e líquida em equilíbrio são relacionadas pela lei de Henry.

De acordo com a lei de Henry, em um sistema em equilíbrio, a concentração de um gás na fase líquida é proporcional à concentração deste gás na fase gasosa (ou seja, à sua pressão parcial). A razão entre a concentração na fase gasosa (C_g) e a concentração na fase líquida (C_L) é representada pela constante de Henry (H). A Figura 7 ilustra um sistema gás-líquido em equilíbrio.

Figura 7 – Representação de um sistema gás-líquido em equilíbrio



Fonte: Do Autor (2023).

A lei de Henry pode ser traduzida na equação (5):

$$H = \frac{C_g}{C_L} \quad (5)$$

Nesta teoria, o fluxo através de cada filme é o produto da diferença de concentrações pelo coeficiente de transferência de massa local, conforme apresentado na equação (6):

$$J^0 = k_G \cdot (C_G - C_{Gi}) = k_L \cdot (C_{Li} - C_L) \quad (6)$$

Sendo:

J^0 : fluxo de massa de oxigênio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) através da interface gás-líquido

k_G e k_L : coeficientes locais de transferência de massa no filme gasoso e líquido, respectivamente

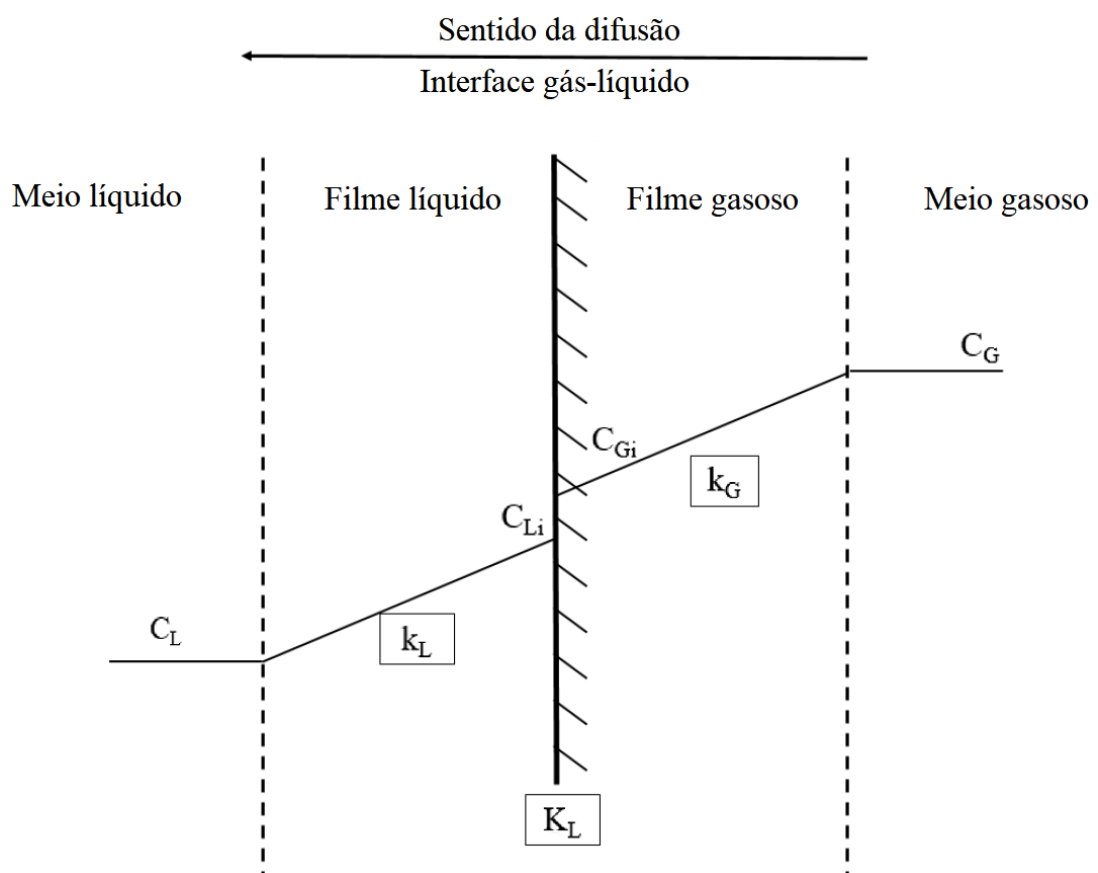
C_G : concentração de oxigênio no gás

C_L : concentração de oxigênio dissolvido no líquido

C_{Li} e C_{Gi} : concentração de oxigênio na interface na extremidade líquida e gasosa, respectivamente

A Figura 8 mostra, de forma esquemática, a teoria do duplo-filme.

Figura 8 – Representação esquemática da teoria do duplo-filme



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2018).

A teoria considera que as concentrações na fase gasosa estão em equilíbrio com as concentrações na fase líquida, relacionando-as entre si com a lei de Henry conforme equações (7) e (8):

$$C_{Gi} = H \cdot C_{Li} \quad (7)$$

$$C_G = H \cdot C_{LS} \quad (8)$$

Sendo:

C_{LS} : Concentração de saturação de oxigênio na fase líquida

Através de manipulação matemática, obtém-se que o fluxo de massa de oxigênio é representado pela equação (9):

$$J^0 = \frac{k_L \cdot k_G \cdot H}{k_L + k_G \cdot H} \cdot (C_L - C_{LS}) \quad (9)$$

Por conveniência, simplifica-se esta equação com emprego de um coeficiente global de transferência de massa do meio gasoso para o líquido, K_L , conforme se observa na equação (10).

$$J^0 = K_L \cdot (C_L - C_{LS}) \quad (10)$$

De tal modo que K_L também pode ser calculado pela relação (11):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (11)$$

Levando-se em conta que o oxigênio é pouco solúvel na água e muito solúvel no ar atmosférico (H é muito alto), a maior resistência à transferência de massa está no lado líquido da interface; a resistência da fase gasosa pode ser desprezada. Portanto, neste caso, o coeficiente de transporte global pode ser considerado equivalente ao coeficiente local: $K_L = k_L$.

Em sistemas aerados por membrana sem a formação de bolhas, é necessário ainda adicionar à equação a resistência introduzida pela membrana, conforme a equação (12):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_m} \quad (12)$$

Sendo:

k_m : coeficiente local de transferência de massa na membrana

A taxa de transferência de massa de oxigênio por unidade de volume do reator, OTR, é obtida multiplicando o fluxo de massa de oxigênio (J^0) pela área interfacial gás-líquido e dividindo pelo volume de reator. Esta relação entre a área interfacial e o volume do reator é denominada área interfacial específica (“ a ”), sendo expressa conforme a equação (13):

$$OTR = K_L \cdot \frac{A}{V} \cdot (C^* - C_L) = K_L \cdot a \cdot (C^* - C_L) \quad (13)$$

Na prática, sendo difícil determinar isoladamente a área interfacial específica em um reator submetido à aeração, determina-se o produto entre o coeficiente de transferência de massa no líquido pela área interfacial específica; este parâmetro, K_{La} , é chamado de coeficiente de transferência de massa volumétrico.

Como se observa na equação (8), a taxa de transferência de massa de oxigênio por unidade de volume do reator, OTR, é obtida multiplicando o coeficiente de transferência de massa volumétrico (K_{La}) pela diferença entre a concentração de saturação de oxigênio no meio líquido (C^*) e a concentração de oxigênio no meio líquido (C_L).

O máximo valor do gradiente de concentração é limitado pela baixa solubilidade do oxigênio na fase líquida. A máxima taxa de transferência de massa do gás ao líquido no reator pode ser estimada pelo produto $K_{La} \cdot C^*$, sendo C^* a concentração de saturação de oxigênio na fase líquida para a condição ambiente.

Em reatores biológicos, a taxa de acumulação de oxigênio na fase líquida deve levar em conta a taxa de consumo de oxigênio pelos microrganismos (OUR – *Oxygen Uptake Rate*). O balanço de massa da acumulação de oxigênio no reator pode ser descrito conforme a equação (14):

$$\frac{dC}{dt} = OTR - OUR \quad (14)$$

Sendo:

$\frac{dC}{dt}$: taxa de acumulação global de oxigênio na fase líquida

OTR: taxa de transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida

OUR: taxa de consumo de oxigênio pelos microrganismos

Embora esta equação seja amplamente empregada na literatura, é importante notar que a previsão correta da OTR em um bioprocessamento deve ser feita levando em consideração a influência da OUR (consumo de oxigênio pelos microrganismos) sobre esta. O coeficiente de transferência de massa volumétrico (e portanto, a OTR) aumenta com o consumo de oxigênio pelos microrganismos, sendo comumente empregado um fator de majoração para se chegar ao valor real de K_La (VASHITZ et al., 1989; DJELAL et al., 2006).

Pellicèr-Nacher et al. (2013), estudando a transferência de oxigênio em reatores MABR com objetivo de nitrificação de efluentes, demonstrou que as taxas de transferência de oxigênio podem ser aumentadas em até seis vezes devido à existência de biofilme. Este aumento pode ser explicado por dois fatores: i) a grande disponibilidade de nitrogênio amoniacal no biofilme, a qual permite altas taxas de nitrificação e conseqüente consumo de oxigênio; e ii) o deslocamento da camada limite do líquido (camada-filme que gera a maior resistência à transferência de oxigênio) para a interface biofilme-líquido, distanciando-a da membrana – visto que todo o oxigênio fornecido é geralmente consumido em uma camada de 100 a 150 μm de biofilme, a camada limite do líquido não mais influencia o processo de transferência de oxigênio.

3.5.2 Teoria da penetração

A teoria da penetração de Higbie (1935) propõe um modelo onde os elementos líquidos situados na interface líquido-gás são renovados periodicamente por elementos de composição distinta – diferentemente da teoria do duplo filme, na qual assume-se que a composição do filme permanece inalterada. O fluxo do componente transferido é função do tempo de contato do elemento na interface.

Este modelo considera que o escoamento de um líquido é exposto à interface durante determinado tempo de contato e todos os elementos do líquido são expostos pela mesma duração de tempo θ . Os elementos do líquido movimentam-se continuamente do interior da fase líquida para a interface, onde ficam em contato com o gás pelo mesmo intervalo de tempo e onde ocorre a transferência de massa. Posteriormente, nesse determinado ponto, o elemento líquido é substituído por um novo elemento vindo do interior da fase líquida através da turbulência e o elemento mais antigo retorna ao interior do líquido (PAIVA e SALVAGNINI, 2015).

Equacionando este fenômeno com a segunda lei de Fick, tem-se a relação (15):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (15)$$

Sendo:

C: concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido

t: tempo

D: difusividade molecular do oxigênio na água

z: distância à interface

Pode-se, ainda, delimitar as seguintes condições de contorno:

- $C = C_L$ para $t = 0$
- $C = C_S$ em $z = 0$, para $t > 0$
- $C = C_L$ em $z \rightarrow \infty$

A partir da integração da equação diferencial apresentada, tem-se o fluxo de transporte de massa instantâneo na interface conforme equação (16):

$$J = -D \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} = (C_S - C_L) \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} = k_L (C_S - C_L) \quad (16)$$

O coeficiente de transferência de massa é então dado pela equação (17).

$$k_L = \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (17)$$

Considerando-se o tempo de contato com a interface (θ), o fluxo de transporte de massa médio é calculado pela equação (18).

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{\int_0^\theta J dt}{\theta} = \frac{(C_S - C_L)}{\theta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^\theta \frac{dt}{\sqrt{t}} \\ &= (C_S - C_L) \cdot 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \theta}} \end{aligned} \quad (18)$$

Resultando, como coeficiente de transferência de massa médio, o dado pela equação (19).

$$\bar{k}_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \theta}} \quad (19)$$

3.5.3 Teoria da renovação superficial

Uma sofisticação do modelo de Higbie foi proposta por Danckwerts em 1953, que sugeriu um modelo de renovação de superfície no qual propõe-se uma distribuição probabilística de idades para o tempo de contato de cada elemento de líquido com a interface. Nesta teoria, considera-se que a probabilidade de um elemento deixar a superfície é independente do tempo em que está nela.

O modelo de Danckwerts incorpora uma função de distribuição para descrever os elementos da superfície, definida pela premissa de que há uma fração (s) da área da interface formada por elementos com idade compreendida entre “ t ” e “ $t+dt$ ”, na qual a fração da superfície está exposta ao gás neste intervalo de tempo. Em outras palavras, (s) é a área da superfície substituída por uma nova fração de líquido, por unidade de tempo (PAIVA e SALVAGNINI, 2015).

A equação (20) expressa o resultado encontrado por Danckwerts para o coeficiente de transporte de massa médio em função do parâmetro s , que é a fração da taxa de substituição da porção de líquido.

$$\overline{k_L} = \sqrt{D \cdot s} \quad (20)$$

Sendo o coeficiente de difusividade (D) o mesmo do modelo de Higbie.

Como se observa, os três modelos apresentam formulações diferentes para o coeficiente de transferência de massa global. A difusão de soluto na teoria do duplo filme é tida como considerada como em regime quase-estacionário, enquanto nas duas outras teorias a difusão ocorre em regime transitório. Embora os modelos de Higbie e Danckwerts possam ser considerados mais realistas, nenhum dos dois permite uma estimativa precisa dos elementos que compõem o coeficiente de transferência de massa global, visto que nem o tempo de contato da fração de líquido, nem a frequência de renovação superficial podem ser precisamente medidos.

3.5.4 Métodos de medição do $K_L a$ sem consumo biológico de oxigênio

Os métodos químicos de medição do $K_L a$ baseiam-se na reação do oxigênio, em transferência do meio gasoso para o meio líquido, com um reagente (p. ex. sulfito de sódio). A quantidade de reagente consumida é medida ao longo do tempo para se calcular a taxa de transferência. Estes métodos devem ser utilizados com ressalvas em reatores submetidos a aeração por borbulhamento, pois os produtos químicos adicionados podem alterar as propriedades físico-químicas do fluido – em especial, as propriedades de coalescência entre bolhas (GARCIA-OCHOA e GOMEZ, 2009).

Os métodos físicos são atualmente os métodos mais utilizados para a medição da transferência de oxigênio em reatores, pela confiabilidade e relativa simplicidade dos ensaios. Tais métodos baseiam-se na medição da concentração de oxigênio dissolvido no líquido durante a absorção ou dessorção de oxigênio na solução. Para isso, utilizam-se da resposta de uma sonda de oxigênio às mudanças de concentração de oxigênio dissolvido no meio, sob condições não-estacionárias.

O chamado método dinâmico é baseado na medição da concentração de oxigênio dissolvido no meio por absorção ou dessorção de oxigênio, antes que se

atinga o estado estacionário. Partindo-se de uma condição estacionária (concentração de OD nula ou de saturação), a mudança dinâmica na concentração de oxigênio dissolvido é analisada.

Em um reator isento de biomassa aeróbia (OUR = 0), a Eq. (8) pode ser remodelada e integrada, resultando na equação (21):

$$\ln \frac{(C^* - C_2)}{(C^* - C_1)} = -k_L a \cdot (t_2 - t_1) \quad (21)$$

Inicialmente removendo o oxigênio do meio líquido (pela adição de sulfito de sódio ou pelo borbulhamento de gás nitrogênio, por exemplo) e depois introduzindo-o novamente em $t_1 = 0$ (com $C_1 = 0$), a equação pode ser reescrita (equação (22)):

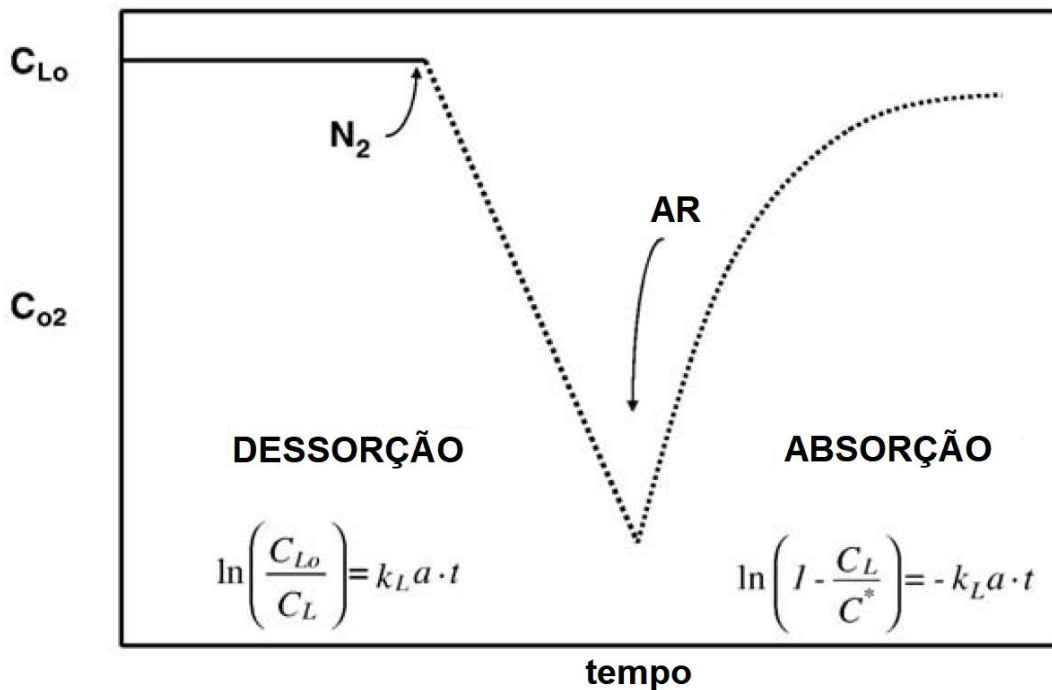
$$\ln \left(1 - \frac{C_L}{C^*} \right) = -k_L a \cdot t \quad (22)$$

Finalmente, manipulando a equação de forma a isolar a concentração na fase líquida, tem-se a equação (23):

$$C_L = C^* \cdot (1 - e^{-k_L a \cdot t}) \quad (23)$$

A Figura 9 mostra o comportamento esperado da curva de concentração de oxigênio nas fases de dessorção e reabsorção de oxigênio em função do tempo.

Figura 9 – Representação esquemática das concentrações de oxigênio dissolvido durante as fases de dessorção e absorção no método dinâmico



Fonte: Garcia-Ochoa e Gomez (2009).

O método dinâmico é amplamente utilizado na literatura. No entanto, é necessário levar em consideração que o tempo de resposta do eletrodo de medição de oxigênio dissolvido, τ_r , é um parâmetro crítico para a determinação dos valores de concentração de oxigênio. Essa resposta pode afetar a determinação correta do coeficiente de transferência de massa se o tempo característico para o transporte de oxigênio, $1/K_L a$, for da mesma ordem de grandeza que o tempo de resposta do eletrodo, definido como o tempo necessário para atingir 63% do valor final medido quando exposto a uma mudança gradual de concentração (VAN'T RIET, 1979). O tempo de resposta do eletrodo pode ser determinado transferindo o eletrodo de oxigênio de uma solução com sulfito de sódio (cuja concentração de OD é zero) para outra solução saturada com OD. Caso o eletrodo de oxigênio tenha um valor de τ_r maior que $1/K_L a$, seria necessário introduzir uma correção no modelo de resposta (GARCIA-OCHOA e GOMEZ, 2009).

3.5.5 Fatores que afetam a taxa de transferência de oxigênio

As características da solução afetam a taxa de transferência de oxigênio para a fase líquida. O coeficiente volumétrico de transferência de massa aumenta significativamente quando a concentração de íons na solução é alta. A adição de eletrólitos aumenta a retenção de gases devido à sua influência na diminuição do tamanho da bolha e no efeito de não coalescência destas, tanto em baixas quanto em altas pressões (WILKINSON et al., 1994). Por outro lado, a concentração de saturação do gás em soluções altamente salinizadas é geralmente menor quando comparada à água pura (LINEK e VACEK, 1981).

Os valores de K_{La} diminuem com o aumento da viscosidade do líquido e aumentam com a temperatura (HIRAOKA et al., 2001). A adição de surfactantes ou antiespumantes, substâncias comumente encontradas em efluentes, provoca uma importante diminuição dos valores de K_{La} , em comparação com os da água pura. Isso pode ocorrer devido ao efeito barreira causado pela camada de surfactante que se forma na interface líquido-ar, que pode oferecer resistência à passagem de moléculas de gás (YAGI e YOSHIDA, 1974; VAN DER MEER et al., 1992). Arjunwadkar et al. (1998) relata também o impacto da presença de surfactantes nos parâmetros hidrodinâmicos: o tamanho médio da bolha pode aumentar devido à indução de coalescência de bolhas que, por sua vez, reduz a área interfacial de transferência de massa.

No dimensionamento de sistemas de tratamento de efluentes, diversos fatores de correção costumam ser utilizados para adaptar os parâmetros de transferência de oxigênio na água limpa para as águas residuárias. É possível realizar adaptações destes parâmetros para diferentes temperaturas e altitudes.

O fator φ é usualmente empregado para corrigir o efeito da temperatura no coeficiente K_{La} , de acordo com a equação (24).

$$K_{La}(T) = K_{La}(20^{\circ}C) \cdot \varphi^{(T-20)} \quad (24)$$

Na fórmula, T é a temperatura (°C) da solução e φ o fator de correção. Valores de φ variam de 1,015 a 1,040, sendo 1,024 o valor-padrão recomendado pela ASCE (American Society of Civil Engineers).

O fator α é usualmente utilizado para estimar o K_La nas águas residuárias, sendo definido como a razão entre o K_La no efluente e o K_La na água pura. Este fator é definido conforme a equação (25).

$$\alpha = \frac{K_La \text{ (efluente)}}{K_La \text{ (água pura)}} \quad (25)$$

Valores de α variam de acordo com o tipo de equipamento de aeração, geometria do reator, grau de mistura, concentração de sólidos suspensos e de outros constituintes no efluente. Valores típicos para equipamentos de aeração por ar difuso no tratamento de esgoto doméstico variam de 0,4 a 0,8, enquanto para aeração mecânica variam de 0,6 a 1,2 (METCALF & EDDY, 2013). O fator α deve ser cuidadosamente avaliado quando a aeração ocorre em reatores com alta concentração de biomassa suspensa (MLSS), como é o caso em biorreatores com membranas (MBR), pois a transferência de oxigênio para o meio líquido é prejudicada.

O fator β é utilizado para corrigir a concentração de saturação do oxigênio no efluente devido à presença de sais dissolvidos, particulados, e substâncias tensoativas. Sua fórmula é descrita de acordo com a equação (26).

$$\beta = \frac{C_s \text{ (efluente)}}{C_s \text{ (água pura)}} \quad (26)$$

O fator β geralmente varia de 0,8 a 1,0, estando próximo do limite superior no caso de esgoto doméstico.

A concentração de saturação da água pura também sofre influência da temperatura e da altitude. Caso não haja a possibilidade de sua medição no local de interesse, podem ser utilizadas equações de correção para estimá-la.

A concentração de saturação da água decresce com o aumento da temperatura, de acordo com a equação (27) (VON SPERLING, 2007).

$$C_s = k_D \cdot d_v \cdot (P_a - P_v) \cdot \frac{MW}{R \cdot T} \quad (27)$$

Sendo:

C_s : concentração de saturação (mg/L)

k_D : coeficiente de difusão, o qual varia com o tipo de gás e de líquido, e com a temperatura

d_v : proporção volumétrica de oxigênio no ar (aproximadamente 21,0%)

P_a : pressão atmosférica (101.325 Pa ao nível do mar)

P_v : pressão de vapor da água, para determinada temperatura

MW: massa molecular do oxigênio (32 g/mol)

R: constante universal dos gases = 8,3143 J/(mol.K)

T: temperatura (K)

A Tabela 2 mostra a variação do coeficiente de difusão (k_D) e da pressão de vapor da água (P_v) com a temperatura (VON SPERLING, 2007).

Tabela 2 – Valores de k_D e P_v em função da temperatura

Temperatura (°C)	k_D	P_v (Pa)
0	0,0493	611
10	0,0398	1230
20	0,0337	2330
30	0,0296	4240

Fonte: von Sperling (2007).

Para se evitar a necessidade deste cálculo laborioso, com diversos parâmetros que sofrem variação com a temperatura, pode ser utilizada a fórmula empírica direta dada pela equação (28) para cálculo da concentração de saturação de oxigênio (mg/L) em função unicamente da temperatura T (°C) (VON SPERLING, 2007).

$$C_s = 14,652 - 4,1022 \times 10^{-1} \cdot T + 7,991 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 7,7774 \times 10^{-5} \cdot T^3 \quad (28)$$

A concentração de saturação diminui com o aumento de altitude, já que implica uma menor pressão atmosférica e, portanto, menor pressão parcial de oxigênio. A influência da altitude pode ser corrigida pela relação apresentada na equação (29) (QASIM, 1985).

$$f_A = \frac{C_{s,A}}{C_s} = \left(1 - \frac{A}{9450}\right) \quad (29)$$

Sendo:

C_s : concentração de saturação ao nível do mar (mg/L)

$C_{s,A}$: concentração de saturação na altitude A (mg/L)

A: altitude (m)

A taxa de transferência de oxigênio real do processo, para o efluente em estudo, pode ser obtida com a utilização dos fatores α , β e φ , conforme pode-se ver na equação (30).

$$OTR_{processo} = \frac{OTR_{\text{água pura}}}{\alpha \cdot \beta \cdot \varphi} \quad (30)$$

3.5.6 Transferência de oxigênio em reatores MABR

Os reatores MABR caracterizam-se pela introdução de quantidades limitadas de oxigênio ao biofilme e ao meio líquido com a utilização de membranas, sem a formação de bolhas.

A transferência de massa através de uma membrana polimérica densa, como o silicone, ocorre quando o oxigênio do lado do gás da membrana é absorvido no polímero e transportado por difusão para a interface biofilme-membrana.

O fluxo molar de oxigênio através da membrana pode ser representado pela equação (31).

$$j_m = k_m a \cdot (C_{mg} - C_{mL}) \quad (31)$$

Sendo:

k_m : coeficiente de transferência de massa da membrana

C_{mg} : concentração de oxigênio no lado da membrana exposto ao gás (mol/m³)

C_{mL} : concentração de oxigênio no lado da membrana exposto ao líquido (mol/m³)

No caso de uma membrana polimérica densa, quando a solubilidade do gás no polímero pode ser representada por uma isoterma linear e o coeficiente de difusão na membrana é constante, o coeficiente de transferência de massa da membrana pode ser expresso como na equação (32) (RISHELL et al., 2004).

$$k_m = \frac{D_m}{\delta} \quad (32)$$

Sendo:

D_m : coeficiente de difusividade do oxigênio no polímero (m²/s)

δ : espessura da membrana (m)

3.6 Modelos matemáticos aplicados a bioprocessos

3.6.1 Fundamentos teóricos

Um modelo pode ser definido como uma representação simplificada, porém útil, de um sistema real complexo (WENTZEL e EKAMA, 1997). Os modelos nunca refletem exatamente a realidade, pois não conseguem representar cada uma das moléculas, organismos e processos que ocorrem; entretanto, podem descrever suficientemente bem partes do sistema que são relevantes para o modelador. Um modelo será útil se conseguir prover resultados que atendam às necessidades daqueles que o utilizam – sejam eles cientistas, projetistas ou operadores.

Um modelo matemático permite fornecer uma descrição quantitativa de determinado sistema biológico. Neste tipo de modelo, as taxas (velocidades) dos

processos e as interações estequiométricas entre os compostos presentes no sistema são descritas matematicamente.

Os modelos matemáticos aplicados ao tratamento de esgoto podem ser de dois tipos: de estado estacionário ou dinâmico. Os modelos de estado estacionário possuem vazões e cargas afluentes constantes, e assume-se que o sistema está em equilíbrio (estado estacionário); estes modelos são geralmente mais simples, não exigindo a descrição completa dos parâmetros do sistema, sendo assim adequados para projeto. Os modelos dinâmicos, ao contrário, não consideram o sistema em equilíbrio: possuem vazões e cargas variáveis e por isso incluem o tempo como parâmetro; por isso, costumam ser mais complexos que os de estado estacionário. Estes modelos são úteis para prever o comportamento do sistema ao longo do tempo quando há mudanças nas variáveis de entrada (p. ex. alteração nas vazões e concentrações afluentes).

3.6.2 Balanço de Massa e Estequiometria

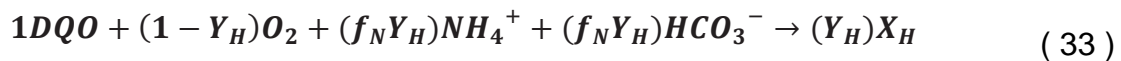
Equações de balanço de massa formam a base de qualquer modelo aplicado aos reatores de tratamento de esgoto: estas equações descrevem a mudança de concentração de um componente no reator devido às conversões químicas/biológicas e aos processos de transporte de massa. De modo simplificado, uma equação de balanço de massa pode ser representada como:

$$\text{(acúmulo)} = \text{(entrada)} - \text{(saída)} + \text{(taxa de produção)} - \text{(taxa de consumo)}$$

Em um sistema em estado estacionário, a taxa de acúmulo de qualquer componente no reator é nula; em outras palavras, não há variação da concentração dos componentes dentro do reator ao longo do tempo. Em geral, isso não significa que as taxas de produção e de consumo são nulas, apenas significa que estão em equilíbrio.

A estequiometria das reações nos mostra o número de moléculas (ou a massa) de cada componente sendo consumida ou produzida em determinada reação de conversão. As relações estequiométricas podem ser determinadas com base no balanceamento de equações de conversão para os compostos conservativos

relevantes. Por exemplo: na reação de crescimento de microrganismos heterotróficos, os compostos relevantes são matéria orgânica (DQO), oxigênio, amônia, alcalinidade e, finalmente, a biomassa heterotrófica resultante. Para o balanceamento da reação, pode-se definir um dos coeficientes com o valor de 1 e então define-se os coeficientes estequiométricos dos demais componentes (HENZE, 2008). A equação (33) mostra a reação do exemplo balanceada:



Sendo:

Y_H : Coeficiente de produção celular heterotrófico (g DQO Biomassa/g DQO Substrato)

f_N : Fração de nitrogênio na biomassa (g N/g DQO biomassa)

O balanço de DQO mostra que o consumo de oxigênio e a produção de biomassa estão sempre conectados; deste modo, é impossível introduzir oxigênio e produzir menos lodo ao mesmo tempo, já que a DQO inexoravelmente acaba sendo oxidada pelo oxigênio ou tornando-se lodo heterotrófico. Esta abordagem geral pode ser utilizada para definir os coeficientes estequiométricos das reações de qualquer processo biológico.

3.6.3 Cinética de reação

Cada processo em um sistema possui sua própria taxa ou velocidade de reação, representada por uma equação. A equação da taxa de reação especifica a velocidade de conversão de um composto com o coeficiente estequiométrico de produção igual a 1. A velocidade de conversão de outros compostos é obtida pela multiplicação de seus coeficientes estequiométricos de produção pela equação da taxa de reação.

Crescimento

Nos modelos utilizados no tratamento biológico de esgoto, a taxa de crescimento microbiano é proporcional à própria concentração de microrganismos no reator, conforme a equação (34).

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (34)$$

Sendo:

$\frac{dX}{dt}$: Taxa de crescimento de microrganismos (mg SSV.L⁻¹.d⁻¹)

μ : Taxa de crescimento específico do microrganismo (d⁻¹)

X: Concentração de microrganismos (mg SSV.L⁻¹)

As equações de saturação baseadas na cinética de Monod são utilizadas para representar as taxas específicas de crescimento microbiano. O modelo cinético de Monod inclui dois parâmetros principais: i) a taxa máxima de crescimento microbiológico; e ii) a constante de afinidade ou meia-saturação, conforme a equação (35).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad (35)$$

Sendo:

$\mu_{m\acute{a}x}$: Taxa de crescimento específico do microrganismo (d⁻¹)

K_S : Constante de afinidade ou meia-saturação ao substrato (mg.L⁻¹)

S: Concentração de substrato (mg.L⁻¹)

Decaimento

Na vertente oposta, o decaimento microbiano ocorre devido à morte, à predação e ao metabolismo endógeno – consumo do próprio material celular pelo mecanismo de respiração endógena, quando há consumo das reservas celulares em situações de falta de substrato externo.

De modo análogo à equação de crescimento, a taxa de decaimento microbiano é proporcional à própria concentração de microrganismos no reator, conforme a equação (36):

$$\frac{dX}{dt} = -b \cdot X \quad (36)$$

Sendo:

b: Taxa de decaimento endógeno do microrganismo (d^{-1})

Os processos de decaimento são responsáveis pela conversão dos microrganismos ativos em material inerte e em matéria orgânica lentamente biodegradável (SBCOD, na sigla em inglês), X_s , de natureza particulada.

Hidrólise

A matéria orgânica lentamente biodegradável (X_s) pode sofrer hidrólise, gerando matéria orgânica prontamente ou rapidamente biodegradável (RBCOD, na sigla em inglês), S_s .

O material hidrolisável (X_s) costuma se adsorver à biomassa heterotrófica (X_H), sendo a razão entre as duas componentes o fator limitante do processo. Em outras palavras, o processo de hidrólise não depende simplesmente da concentração de matéria orgânica lentamente biodegradável no meio líquido, mas da proporção entre ela e a biomassa heterotrófica (X_s/X_H).

O processo de hidrólise é usualmente representado pela equação (37):

$$\frac{dX_s}{dt} = k_H \cdot \frac{\left(\frac{X_s}{X_H}\right)}{K_x + \left(\frac{X_s}{X_H}\right)} \cdot X_H \quad (37)$$

Sendo:

k_H : Taxa de hidrólise (d^{-1})

K_x : Constante de afinidade ou meia-saturação para hidrólise (mg DQO/mg DQO)

X_H : Concentração de microrganismos heterotróficos ($mg.L^{-1}$)

3.6.4 Representação em matrizes

Uma forma prática de representar as taxas de reação e suas relações estequiométricas no aumento ou redução dos diversos compostos do sistema é através da utilização de matrizes. Este tipo de representação permite a apresentação

dos compostos e processos de forma clara e sucinta. Além disso, a notação em matriz permite fácil comparação entre diversos modelos e facilita a implementação do modelo em programas de computador. Por estes motivos, o grupo de trabalho em “Modelagem Matemática no Tratamento de Esgoto” da IWA (HENZE et al., 1987) sempre se utiliza de matrizes para apresentação dos modelos.

Uma matriz é representada por um conjunto de colunas e linhas: cada coluna representa um composto e cada linha representa um processo que ocorre no sistema. As equações representativas da taxa de reação de cada processo são mostradas no lado direito da matriz estequiométrica; em cada uma das linhas de processos estão os coeficientes estequiométricos para conversão de um composto a outro. Dito de outra forma, cada coluna mostra os coeficientes estequiométricos para os processos que influenciam a produção ou consumo daquele determinado composto. A convenção de sinais usada na matriz é: positivo para produção e negativo para consumo do composto. Multiplicando-se os coeficientes estequiométricos de uma coluna pelas respectivas equações de taxa de reação, obtém-se a equação de conversão total do composto que aquela coluna representa (HENZE et al., 2008). A Tabela 3 mostra uma matriz simplificada que representa os processos de crescimento aeróbio e decaimento de microrganismos.

Tabela 3 – Matriz simplificada de processo biológico

		Componentes (i)			Equação da taxa de processo (ρ_i)
		S _o	S _s	X _H	
Processos (j)	Crescimento aeróbio	-1/Y _H + 1	-1/Y _H	+1	$\mu_{max} \times \frac{S_s}{K_s + S_s} \times X_H$
	Decaimento		+1	-1	$b_H \times X_H$
	Taxa de transformação r _{ij}	$r_i = \sum v_{ji} \times \rho_j$ [M.L ⁻³ T ⁻¹]			
	<p><i>Parâmetros estequiométricos:</i></p> <p>Y_H: Coeficiente de produção celular heterotrófica [M_H.M_S⁻¹]</p>	Oxigênio dissolvido	Substrato orgânico dissolvido (COD)	Biomassa heterotrófica	<p><i>Parâmetros cinéticos:</i></p> <p>μ_H^{max}: Taxa de crescimento específico máxima [T⁻¹]</p> <p>K_S: Coeficiente de meia-saturação para o substrato [M_{COD}.L⁻³]</p> <p>b_H: Constante de decaimento [T⁻¹]</p>

Fonte: Adaptado de Henze et al. (1987).

3.6.5 Modelos matemáticos de reatores MABR

Embora o emprego de reatores MABR em escala real ainda seja recente (primeiro módulo comercial lançado em 2014), diversos autores apoiaram-se em modelos matemáticos para compreender o comportamento dos microrganismos na formação do biofilme e, por conseguinte, na degradação de compostos indesejados em efluentes.

A grande maioria dos trabalhos utilizou-se de modelos unidimensionais (1-D) para representar os fenômenos que ocorrem no reator (WU e ZHANG, 2017; LACKNER et al., 2010; MATSUMOTO et al., 2007; TERADA et al., 2007). Neste tipo de modelo, considera-se que a transferência de massa ocorre perpendicularmente à superfície da membrana e do biofilme, em uma única direção (mas em ambos sentidos); tanto o biofilme quanto o lúmen da membrana são considerados homogêneos (reatores de mistura completa), sem a ocorrência de gradientes de concentrações longitudinalmente.

Terada et al. (2007) avaliaram a influência da espessura de biofilme na remoção de nitrogênio em reatores com biofilmes contra-difusivos (MABR) e co-difusivos (reatores com material suporte), utilizando modelos unidimensionais. Os resultados mostraram que os reatores com biofilme contra-difusivo apresentaram

melhor remoção de nitrogênio total quando os biofilmes possuíam espessura de 450 a 1.400 μm , com sensível redução em maiores espessuras – provavelmente devido à limitação da difusão do NH_4^+ no biofilme. Em espessuras maiores que 1.400 μm , os reatores co-difusivos apresentaram melhor eficiência de remoção de nitrogênio total.

Lackner et al. (2008) estudaram os efeitos da concentração de matéria orgânica em termos de DQO afluente na remoção de nitrogênio em reatores contra-difusivos e co-difusivos, também utilizando modelos unidimensionais. Os resultados mostraram que a presença de DQO influencia fortemente a composição do biofilme nos reatores contra-difusivos, sendo que a desamonificação não pôde ser observada quando o afluente apresentava relação $\text{DQO}/\text{N} > 2$. Os sistemas co-difusivos, entretanto, foram menos afetados nesta condição – mais de 50% da remoção de nitrogênio total foi creditada à desamonificação.

Acevedo Alonso et al. (2019), por outro lado, estudaram os resultados proporcionados por configurações de modelo diferentes: além da configuração unidimensional tradicional (com apenas um compartimento de biofilme e um compartimento representando o lúmen da membrana), também implementou modelos com múltiplos compartimentos em paralelo do par lúmen de membrana/biofilme, ora representados por reatores de mistura completa, ora por reatores pistonados. Os modelos implementados com múltiplos compartimentos, com gradientes longitudinais de concentração de oxigênio e de substratos ao longo da membrana, resultaram em maiores concentrações de nitrogênio dissolvido total no efluente. O estudo enfatiza a diferença de resultados obtidos entre os modelos tradicionais (1D) e os modelos com múltiplos compartimentos, porém não fornece evidências experimentais de qual modelo prediz melhor os resultados reais do MABR.

3.7 Efluente de reatores anaeróbios

3.7.1 Reatores UASB

O processo de nitrificação parcial/anammox apresenta grande potencial de utilização no tratamento de correntes caracterizadas pela presença de nitrogênio amoniacal, porém com baixo conteúdo de matéria orgânica rapidamente biodegradável – como é o caso dos efluentes de reatores anaeróbios. Dentre eles, o

reator anaeróbio de manta de lodo com fluxo ascendente tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) é amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais no Brasil e em diversos países de clima tropical, notadamente na Colômbia, Índia e em países do Oriente Médio e África. As condições climáticas desses países favorecem o bom desempenho desse reator em qualquer época do ano, o que nem sempre ocorre em países de clima frio (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). Um levantamento de Chernicharo et al. (2018) em seis estados brasileiros (SP, MG, RJ, SC, PR e MS) mais o Distrito Federal mostra que, das 1667 ETEs inventariadas, 658 (39%) utilizavam o reator UASB como parte do processo de tratamento.

Os reatores UASB apresentam como vantagens o baixo custo de operação (sem a necessidade de gasto energético com aeração), a baixa produção de lodo, a necessidade de áreas reduzidas para implantação, a operação relativamente simples e a produção de biogás, que pode ser aproveitado como combustível.

Entretanto, a eficiência do tratamento anaeróbio de esgotos é limitada, geralmente não sendo suficiente para enquadrar o efluente tratado nas exigências dos órgãos ambientais. Para esgotos domésticos, os reatores UASB em operação têm indicado remoções de matéria orgânica em termos de DBO na faixa de 45 a 85%, e em termos de DQO na faixa de 40 a 75%. Reatores UASB adequadamente projetados costumam produzir efluentes com eficiência de remoção da ordem de 70% para DBO e 65% para DQO (JORDÃO e PESSOA, 2017).

A concentração de DBO efluente da maioria dos sistemas de tratamento anaeróbio, como reatores UASB, costuma variar de 60 a 150 mg/L (CHERNICHARO, 2006). A DQO e os sólidos suspensos totais (SST) das águas residuárias municipais tratadas anaerobicamente variam entre 100 a 200 e entre 50 a 100 mg/L, respectivamente (FORESTI et al., 2006). A eficiência do processo varia com a temperatura, concentração e composição do esgoto, com a fração de efluentes industriais despejados e com as flutuações de vazões.

Com relação aos nutrientes, pouca ou nenhuma remoção pode ser esperada em um sistema anaeróbio tratando águas residuárias domésticas. O motivo da baixa remoção de nutrientes consiste no fato de que, durante o processo anaeróbio,

nitrogênio orgânico e fósforo são hidrolisados a amônia e fosfato, que não são removidos do sistema. A concentração de nitrogênio amoniacal e fósforo total em águas residuárias municipais tratadas anaerobicamente varia de 30 a 50 e de 10 a 17 mg/L, respectivamente (FORESTI et al., 2006). Em decorrência de suas limitações na remoção de matéria orgânica e nutrientes, o reator UASB geralmente precisa ser acoplado a um sistema de pós-tratamento para cumprimento das exigências dos órgãos ambientais (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005).

3.7.2 Sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo

Outra corrente caracterizada pela presença de nitrogênio amoniacal, porém com baixo conteúdo de matéria orgânica rapidamente biodegradável consiste no sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo. A utilização de digestores anaeróbios para estabilização do lodo é comum em estações de tratamento de grande porte, consistindo em etapa importante do processo de tratamento da fase sólida. A etapa de digestão é realizada, usualmente, após o adensamento e antes do desaguamento do lodo.

A digestão anaeróbia possui as seguintes finalidades (JORDÃO e PESSOA, 2017):

- Estabilizar total ou parcialmente as substâncias instáveis, como matéria orgânica, presentes no lodo fresco;
- Reduzir o volume de lodo através dos fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento;
- Dotar o lodo de características favoráveis à redução de umidade, através de processos posteriores de separação sólido-líquido;
- Permitir sua estabilização, quando estabilizado corretamente, como condicionador de solo para fins agrícolas ou de recuperação de solos degradados;
- Destruir e reduzir a níveis previamente estabelecidos os microrganismos patogênicos.

A temperatura é um parâmetro primordial na operação dos digestores anaeróbios, ditando a taxa de digestão – em especial, as taxas de hidrólise e de formação de metano. Por este motivo, a maioria dos digestores são projetados para trabalhar em temperatura mesofílica (30 a 38 °C) e termofílica (50 a 57 °C) (METCALF & EDDY, 2013).

Como efeito adverso, o processo de digestão resulta na liberação de compostos solúveis contendo nitrogênio orgânico, amônia e ortofosfatos para o meio líquido. Por isso, a corrente líquida proveniente do desaguamento do lodo digerido (*sidestream*) contém altas concentrações de nutrientes, sendo usualmente recirculada para o início do tratamento da fase líquida.

Embora a vazão destas correntes seja relativamente pequena (em comparação com a vazão total afluyente à ETE), costumam adicionar uma carga considerável de nitrogênio ao processo. Uma análise do balanço de nitrogênio da ETE Dokhaven em Rotterdam (Holanda) revelou que esta contribuição representava cerca de 15% da carga de nitrogênio total afluyente aos reatores biológicos. Um tratamento separado deste fluxo permitiria reduzir significativamente a concentração de nitrogênio afluyente aos reatores da ETE (VAN HULLE et al., 2010).

Como a recirculação desta corrente líquida costuma impactar significativamente a performance do processo de tratamento secundário, muitas estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais têm tratado esta corrente separadamente. A implementação de processos de tratamento dedicados para esta corrente tem crescido em diversos países desde a década de 1980 devido aos limites mais restritivos para lançamento de nitrogênio e fósforo total.

4 METODOLOGIA

Devido à sua capacidade de remoção de nitrogênio pelo processo anammox, com baixo consumo energético e sem utilização de substrato orgânico, os reatores MABR configuram-se como opções atrativas para o pós-tratamento de efluentes submetidos à remoção de matéria orgânica carbonácea com baixa nitrificação, ou seja, que mantiveram concentrações significativas de nitrogênio amoniacal.

A capacidade de tratamento com reatores MABR, em especial seu desempenho na remoção de nitrogênio, foi avaliada para dois tipos de efluentes anaeróbios que conservam estas características:

- A. Efluente de reatores UASB
- B. Sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo

A avaliação quantitativa do desempenho destes sistemas em diferentes cenários foi realizada com auxílio do software de modelagem de sistemas aquáticos AQUASIM (REICHERT, 1994).

4.1 Software AQUASIM

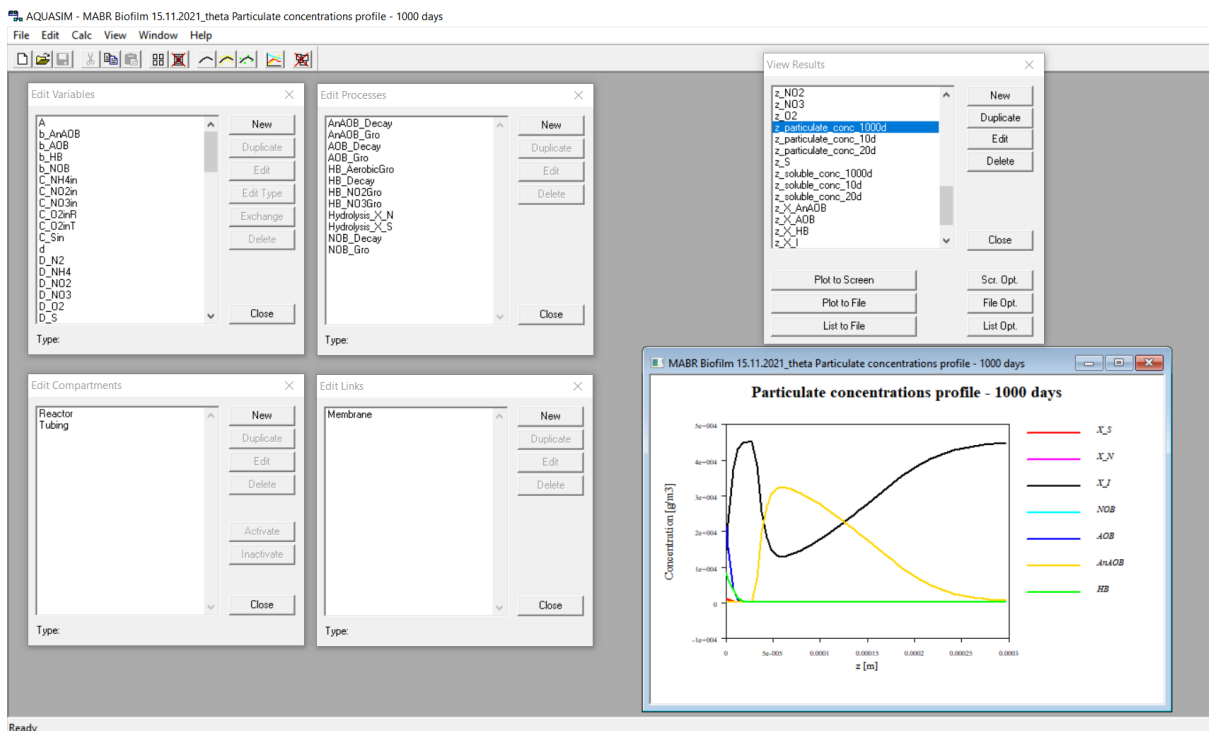
O software AQUASIM foi desenvolvido no *Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology* (EAWAG) pelo Prof. Dr. Peter Reichert, com o objetivo de auxiliar cientistas e engenheiros a modelar adequadamente sistemas aquáticos construídos e naturais.

O AQUASIM permite que se defina a configuração espacial do sistema a ser investigado como um conjunto de compartimentos. Os tipos de compartimentos disponíveis são: reatores de mistura completa, reatores advectivos-difusivos (reatores pistonados, com ou sem dispersão), reatores de biofilme (constituídos por um biofilme e uma fase líquida), colunas de solo saturado (com sorção e troca de volume entre poros), seções de rios (descrevendo o fluxo de água e transporte/transformação de substâncias em canais abertos) e lagos (descrevendo estratificação e transporte/transformação de substâncias na coluna d'água do lago e nas camadas de sedimentos adjacentes).

Os compartimentos podem ser ligados por dois tipos de ligações (links): as ligações advectivas representam o fluxo de água e o transporte de substâncias advectivas entre compartimentos, incluindo bifurcações e junções; as ligações difusivas representam camadas limites ou membranas, que podem ser penetradas seletivamente por certas substâncias.

O modelador é livre para especificar qualquer conjunto de variáveis de estado e processos de transformação a serem ativos dentro dos compartimentos. O programa é capaz de realizar simulações, análises de sensibilidade e estimativas de parâmetros usando dados medidos para qualquer modelo implementado. A Figura 10 mostra a interface de usuário do AQUASIM.

Figura 10 – Interface do software AQUASIM



Fonte: Do Autor (2023).

4.2 Modelo matemático implementado

O modelo matemático implementado pelo autor no AQUASIM consiste em um modelo unidimensional no qual a transferência de massa é perpendicular entre a membrana e o biofilme. O biofilme e o lúmen (interior) da membrana foram modelados como compartimentos independentes, com uma ligação difusiva representando a

membrana que os conecta. O coeficiente global de transferência de oxigênio na membrana foi definido como 1,7 m/dia, típico de membranas de silicone (CASEY et al., 1999a). O modelo leva em consideração apenas as reações originadas pelo biofilme aderido à membrana, desconsiderando as reações envolvendo a biomassa suspensa originada pelo desprendimento de biofilme das membranas.

Um módulo MABR típico possui densidade de membranas variando entre 7 a 1733 m²/m³ (LONG, 2013). Adotou-se neste estudo um volume de reator de 750 m³ com área de membranas total de 225.000 m², o que resulta em uma relação área/volume de 300 m²/m³, semelhante à utilizada por outros autores (CASTRILLO et al., 2019; ACEVEDO ALONSO e LACKNER, 2019; LACKNER et al., 2008). O reator adotado é do tipo confinado, ou seja, que não aumenta de volume com o crescimento do biofilme.

O modelo contempla a atividade das bactérias oxidantes de amônia (AOB), bactérias oxidantes de nitrito (NOB), bactérias anaeróbias oxidantes de amônia (AnAOB) e bactérias heterotróficas (HB). As taxas de crescimento das bactérias heterotróficas foram diferenciadas a depender do doador de elétrons: oxigênio (crescimento aeróbio), nitrito ou nitrato.

A espessura inicial de biofilme, necessária para dar início à simulação, foi definida como 0,000001 m. A densidade de biomassa no biofilme foi adotada como 50.000 g DQO/m³, sendo que na condição inicial (t=0) apenas 20% do biofilme correspondia a microrganismos ativos. Para simular o fenômeno de desprendimento de biofilme (*sloughing*), a espessura de biofilme foi limitada a 0,001 m, em linha com o encontrado por diversos autores (TERADA et al., 2003; HIBIYA et al., 2003; SATOH et al., 2004). Para isso, definiu-se uma velocidade de desprendimento do biofilme crescente com a espessura de biofilme; quando a espessura de biofilme atinge a espessura máxima (0,001 m), a velocidade de desprendimento iguala-se à velocidade de crescimento do biofilme e o crescimento cessa. A velocidade de desprendimento do biofilme foi definida no AQUASIM conforme a equação (38):

$$\text{Velocidade de Desprendimento} = u_F * \left(\frac{L_F}{L_{F \max}} \right)^2 \quad (38)$$

Sendo:

u_F : Velocidade de crescimento do biofilme ($m.d^{-1}$)

L_F : Espessura de biofilme momentânea (m)

$L_{F\ max}$: Espessura de biofilme máxima (m)

Doze processos foram incluídos no modelo (Tabela 9), divididos em três tipos: crescimento dos microrganismos, decaimento dos microrganismos (originando material particulado orgânico, nitrogenado e inerte) e posterior hidrólise do material particulado (gerando material orgânico e nitrogenado novamente consumíveis pelos microrganismos).

Os parâmetros cinéticos (Tabela 4), estequiométricos (Tabela 5) e de transferência de massa (Tabela 6) baseiam-se nos organizados por Acevedo Alonso e Lackner (2019) para temperatura de 30 °C, apresentados a seguir; nas simulações realizadas, as taxas de máximo crescimento específico, de decaimento e de hidrólise foram corrigidas para as temperaturas de operação através da equação de Arrhenius modificada (HAO et al., 2002a). Os coeficientes de correção do crescimento, decaimento e hidrólise, a matriz estequiométrica e as equações que representam as taxas de reação estão organizadas nas tabelas 7, 8 e 9, respectivamente.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos

Sigla	Unidade	Descrição	Valor	Referência
Bactérias Oxidantes de Amônia (AOB)				
μ_{AOB}	d^{-1}	Taxa de crescimento específico máximo das AOB	2,05	Wiesmann, 1994
$K_{NH_4,AOB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NH_4^+ para AOB	2,4	Wiesmann, 1994
$K_{O_2,AOB}$	$g-O_2/m^3$	Constante de afinidade ao O_2 para AOB	0,6	Wiesmann, 1994
b_{AOB}	d^{-1}	Taxa de decaimento das AOB	0,13	Wiesmann, 1994
Bactérias Oxidantes de Nitrito (NOB)				
μ_{NOB}	d^{-1}	Taxa de crescimento específico máximo das NOB	1,45	Wiesmann, 1994
$K_{NO_2,NOB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NO_2^- das NOB	5,5	Koch et al., 2000
$K_{O_2,NOB}$	$g-O_2/m^3$	Constante de afinidade ao O_2 para NOB	2,2	Wiesmann, 1994
b_{NOB}	d^{-1}	Taxa de decaimento das NOB	0,06	Wiesmann, 1994
Bactérias Anammox (AnAOB)				
μ_{AnAOB}	d^{-1}	Taxa de crescimento específico máximo das AnAOB	0,08	Koch et al., 2000
$K_{NH_4,AnAOB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NH_4^+ para AnAOB	0,07	Strous et al., 1998
$K_{NO_2,AnAOB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NO_2^- para AnAOB	0,04	Hao, 2002b
$K_{O_2,AnAOB}$	$g-O_2/m^3$	Constante de inibição do O_2 para AnAOB	0,01	Strous et al., 1998
b_{AnAOB}	d^{-1}	Taxa de decaimento das AnAOB	0,003	Hao et al., 2002b
Bactérias Heterotróficas (HB)				
μ_{HB}	d^{-1}	Taxa de crescimento específico máximo das HB	6	Henze et al., 2000
$K_{O_2,HB}$	$g-O_2/m^3$	Constante de afinidade ao O_2 para HB	0,2	Henze et al., 2000
$K_{S,HB}$	$g-DQO/m^3$	Constante de afinidade à DQO para HB	20	Henze et al., 2000
$K_{NO_2,HB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NO_2^- para HB	0,3	Alpkvist et al., 2006
$K_{NO_3,HB}$	$g-N/m^3$	Constante de afinidade ao NO_3^- para HB	0,3	Alpkvist et al., 2006
b_{HB}	d^{-1}	Taxa de decaimento das HB	0,62	Henze et al., 2000
η_{anox}	-	Fator de redução anóxico para crescimento	0,8	Henze et al., 2000
Hidrólise				
k_H	$g-DQO/g-DQO_B \cdot d$	Taxa de hidrólise	3	Henze et al., 2000
K_x	$g-DQO/g-DQO_B$	Constante de meia-saturação para hidrólise	0,3	Henze et al., 2000

Tabela 5 – Parâmetros estequiométricos

Sigla	Unidade	Descrição	Valor	Referência
Y_{AOB}	g-DQO _B /g-N	Taxa de produção celular para AOB	0,15	Wiesmann, 1994
Y_{NOB}	g-DQO _B /g-N	Taxa de produção celular para NOB	0,041	Wiesmann, 1994
Y_{AnAOB}	g-DQO _B /g-N	Taxa de produção celular para AnAOB	0,159	Strous et al., 1998
Y_{HB}	g-DQO _B /g-DQO	Taxa de produção celular para HB	0,67	Henze et al., 2000
i_{NXB}	g-N/g-DQO _B	Conteúdo de nitrogênio na biomassa ativa	0,086	Henze et al., 2000
i_{NXI}	g-N/g-DQO	Conteúdo de nitrogênio no material particulado inerte (X_i)	0,06	Henze et al., 2000
f_i	-	Fração da biomassa transformada em material particulado inerte	0,08	Henze et al., 2000

Tabela 6 – Parâmetros de transferência de massa

Sigla	Unidade	Descrição	Valor	Referência
D_{NH_4}	m ² /d	Difusividade em água do NH ₄ ⁺	1,5×10 ⁻⁴	Williamson e McCarty, 1976
D_{NO_2}	m ² /d	Difusividade em água do NO ₂ ⁻	1,4×10 ⁻⁴	Williamson e McCarty, 1976
D_{NO_3}	m ² /d	Difusividade em água do NO ₃ ⁻	1,4×10 ⁻⁴	Williamson e McCarty, 1976
D_{N_2}	m ² /d	Difusividade em água do N ₂	2,2×10 ⁻⁴	Piciooreanu et al., 1997
D_s	m ² /d	Difusividade em água da DQO	1,0×10 ⁻⁴	Hao, 2004
D_{O_2}	m ² /d	Difusividade em água do O ₂	2,2×10 ⁻⁴	Piciooreanu et al., 1997

Tabela 7 – Coeficientes de correção do crescimento e decaimento celular em função da temperatura

Sigla	Unidade	Descrição	Valor	Referência
θ_{AOB}	1/K	Coeficiente de correção em função da temperatura para AOB	0,094	Hao et al., 2002a
θ_{NOB}	1/K	Coeficiente de correção em função da temperatura para NOB	0,061	Hao et al., 2002a
θ_{AnAOB}	1/K	Coeficiente de correção em função da temperatura para AnAOB (20-30°C)	0,096	Hao et al., 2002a
θ_{HB}	1/K	Coeficiente de correção em função da temperatura para HB	0,07	Koch et al., 2000
θ_x	1/K	Coeficiente de correção em função da temperatura para hidrólise	0,04	Koch et al., 2000

Tabela 8 – Matriz estequiométrica

Processo	Componente												
	S _s	S _{NH4}	S _{O2}	S _{NO2}	S _{NO3}	S _{N2}	X _S	X _N	X _I	X _{AOB}	X _{NOB}	X _{AnAOB}	X _{HB}
Crescimento das AOB	-	$-\dot{i}_{NXB} - 1/Y_{AOB}$	$-\frac{3,43 - Y_{AOB}}{Y_{AOB}}$	$1/Y_{AOB}$	-	-	-	-	-	1	-	-	-
Crescimento das NOB	-	$-\dot{i}_{NXB}$	$-\frac{1,14 - Y_{NOB}}{Y_{NOB}}$	$-1/Y_{NOB}$	$1/Y_{NOB}$	-	-	-	-	-	1	-	-
Crescimento das AnAOB	-	$-\dot{i}_{NXB} - 1/Y_{AnAOB}$	-	$-\frac{1}{1,14} - \frac{1}{Y_{AnAOB}}$	$1/1,14$	$2/Y_{AnAOB}$	-	-	-	-	-	1	-
Crescimento aeróbio das HB	$-1/Y_{HB}$	$-\dot{i}_{NXB}$	$-\frac{1 - Y_{HB}}{Y_{HB}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Crescimento das HB com NO ₂	$-1/Y_{HB}$	$-\dot{i}_{NXB}$	-	$-\frac{1 - Y_{HB}}{1,71 Y_{HB}}$	-	$\frac{1 - Y_{HB}}{1,71 Y_{HB}}$	-	-	-	-	-	-	1
Crescimento das HB com NO ₃	$-1/Y_{HB}$	$-\dot{i}_{NXB}$	-	-	$-\frac{1 - Y_{HB}}{2,86 Y_{HB}}$	$\frac{1 - Y_{HB}}{2,86 Y_{HB}}$	-	-	-	-	-	-	1
Hidrólise de matéria orgânica	1	-	-	-	-	-	-1	-	-	-	-	-	-
Hidrólise de compostos nitrogenados	-	1	-	-	-	-	-	-1	-	-	-	-	-
Decaimento das AOB	-	-	-	-	-	-	$1-f_i$	$\dot{i}_{NXB} - \dot{i}_{NXI} \cdot f_i$	f_i	-1	-	-	-
Decaimento das NOB	-	-	-	-	-	-	$1-f_i$	$\dot{i}_{NXB} - \dot{i}_{NXI} \cdot f_i$	f_i	-	-1	-	-
Decaimento das AnAOB	-	-	-	-	-	-	$1-f_i$	$\dot{i}_{NXB} - \dot{i}_{NXI} \cdot f_i$	f_i	-	-	-1	-
Decaimento das HB	-	-	-	-	-	-	$1-f_i$	$\dot{i}_{NXB} - \dot{i}_{NXI} \cdot f_i$	f_i	-	-	-	-1

Tabela 9 – Processos e taxas de reação

Processo	Taxa de reação
Crescimento das AOB	$\mu_{AOB} * X_{AOB} * \frac{S_{NH4}}{K_{NH4,AOB} + S_{NH4}} * \frac{S_{O2}}{K_{O2,AOB} + S_{O2}}$
Crescimento das NOB	$\mu_{NOB} * X_{NOB} * \frac{S_{NO2}}{K_{NO2,NOB} + S_{NO2}} * \frac{S_{O2}}{K_{O2,NOB} + S_{O2}}$
Crescimento das AnAOB	$\mu_{AnAOB} * X_{AnAOB} * \frac{S_{NH4}}{K_{NH4,AnAOB} + S_{NH4}} * \frac{S_{NO2}}{K_{NO2,AnAOB} + S_{NO2}} * \frac{K_{O2,AnAOB}}{K_{O2,AnAOB} + S_{O2}}$
Crescimento aeróbio das HB	$\mu_{HB} * X_{HB} * \frac{S_S}{K_{S,HB} + S_S} * \frac{S_{O2}}{K_{O2,HB} + S_{O2}}$
Crescimento das HB com NO ₂	$\mu_{HB} * X_{HB} * \eta_{anox} * \frac{S_S}{K_{S,HB} + S_S} * \frac{S_{NO2}}{K_{NO2,HB} + S_{NO2}}$
Crescimento das HB com NO ₃	$\mu_{HB} * X_{HB} * \eta_{anox} * \frac{S_S}{K_{S,HB} + S_S} * \frac{S_{NO3}}{K_{NO3,HB} + S_{NO3}}$
Hidrólise de matéria orgânica	$k_H * \frac{X_S}{K_X}$
Hidrólise de compostos nitrogenados	$k_H * \frac{X_N}{K_X}$
Decaimento das AOB	$b_{AOB} * X_{AOB}$
Decaimento das NOB	$b_{NOB} * X_{NOB}$
Decaimento das AnAOB	$b_{AnAOB} * X_{AnAOB}$
Decaimento das HB	$b_{HB} * X_{HB}$

4.3 Aplicação 1: Pós-tratamento de reatores UASB

Conforme apresentado no item 3.7.1, a concentração de nitrogênio amoniacal e de DQO total em efluentes secundários tratados anaerobicamente varia de 30 a 50 e de 100 a 200 mg/L, respectivamente (FORESTI et al., 2006).

Sachetto et al. (2022), analisando a sazonalidade do efluente de reatores UASB de uma ETE tratando esgotos domésticos em Campinas/SP ao longo de 1 ano, encontrou resultados dentro do espectro sugerido pela literatura na maioria das estações do ano. Os resultados médios de DQO foram: 65 mg/L (verão), 157 mg/L (outono), 138 mg/L (inverno) e 126 mg/L (primavera). Os resultados médios de nitrogênio amoniacal, por sua vez, foram: 25 mg N/L (verão), 50 mg N/L (outono), 47 mg N/L (inverno) e 36 mg N/L (primavera).

Brito (2006) analisou as características da matéria orgânica efluente de um reator UASB em escala piloto tratando esgoto doméstico. A matéria orgânica em termos de DQO total média efluente foi de 185 mg/L, com a seguinte divisão: 71 mg/L desta DQO era solúvel, enquanto 114 mg/L era particulada. O autor determinou também as frações orgânicas do efluente do reator: fração de DQO biodegradável (f_b), fração de DQO rapidamente biodegradável (f_{rb}), fração de DQO não-biodegradável solúvel (f_{us}) e fração de DQO não-biodegradável particulada (f_{up}). Os resultados obtidos foram:

- f_b : 65%
- f_{us} : 20%
- f_{up} : 15%
- f_{rb} : 0 (indetectável)

Com base nos resultados obtidos pelo autor, observa-se que 65% (120 mg/L) da DQO remanescente do reator UASB é biodegradável. Visto que a fração rapidamente biodegradável (S_s) foi inteiramente consumida no UASB, depreende-se que a parcela biodegradável remanescente é inteiramente do tipo lentamente biodegradável (X_s). Os 35% de DQO remanescente são do tipo não-biodegradável ou inerte, sendo 20% solúvel (S_i) e 15% particulada (X_i).

Em vista das características do esgoto doméstico submetido a tratamento em reatores UASB encontradas nestas referências, adotou-se as concentrações afluentes ao reator MABR na Aplicação 1 conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações afluentes na Aplicação 1

Parâmetro	Concentração (mg/L)
N-NH ₄ ⁺	40
DQO total	185
DQO rapidamente biodegradável (S _s)	0
DQO lentamente biodegradável (X _s)	120
DQO não-biodegradável solúvel (S _i)	37
DQO não-biodegradável particulada (X _i)	28

Fonte: Do Autor (2023).

Foram realizados testes preliminares para identificar faixas de vazão afluente (ou tempo de detenção hidráulica) e vazão de ar que promovem maior eficiência na remoção de nitrogênio do efluente. Após estes testes, definiu-se a realização de simulações para cinco valores de vazão afluente (2000, 3000, 4000, 5000 e 6000 m³/dia) e cinco valores de vazão de ar fornecida às membranas (1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 m³/dia). A combinação entre as variáveis vazão afluente e vazão de ar resultou em 25 cenários para simulação no AQUASIM, conforme pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11 – Cenários de simulação na Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluente ao reator (m ³ /d)	2000	1A	1F	1K	1P	1U
	3000	1B	1G	1L	1Q	1V
	4000	1C	1H	1M	1R	1W
	5000	1D	1I	1N	1S	1X
	6000	1E	1J	1O	1T	1Y

Fonte: Do Autor (2023).

A Tabela 12 relaciona as vazões líquidas aplicadas aos correspondentes TDH e taxa de aplicação de nitrogênio por área de membrana.

Tabela 12 – TDH e taxa de aplicação de nitrogênio na Aplicação 1

Vazão afluyente (m³/d)	TDH (h)	Taxa de aplicação de nitrogênio (g N/m²/d)
2000	9,0	0,36
3000	6,0	0,53
4000	4,5	0,71
5000	3,6	0,89
6000	3,0	1,07

Fonte: Do Autor (2023).

As simulações foram realizadas para 3650 dias (10 anos) para que os resultados representem a operação do reator MABR em estado estacionário, ou seja, quando o biofilme estabiliza seu crescimento (taxa de crescimento iguala-se à de desprendimento) e os fenômenos físico-químicos/biológicos encontram-se em equilíbrio, resultando em concentrações efluentes ao reator constantes. A temperatura considerada nesta aplicação foi 20°C, usualmente empregada para dimensionamento de reatores biológicos no Brasil.

É importante notar que o AQUASIM permite alterar e controlar a transferência de oxigênio através da variação da vazão de ar aplicada às membranas, mas não através da pressão de ar aplicada. Em reatores experimentais ou em escala real, a transferência de oxigênio pode ser também controlada pela variação da pressão, de modo similar à variação de vazão de ar empregada no modelo.

4.4 Aplicação 2: Tratamento de sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo

De acordo com Metcalf & Eddy (2013), a concentração de matéria orgânica em termos de DBO no sobrenadante de digestores anaeróbios costuma variar entre 500 e 5000 mg/L, com valor típico de 1000 mg/L; a concentração de SST, por sua vez, fica entre 1000 e 11500 mg/L, com valor típico de 4500 mg/L.

Nas correntes líquidas geradas no tratamento de lodo, que incluem as frações líquidas provenientes do desaguamento, a concentração efluente de nitrogênio amoniacal costuma ficar entre 500 e 1500 mg N/L, com a maioria das instalações apresentando concentrações em torno de 1000 mg N/L. A razão de concentrações

(DQO total)/(N) costuma ficar abaixo de 2, comumente se encontrando relações abaixo de 1 (LACKNER et al., 2014). A concentração de DQO solúvel costuma ser de aproximadamente 320 mg/L, em média (LACKNER et al., 2015).

Recentemente, Choi et al. (2022) analisou as correntes provenientes do desaguamento de lodo digerido anaerobicamente, encontrando concentrações de nitrogênio amoniacal que variaram de 332 a 891 mg/L.

Zhang et al. (2016), estudando o processo de desamonificação do digestato de digestores anaeróbios de lodo, encontrou concentrações médias de DQO total de 369 mg/L e de nitrogênio amoniacal de 1068 mg/L. Quando o processo de hidrólise térmica (THP) foi aplicado previamente à digestão anaeróbia, as concentrações aumentaram para 4242 mg/L e 1781 mg/L, respectivamente.

Im et al. (2016), analisando as frações orgânicas do sobrenadante de digestores anaeróbios de duas ETEs tratando esgoto doméstico, encontrou valores bastante discrepantes: em uma delas, a DBO média encontrada foi de 510 mg/L e a DQO média de 3940 mg/L; na outra planta, a DBO média encontrada foi de 3750 mg/L enquanto a DQO média de 19200 mg/L. As frações da DQO presente nos dois sobrenadantes, entretanto, foram muito semelhantes, com os seguintes percentuais médios:

- DQO rapidamente biodegradável (S_s): 7,7%
- DQO lentamente biodegradável (X_s): 6,4%
- DQO solúvel inerte (S_i): 75,2%
- DQO particulada biodegradável (X_i): 10,7%

Com base nas características das correntes líquidas geradas no tratamento de lodo encontradas na literatura, adotou-se as concentrações afluentes ao reator MABR na Aplicação 2 conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Concentrações afluentes na Aplicação 2

Parâmetro	Concentração (mg/L)
N-NH ₄ ⁺	1000
DQO total	1500
DQO rapidamente biodegradável (S _s)	116
DQO lentamente biodegradável (X _s)	96
DQO não-biodegradável solúvel (S _i)	1128
DQO não-biodegradável particulada (X _i)	161

Fonte: Do Autor (2023).

De modo análogo à Aplicação 1, após testes preliminares para identificar as faixas de vazão afluente (tempo de detenção hidráulica) e vazão de ar que promovem maior eficiência na remoção de nitrogênio do efluente, foram definidas simulações para cinco valores de vazão afluente (200, 300, 400, 500 e 600 m³/dia) e cinco valores de vazão de ar fornecida às membranas (1500, 2500, 3500, 4500 e 5500 m³/dia). A combinação entre as variáveis vazão afluente (ou tempo de detenção hidráulica) e vazão de ar resultou em 25 cenários para simulação no AQUASIM, conforme pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14 – Cenários de simulação na Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluente ao reator (m ³ /d)	200	2A	2F	2K	2P	2U
	300	2B	2G	2L	2Q	2V
	400	2C	2H	2M	2R	2W
	500	2D	2I	2N	2S	2X
	600	2E	2J	2O	2T	2Y

Fonte: Do Autor (2023).

A Tabela 15 relaciona as vazões líquidas aplicadas aos correspondentes TDH e taxa de aplicação de nitrogênio por área de membrana.

Tabela 15 – TDH e taxa de aplicação de nitrogênio na Aplicação 2

Vazão afluyente (m ³ /d)	TDH (d)	Taxa de aplicação de nitrogênio (g N/m ² /d)
200	3,75	0,89
300	2,50	1,33
400	1,88	1,78
500	1,50	2,22
600	1,25	2,67

Fonte: Do Autor (2023).

Assim como na Aplicação 1, as simulações foram realizadas para 3650 dias (10 anos) para que os resultados representem a operação do reator MABR em estado estacionário. Levando-se em conta a elevação de temperatura que geralmente ocorre em digestores mesofílicos e termofílicos, a temperatura considerada nesta aplicação foi 25°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das simulações de todos os cenários das Aplicações 1 e 2 são apresentados nos itens 5.1 e 5.2, respectivamente.

5.1 Aplicação 1: Pós-tratamento de reatores UASB

A simulação da Aplicação 1 foi realizada utilizando como parâmetros de entrada as características de corrente afluyente pós-UASB descritas na Tabela 10.

5.1.1 Concentrações efluentes

As Tabelas 16, 17 e 18 mostram as concentrações das frações nitrogenadas efluentes ao reator MABR para os 25 cenários (1A a 1Y) simulados nesta aplicação. Os quadrantes em verde escuro representam aqueles com valor mais baixo, criando contraste visual que facilite a identificação dos resultados mais favoráveis.

A Tabela 19 apresenta os resultados de remoção de Nitrogênio Total (NT), também para os 25 cenários de simulação. Especificamente nesta tabela, os resultados em verde escuro representam valores mais altos de remoção (mais favoráveis).

A Tabela 16 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal efluentes ao reator.

Tabela 16 – Concentração de N-NH₄⁺ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	12,6	3,4	2,8	2,5	2,3
	3000	26,9	9,7	5,2	4,7	4,4
	4000	32,4	19,5	8,3	6,8	6,3
	5000	34,9	24,8	15,7	9,5	8,1
	6000	36,1	27,8	20,1	14,0	10,7

Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se na Tabela 16 que houve ampla distribuição de concentrações, com oxidação de quase todo o nitrogênio amoniacal no cenário 1U (2,3 mg N/L), com vazão afluyente 2000 m³/dia e vazão de ar 3000 m³/dia, e oxidação muito baixa no cenário 1E (36,1 mg/L), com vazão afluyente 6000 m³/dia e vazão de ar 1000 m³/dia. Conforme esperado, os resultados indicam que menores vazões afluyentes (maiores TDH) e maiores vazões de ar foram benéficas para a oxidação do nitrogênio amoniacal, enquanto maiores vazões afluyentes e menores vazões de ar foram prejudiciais devido à limitação de oxigênio fornecido pelas membranas para a nitrificação da fase líquida afluyente.

A Tabela 17 apresenta as concentrações de nitrito efluyentes ao reator.

Tabela 17 – Concentração de N-NO₂⁻ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	0,1	0,5	0,4	0,5	0,5
	3000	0,0	0,1	2,2	0,3	0,2
	4000	0,0	0,1	6,4	6,6	0,9
	5000	0,0	0,0	0,1	8,1	10,7
	6000	0,0	0,0	0,1	5,8	9,2

Fonte: Do Autor (2023).

Os resultados da Tabela 17 mostram predominância de baixas concentrações efluyentes em praticamente todas as faixas de vazão afluyente e de ar, com exceção da região da tabela que combina as maiores vazões em ambas variáveis; nesta região

específica, pode-se afirmar que a quantidade de oxigênio fornecida é suficiente para promover a nitrificação, porém não suficiente para a nitratação completa – conforme observa-se na Tabela 18. Este fenômeno pode ser explicado pela maior afinidade ao oxigênio das bactérias oxidantes de amônia (AOB) em comparação com as bactérias oxidantes de nitrito (NOB) – semelhante ao que ocorre no processo SHARON, no qual se emprega um reator com relativamente baixo TDH (da ordem de 1,5 dia) com objetivo único de promover a nitrificação parcial (HELLINGA et al., 1998). Além disso, observa-se que o nitrito formado não foi completamente consumido nem pelas bactérias heterotróficas (desnitrificação heterotrófica por via curta), nem pelas bactérias anammox, possivelmente devido aos baixos TDH observados nesta região.

Na região da tabela com maiores vazões afluentes e menores vazões de ar, pode-se creditar as baixas concentrações de nitrito à baixa nitrificação que ocorre devido à limitação de oxigênio fornecido, resultando em acúmulo de nitrogênio amoniacal (como pode ser visto na Tabela 16). Já na região da tabela com menores vazões afluentes e maiores vazões de ar, pode-se explicar as baixas concentrações à eficiente nitratação que ocorre quando há abundância de oxigênio fornecido ao biofilme (ver Tabela 18).

A Tabela 18 apresenta as concentrações de nitrato efluentes ao reator.

Tabela 18 – Concentração de $N-NO_3^-$ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m^3/d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluente ao reator (m^3/d)	2000	0,0	10,2	11,8	12,3	12,8
	3000	0,0	0,0	9,4	12,9	13,6
	4000	0,0	0,0	0,0	6,1	12,7
	5000	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8
	6000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Do Autor (2023).

Na Tabela 18, observa-se que o efluente apresentou maiores concentrações de nitrato na região da tabela com maiores vazões de ar e menores vazões afluentes, devido à abundância de oxigênio fornecido ao biofilme pelas membranas. É interessante notar que as concentrações de nitrato nos cenários 1P e 1U (12,3 e 12,8 mg/L, respectivamente) foram menores que as concentrações nos cenários 1Q e 1V (12,9 e 13,6 mg/L, respectivamente), com maior vazão afluente, o que ocorre

possivelmente devido ao maior consumo de nitrato pelas bactérias heterotróficas (desnitrificação heterotrófica), como pode ser visto na Tabela 19.

A Tabela 19 apresenta a remoção de Nitrogênio Total no reator.

Tabela 19 – Remoção de Nitrogênio Total (NT) no reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	68%	65%	63%	62%	61%
	3000	33%	75%	58%	55%	54%
	4000	19%	51%	63%	51%	50%
	5000	13%	38%	61%	56%	46%
	6000	10%	30%	50%	50%	50%

Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se na Tabela 19 que as maiores taxas de remoção de nitrogênio total (NT) deram-se na região da tabela com menores vazões afluentes e menores vazões de ar. Observa-se que, para uma dada vazão afluyente, há uma vazão de ar ótima que permite que a nitrificação e a desnitrificação ocorram no biofilme, maximizando a remoção de NT.

Para uma dada vazão de ar, embora se observe melhores resultados sobretudo nas simulações com menores vazões afluentes, há casos em que vazões afluentes ligeiramente maiores resultaram em maior remoção de NT (p. ex. cenário 1G, com vazão líquida 3000 m³/dia e vazão de ar 1500 m³/dia, e cenário 1M, com vazão líquida 4000 m³/dia e vazão de ar 2000 m³/dia). Isto ocorre pois, embora a maior vazão afluyente em relação à disponibilidade de oxigênio possa prejudicar a nitrificação do efluente (como pode-se ver na Tabela 16), as bactérias heterotróficas contariam com maior disponibilidade de matéria orgânica, porém com disponibilidade de oxigênio inalterada – levando a maior crescimento heterotrófico (abundância de matéria orgânica), mas utilizando nitrito e nitrato como receptores finais de elétrons (em detrimento do oxigênio).

As simulações mostraram que o cenário que apresenta melhor remoção de NT (75%) foi o Cenário 1G, com vazão de ar aplicada de 1500 m³/dia e vazão líquida afluyente de 3000 m³/dia – o equivalente a um tempo de detenção hidráulico de 6 horas e uma taxa de aplicação de nitrogênio 0,53 g N/m²/dia. É possível observar que

mesmo maiores vazões líquidas afluentes permitem razoáveis taxas de remoção de NT: os cenários 1O, 1T e 1Y, todos com vazão líquida afluyente de 6000 m³/dia – o equivalente a um tempo de detenção hidráulico de 3 horas e taxa de aplicação de 1,07 g N/m²/dia – mostram que é possível atingir remoção de NT da ordem de 50% com TDHs bastante reduzidos.

Não há registro de estudos experimentais utilizando o MABR no pós-tratamento de reatores UASB, com a maior parte dos estudos avaliando-o para tratamento de efluentes sintéticos (WAGNER et al., 2022). Para efeito de comparação, Bunse et al. (2020), aplicando o MABR para tratamento de esgoto doméstico bruto (sem remoção prévia de matéria orgânica), obteve resultados ligeiramente piores: 40% de remoção de NT operando um reator com taxa de aplicação superficial de N de 2,0 g N/m²/dia e TDH médio de 15,8 h. Por outro lado, Augusto et al. (2018), operando um MABR em escala de bancada para um efluente sintético com concentração de nitrogênio amoniacal 50 mg N/L e sem carbono orgânico, obteve remoção média NT de 78% para um TDH de 24h (taxa de aplicação de nitrogênio por área de membrana não reportada). A obtenção de resultados melhores que os reportados na literatura é esperada, visto que trata-se do cenário otimizado para remoção de NT após a avaliação de diversos cenários operacionais.

Nota-se que a vazão de ar ótima é cerca de 2 a 3 vezes menor que a vazão líquida aplicada ao reator MABR. No cenário em que se observa a maior remoção de NT, com vazão de ar 1500 m³/dia e vazão afluyente 3000 m³/dia, a relação entre a massa de oxigênio e a massa de nitrogênio aplicada é de 3,75 g O₂/g N – consideravelmente maior que a razão ótima de 1,75 g O₂/g N para o processo de nitrificação parcial/anammox reportada por Terada et al. (2007). Isto ocorre devido à interferência da matéria orgânica afluyente ao MABR, bastante significativa em relação à concentração de nitrogênio aplicada (relação DQO/N aplicada de valor 4,6), o que promove o crescimento das bactérias heterotróficas consumindo grande parte do oxigênio fornecido.

As tabelas 20 a 23 mostram as concentrações das frações de DQO efluentes ao reator MABR para os 25 cenários (1A a 1Y) simulados nesta aplicação. Os quadrantes em verde escuro representam aqueles com valor mais baixo, criando contraste visual que facilite a identificação dos resultados mais favoráveis.

A Tabela 20 mostra as concentrações de DQO rapidamente biodegradável efluentes ao reator.

Tabela 20 – Concentração de DQO rapidamente biodegradável (S_s) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m^3/d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m^3/d)	2000	14,0	3,4	3,5	3,3	3,2
	3000	18,5	13,7	3,7	4,3	4,4
	4000	20,8	17,9	6,6	4,1	4,3
	5000	22,0	19,6	14,7	7,0	4,5
	6000	22,5	20,4	16,8	7,4	7,3

Fonte: Do Autor (2023).

Os resultados da Tabela 20 mostram que, embora a DQO afluyente ao reator MABR seja inteiramente do tipo lentamente biodegradável (X_s), houve aparecimento de DQO rapidamente biodegradável (S_s) no efluente, devido à hidrólise da DQO lentamente biodegradável proveniente do reator UASB.

Verifica-se que, em geral, para uma dada vazão afluyente, maiores vazões de ar resultaram em menores concentrações de S_s , possivelmente devido ao maior crescimento da população de bactérias heterotróficas com a abundância de oxigênio fornecido ao biofilme, sendo este o grupo de bactérias responsável pelo consumo da S_s .

Para uma dada vazão de ar, menores vazões afluyentes (maiores TDH) resultaram em menores concentrações de S_s , em decorrência do maior tempo para consumo desta fração da matéria orgânica pelas bactérias heterotróficas do biofilme. Em virtude destes fenômenos, embora a hidrólise no MABR promova a geração desta fração rapidamente biodegradável, ela é praticamente inteiramente consumida quando há alta vazão de ar e baixa vazão afluyente (alto TDH).

A Tabela 21 mostra as concentrações de DQO lentamente biodegradável efluyentes ao reator.

Tabela 21 – Concentração de DQO lentamente biodegradável (X_s) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	33,1	34,2	34,2	34,2	34,2
	3000	43,6	43,7	44,9	44,7	44,7
	4000	51,9	51,9	52,8	53,1	53,0
	5000	58,5	58,5	58,6	59,4	59,6
	6000	64,0	64,0	64,0	64,8	64,8

Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se que houve hidrólise da DQO lentamente biodegradável (X_s) afluyente ao reator MABR, gerando DQO rapidamente biodegradável (S_s).

Os resultados da Tabela 21 mostraram que, para uma dada vazão afluyente (TDH), a vazão de ar praticamente não influencia na redução da concentração de DQO lentamente biodegradável (X_s) – resultado explicado pela não-interferência das concentrações de oxigênio dissolvido na ocorrência do fenômeno de hidrólise.

Por outro lado, observa-se que menores vazões afluyentes (maiores TDH) resultaram sempre em menores concentrações de X_s , em decorrência do maior tempo para hidrólise desta fração de DQO pelas substâncias extracelulares presentes no biofilme.

A Tabela 22 mostra as concentrações de DQO inerte solúvel efluyentes ao reator.

Tabela 22 – Concentração de DQO inerte solúvel (S_i) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
	3000	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
	4000	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
	5000	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
	6000	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0

Fonte: Do Autor (2023).

Em linha com os modelos matemáticos modernos de tratamento biológico de efluentes, o modelo implementado considera que não há geração ou consumo de DQO inerte solúvel (S_i) no reator MABR. A concentração de S_i efluente é, portanto, idêntica em todos os cenários e igual à S_i afluyente ao MABR, como pode ser visto na Tabela 22.

A Tabela 23 mostra as concentrações de DQO inerte particulada efluentes ao reator.

Tabela 23 – Concentração de DQO inerte particulada (X_i) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 1

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1000	1500	2000	2500	3000
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	2000	39,0	36,4	36,6	36,5	36,5
	3000	36,5	37,6	34,3	34,9	35,1
	4000	34,8	35,6	33,8	33,2	33,4
	5000	33,7	34,3	35,2	33,1	32,5
	6000	32,8	33,4	34,1	32,4	32,5

Fonte: Do Autor (2023).

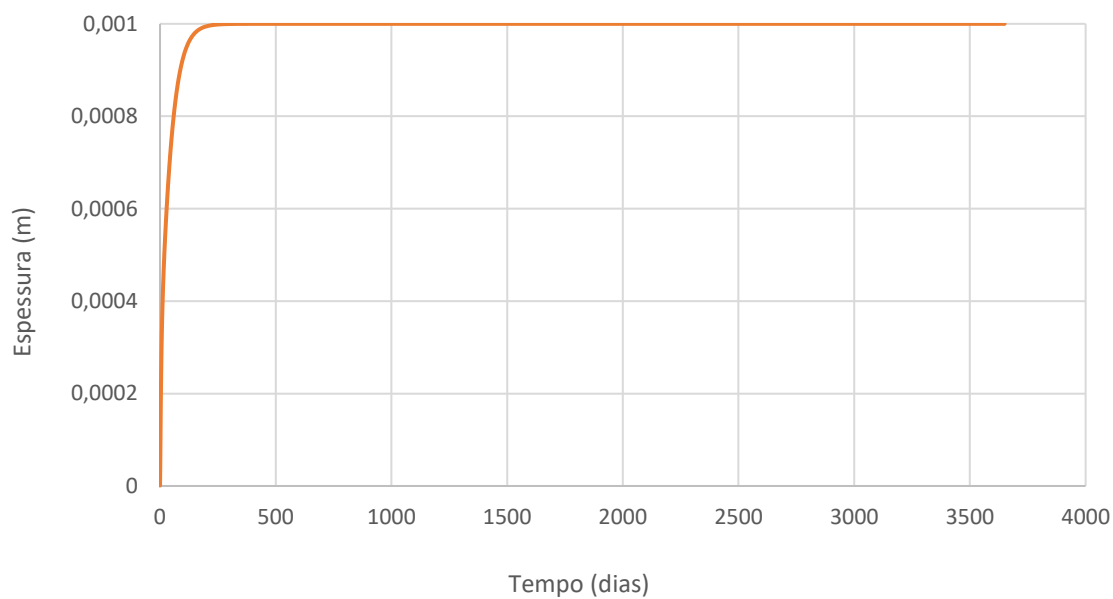
Diferentemente da fração solúvel, há geração de DQO inerte particulada (X_i) no reator MABR devido ao decaimento (morte e decomposição) de todos os grupos de microrganismos presentes no biofilme. Observa-se na Tabela 23 que a concentração efluente desta fração inerte é ligeiramente maior em vazões afluyentes reduzidas, devido ao efeito de (baixa) diluição desta fração inerte no efluente.

5.1.2 Estudo do melhor cenário

Como pode ser visto na Tabela 19, o cenário 1G foi aquele que proporcionou a melhor remoção de NT no efluente final (75%). Para discussão dos fenômenos que ocorrem no reator, apresenta-se a seguir a caracterização do biofilme e do efluente final obtidos na simulação deste cenário.

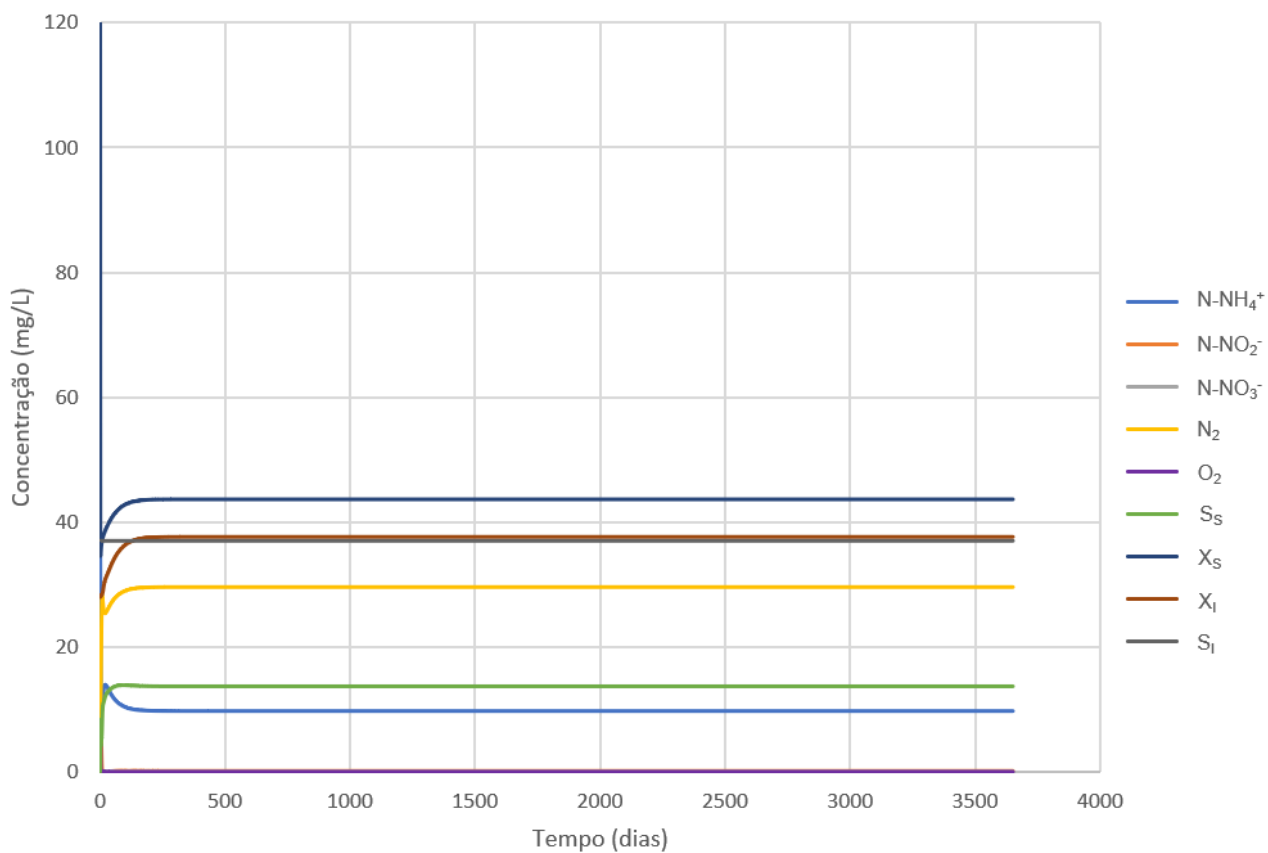
A Figura 11 mostra a curva de crescimento do biofilme e a Figura 12 apresenta as concentrações dos componentes dissolvidos e particulados na fase líquida, ao longo do tempo de operação simulado (3650 dias).

Figura 11 – Curva de crescimento do biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)



Fonte: Do Autor (2023).

Figura 12 – Concentrações na fase líquida - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)



Fonte: Do Autor (2023).

A curva de crescimento do biofilme (Figura 11) mostra que, após cerca de 200 dias de operação, o biofilme atinge sua espessura máxima (0,001 m). Conforme esperado, as concentrações na fase líquida (Figura 12) mostram-se estáveis após este dia, indicando que o reator está trabalhando em estado estacionário.

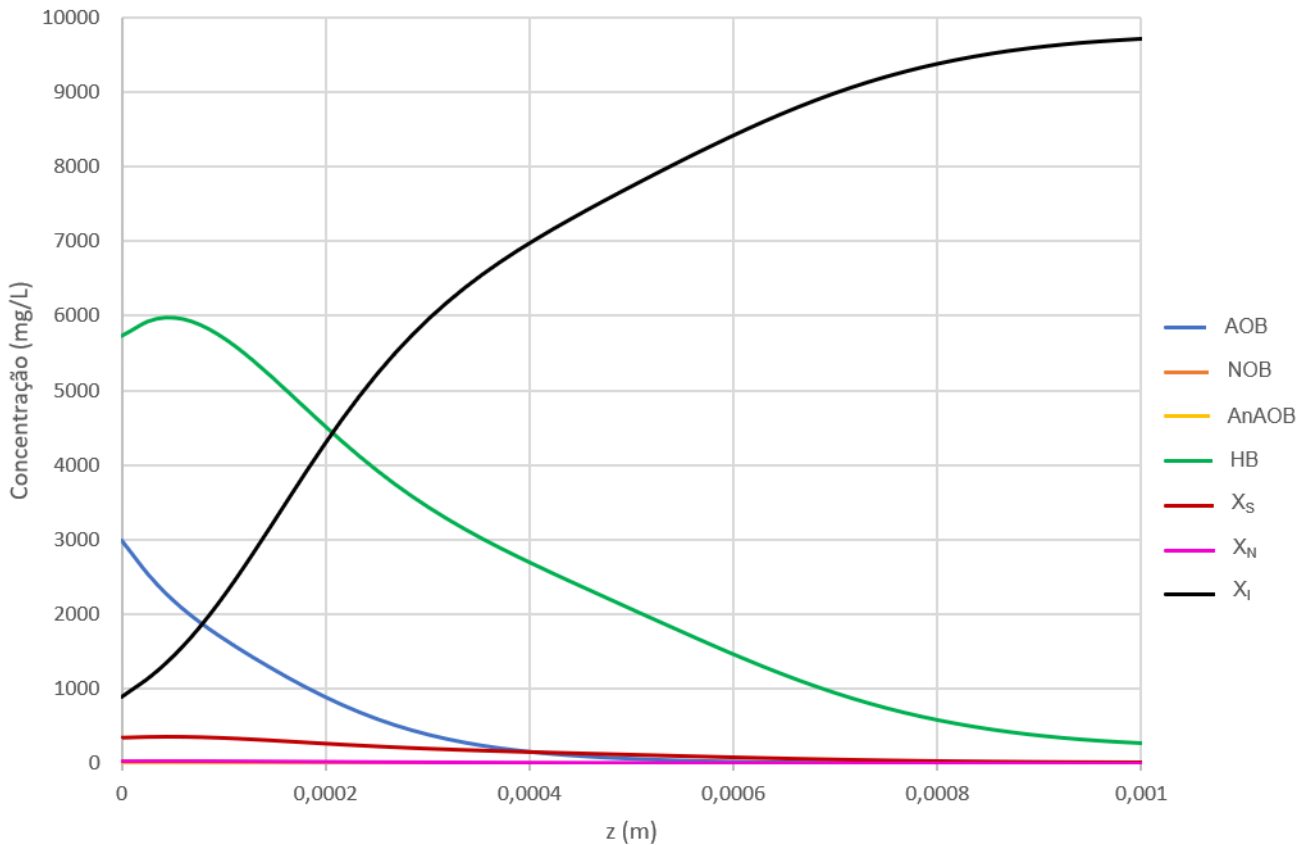
Analisando-se a composição dos compostos nitrogenados no efluente, observa-se que a concentração de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) na fase líquida caiu de 40,0 mg N/L para 9,7 mg N/L, com uma fração ínfima sendo oxidada e mantendo-se como nitrito (NO_2^-), com concentração 0,1 mg N/L; nota-se que o nitrogênio foi oxidado a nitrogênio gasoso (N_2), com a desnitrificação gerando 29,6 mg N/L de nitrogênio nesta forma. Não foi encontrado nitrato (NO_3^-), sub-produto do processo de desamonificação, na fase líquida, o que leva a levantar duas hipóteses: i) que a remoção de nitrogênio que ocorre é do tipo heterotrófica (utilizando o nitrito como receptor final de elétrons); ou ii) que ocorre desamonificação, porém o nitrato gerado é imediatamente consumido no biofilme pelas bactérias heterotróficas. Também não se observa oxigênio dissolvido (O_2) na fase líquida, sugerindo que a nitrificação ocorre inteiramente no biofilme (sem ocorrência no líquido).

Em relação à matéria orgânica, a concentração de DQO do tipo lentamente biodegradável (X_s) foi reduzida de 120,0 mg/L para 43,6 mg/L; devido ao fenômeno de hidrólise desta fração da matéria orgânica, houve aparecimento de uma fração rapidamente biodegradável (S_s), inexistente no afluente, com concentração 13,7 mg/L. A DQO particulada inerte (X_i) aumentou de 28,0 mg/L para 37,6 mg/L, em razão do decaimento dos microrganismos heterotróficos e autotróficos – parte da massa morta torna-se inerte (X_i), enquanto outra parte torna-se biodegradável novamente (na forma de X_s e X_N). Por outro lado, não houve aumento da DQO solúvel inerte (S_i), mantida em 37,0 mg/L.

Nas figuras 13 e 14 são apresentados o perfil de concentrações particuladas e o perfil de concentrações dissolvidas no biofilme, respectivamente. Os perfis de concentrações particuladas e dissolvidas mostram a composição do biofilme no 3600º dia de operação, representando o biofilme após a fase inicial de crescimento e estabilização. O eixo das abcissas (z) em ambas as figuras representa o biofilme

conforme sua distância à membrana, sendo que o valor mínimo (zero) representa a interface do biofilme com a membrana e o valor máximo (0,001 m) representa a interface biofilme-líquido.

Figura 13 – Perfil de concentrações particuladas no biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)



Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se que, após 3600 dias de operação, a região externa do biofilme foi tomada pelo material particulado inerte gerado pelo decaimento de microrganismos autotróficos e heterotróficos. Dentre os microrganismos autotróficos, apenas encontra-se bactérias oxidantes de amônia (AOB) na região próxima à membrana, devido à maior afinidade destas ao oxigênio, em comparação com os demais microrganismos autotróficos. Não é possível detectar a presença de bactérias oxidantes de nitrito (NOB) ou do tipo anammox (AnAOB), confirmando a tese de que a remoção de nitrogênio que ocorre é do tipo heterotrófica.

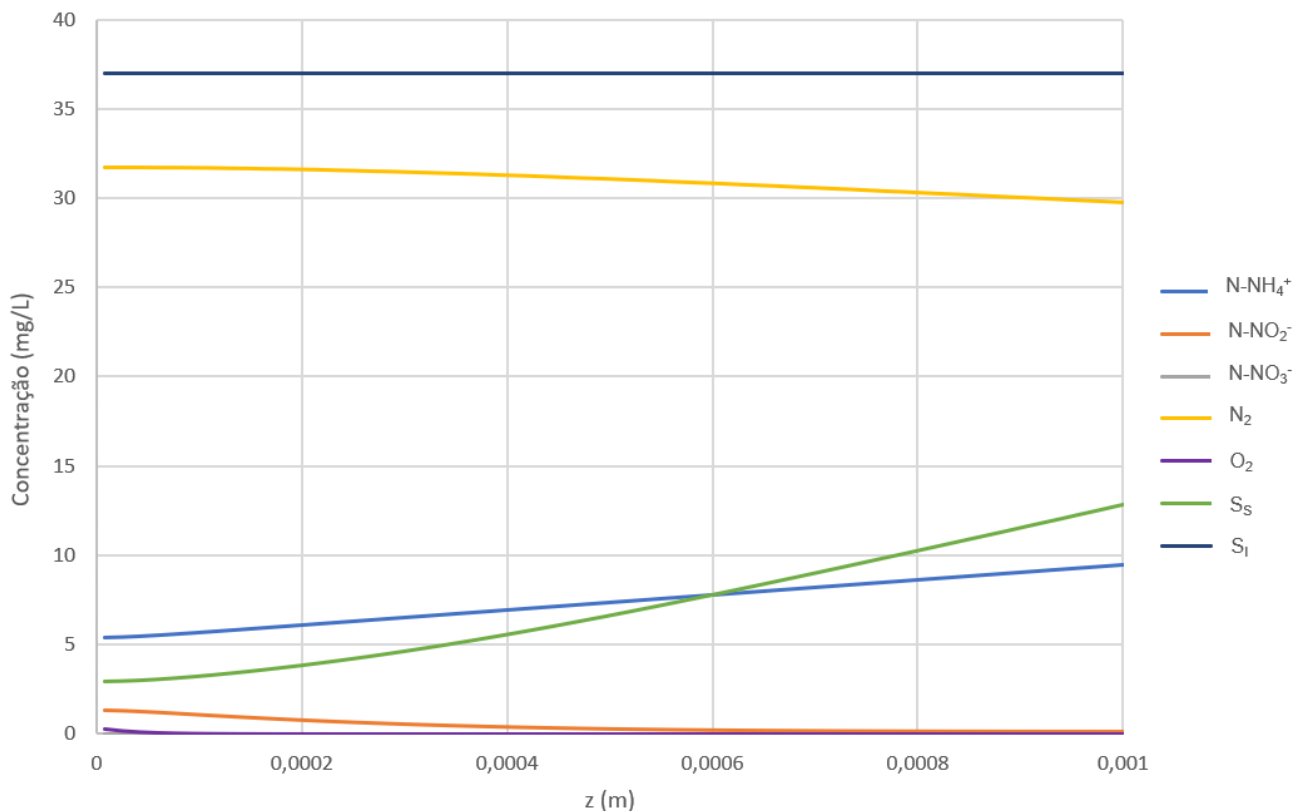
A inexistência de bactérias anammox no biofilme pode ser explicada pelo favorecimento do crescimento das bactérias heterotróficas em detrimento daquelas.

Isto ocorre em decorrência da elevada relação DQO/N do afluente vindo de reatores UASB, cuja relação resulta no valor 4,6. Diversos autores reportam que efluentes com relação DQO/N acima de 2,0 são prejudiciais à população de bactérias anammox (CHAMCHOI et al., 2008; ZHANG et al., 2015).

As bactérias heterotróficas (HB) seguem o mesmo padrão, sendo encontradas na porção interna do biofilme, com pico de concentração próximo à membrana (5984 g DQO/m³), aproveitando-se da maior disponibilidade de oxigênio nesta região.

A DQO lentamente biodegradável (X_s) também é encontrada na região interna do biofilme, observando-se concentração máxima (363,0 g DQO/m³) na extremidade próxima ao contato com a membrana. O nitrogênio orgânico particulado (X_N) segue o mesmo padrão, sendo encontrado em maior quantidade na extremidade interna do biofilme, porém sempre em concentrações desprezíveis (< 40,0 g DQO/m³). A predominância destas frações particuladas orgânica (X_s) e nitrogenada (X_N) na região interna do biofilme e coincidentemente na mesma região em que há pico de concentrações de microrganismos ativos (AOB e HB) sugere que os componentes X_s e X_N são gerados pelo decaimento das AOB e HB, ao invés de adentrar a matriz de biofilme por difusão da fase líquida para o biofilme.

Figura 14 – Perfil de concentrações dissolvidas no biofilme - Cenário 1G (Remoção NT = 75%)



Fonte: Do Autor (2023).

Conforme pode ser observado na Figura 14, a DQO rapidamente biodegradável (S_s) é encontrada na extremidade externa com concentração (12,8 mg/L) próxima à existente na fase líquida, difundindo no biofilme até a extremidade em contato com a membrana – onde apresenta concentração de 2,9 mg/L. A prevalência da S_s na região externa do biofilme indica que a hidrólise da X_s proveniente do afluente ocorre majoritariamente nesta região.

Conforme visto na Figura 13, as bactérias heterotróficas (HB) acumulam-se na extremidade interna do biofilme, aproveitando-se dos substratos encontrados nesta região: oxigênio, nitrito e DQO rapidamente degradável (S_s) presente nesta região (embora em baixas concentrações). Pode-se afirmar que o oxigênio – e o nitrito, na escassez dele – são os substratos limitantes para o crescimento das HB, já que a S_s é encontrada em toda a extensão do perfil de biofilme. A DQO solúvel inerte (S_i) manteve-se em 37,0 mg/L no biofilme.

O nitrogênio amoniacal apresenta comportamento semelhante: apresenta concentração (9,5 mg N/L) próxima à existente na fase líquida em sua extremidade externa, diminuindo no biofilme até a extremidade em contato com a membrana – onde apresenta concentração de 5,4 mg N/L. A menor concentração na região próxima ao biofilme se deve ao consumo deste componente nitrogenado pelas AOB que se concentram na região próxima à membrana.

As concentrações de oxigênio dissolvido são baixas em todo o biofilme, com concentração relevante (0,3 mg/L) apenas na extremidade em contato com a membrana, reduzindo rapidamente para zero conforme se aproxima da região em contato com a fase líquida; isto mostra que a remoção de nitrogênio máxima (cenário 1G) ocorre quando há limitação de oxigênio no biofilme, sendo o oxigênio rapidamente consumido pelas AOB e HB ainda na região interna do biofilme.

As concentrações de nitrito no biofilme apresentam comportamento semelhante: há maior concentração na extremidade em contato com a membrana (1,3 mg N/L), onde também há concentração das AOB, diminuindo a concentração ao longo do biofilme (chegando a 0,1 mg N/L na extremidade externa). O mesmo ocorre com as concentrações de nitrogênio gasoso, com concentração ligeiramente maior (31,7 mg N/L) na extremidade interna do biofilme que na extremidade externa (29,8 mg N/L). Não foi encontrado nitrato (sub-produto do processo de desamonificação) no biofilme, o que corrobora a tese de não-ocorrência do processo de desamonificação.

A maior concentração de nitrogênio gasoso na extremidade interna do biofilme sugere que a desnitrificação ocorre com maior intensidade nesta região do biofilme. Como não foram encontradas bactérias anammox (AnAOB) nesta região, mas foram encontradas bactérias heterotróficas (HB), conclui-se que a desnitrificação que ocorre é do tipo heterotrófica. Além disso, tendo-se em vista a inexistência de nitrato no biofilme (conforme esperado, visto que não se detectou NOB nem AnAOB no biofilme), depreende-se que as HB utilizam o nitrito como receptor final de elétrons.

5.2 Aplicação 2: Tratamento de sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo

A simulação da Aplicação 2 foi realizada utilizando como parâmetros de entrada as características da corrente afluyente descritas na Tabela 13.

5.2.1 Concentrações efluentes

De modo análogo ao realizado para a Aplicação 1, as Tabelas 24, 25 e 26 mostram as concentrações das frações nitrogenadas efluentes ao reator MABR para os 25 cenários (1A a 1Y) simulados nesta aplicação. Os quadrantes em verde escuro representam aqueles com valor mais baixo, criando contraste visual que facilite a identificação dos resultados mais favoráveis.

A Tabela 27 apresenta os resultados de remoção de Nitrogênio Total (NT), também para os 25 cenários de simulação. Especificamente nesta tabela, os resultados em verde escuro representam valores mais altos de remoção (mais favoráveis).

A Tabela 24 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal efluentes ao reator.

Tabela 24 – Concentração de N-NH₄⁺ (mg/L) efluyente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	128,1	247,1	23,7	10,6	10,5
	300	446,5	99,0	346,0	214,4	99,9
	400	603,6	332,7	115,6	410,6	324,4
	500	698,0	578,5	312,8	149,0	459,3
	600	761,3	703,0	437,9	310,9	190,2

Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se na Tabela 24 que houve ampla distribuição de concentrações, com oxidação de quase todo o nitrogênio amoniacal no cenário 2U (10,5 mg N/L) e oxidação muito baixa no cenário 2E (761,3 mg/L). Assim como ocorre na aplicação 1, os resultados indicam que menores vazões afluentes (maiores TDH) e maiores vazões

de ar foram benéficas para a oxidação do nitrogênio amoniacal, enquanto maiores vazões afluentes e menores vazões de ar foram prejudiciais devido à limitação de oxigênio fornecido pelas membranas para a nitrificação da fase líquida afluente.

A Tabela 25 apresenta as concentrações de nitrito efluentes ao reator.

Tabela 25 – Concentração de N-NO₂⁻ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluente ao reator (m ³ /d)	200	0,0	612,3	821,5	493,9	44,1
	300	0,2	0,0	520,9	642,6	748,6
	400	0,6	0,5	0,0	462,4	542,2
	500	1,1	94,0	0,0	0,0	419,0
	600	1,7	113,6	0,0	0,0	0,0

Fonte: Do Autor (2023).

Em relação ao nitrito, observa-se na Tabela 25 predominância de baixas concentrações efluentes sobretudo na metade da tabela que combina as maiores vazões afluentes e menores vazões de ar; nesta metade, observa-se que a quantidade de oxigênio fornecida é limitante e consegue promover uma nitrificação de apenas parte do afluente, como pode ser visto na grande quantidade de nitrogênio amoniacal remanescente (Tabela 24). Entretanto, observa-se que praticamente toda a fração do nitrogênio amoniacal que chegou a ser oxidada foi removida do sistema (oxidada a N₂), como pode ser visto na Tabela 27; exceção ocorre nos cenários 2I e 2J, nos quais observa-se acúmulo de nitrito – possivelmente devido à introdução de uma quantidade de oxigênio suficiente para promover a nitrificação, porém que começa a alterar o tipo de desnitrificação preponderante (autotrófica em baixas vazões de ar e heterotrófica em maiores vazões de ar).

Na metade da tabela com menores vazões afluentes e maiores vazões de ar, observa-se que há eficiente nitrificação proporcionada pela abundância de oxigênio fornecido ao biofilme (Tabela 25). Na maioria dos cenários nesta região, a quantidade de oxigênio fornecida é suficiente para propiciar a nitrificação, mas não para promover a nitratação; isto ocorre devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal, que favorece as AOB (especialmente na forma de amônia livre), bem como a

disponibilidade de oxigênio suficiente para as AOB, mas ainda limitante ao crescimento das NOB (VAN HULLE et al., 2010). A situação se altera apenas no cenário 2U (44,1 mg/L), no qual a alta vazão de ar e baixa vazão afluente (i.e. alta disponibilidade de oxigênio) favorece as NOB e a produção de nitrato (ver Tabela 26) (HANAKI et al., 1990; PHILIPS et al., 2002).

A Tabela 26 apresenta as concentrações de nitrato efluentes ao reator.

Tabela 26 – Concentração de N-NO₃⁻ (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluente ao reator (m ³ /d)	200	5,4	0,0	0,0	370,4	814,2
	300	0,4	4,7	0,0	0,0	0,0
	400	0,2	3,1	2,9	0,0	0,0
	500	0,1	0,2	0,6	1,8	0,0
	600	0,1	0,0	0,4	0,5	1,0

Fonte: Do Autor (2023).

Na Tabela 26 observa-se que o efluente apresentou concentrações remanescentes de nitrato apenas na região da tabela com maiores vazões de ar e com a menor das vazões afluentes (destacadamente, cenários 2P e 2U), em decorrência da grande quantidade de oxigênio fornecido pelas membranas ao biofilme que propicia a nitrificação completa. Nesta região da tabela, os processos de desnitrificação não foram eficazes: pode-se levantar a hipótese de que as bactérias anammox foram inibidas em decorrência da grande quantidade de oxigênio fornecida pelas membranas ao biofilme; as bactérias heterotróficas, por sua vez, possivelmente não foram capazes de utilizar todo o nitrato existente como receptor final de elétrons devido à abundância e preferência pelo oxigênio fornecido.

A Tabela 27 mostra a remoção de Nitrogênio Total obtida no reator.

Tabela 27 – Remoção de Nitrogênio Total (NT) no reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	87%	14%	15%	13%	13%
	300	55%	90%	13%	14%	15%
	400	40%	66%	88%	13%	13%
	500	30%	33%	69%	85%	12%
	600	24%	18%	56%	69%	81%

Fonte: Do Autor (2023).

Conforme observa-se na tabela, as maiores taxas de remoção de nitrogênio total (NT) deram-se na região intermediária da tabela, aquelas que concentram certa proporcionalidade entre as vazões afluentes e de ar (Tabela 27). Observa-se que, para uma dada vazão afluyente, há uma vazão de ar ótima que permite que a nitrificação e a desnitrificação/anammox ocorram no biofilme, maximizando a remoção de NT.

Além disso, observa-se um equilíbrio muito tênue na vazão de ar ótima fornecida: para todas as faixas de vazão afluyente, um incremento da vazão de ar ótima gera uma queda abrupta da remoção de nitrogênio obtida para o reator. Uma possível explicação para este fenômeno consiste na inibição simultânea dos processos de remoção de nitrogênio conforme a vazão de ar aumenta. Isto pode ser explicado pela inibição das bactérias anammox causada pela maior quantidade de oxigênio fornecido (maior vazão de ar), ao passo que as bactérias heterotróficas, por sua vez, deixam de utilizar o nitrito e o nitrato como receptores finais de elétrons, devido à abundância e preferência pelo oxigênio fornecido.

As simulações mostraram que o cenário que apresenta melhor remoção de NT (90%) foi o Cenário 2G, com vazão de ar aplicada de 2500 m³/dia e vazão líquida afluyente de 300 m³/dia – o equivalente a um tempo de detenção hidráulico de 2,5 dias e uma taxa de aplicação de nitrogênio de 1,33 g N/m²/d. Apesar do relativamente alto TDH empregado no melhor cenário (2G), é possível observar que mesmo maiores vazões líquidas afluyentes permitem altas taxas de remoção de NT. O cenário 2Y, com vazão de ar aplicada de 5500 m³/dia e vazão líquida afluyente de 600 m³/dia – o equivalente a um tempo de detenção hidráulico de 1,25 dia e uma taxa de aplicação

de 2,67 g N/m²/d – mostra que é possível atingir alta remoção de NT (81%) mesmo com TDHs reduzidos.

Comparativamente, Stamatopoulou (2019) obteve remoção de NT inferior operando um reator piloto alimentado com efluente sintético simulando uma corrente *sidestream*, porém empregando baixo TDH e alta taxa de aplicação de nitrogênio. O reator foi alimentado com concentração de nitrogênio amoniacal 373 mg N/L e 95 mg/L de DQO solúvel, com uma taxa de aplicação de 10,5 g N/m²/d e TDH de apenas 12 h. O MABR foi capaz de atingir remoção de nitrogênio de 5,2 g N/m²/d (49% de remoção de NT). Por outro lado, Pellicer-Nàcher et al. (2010), obteve alta remoção de nitrogênio operando um reator alimentado com efluente sintético com concentração de nitrogênio amoniacal afluente de 530 a 780 mg N/L e taxas de aplicação de nitrogênio de até 8,0 g N/m²/dia. Em seu estágio final, o reator apresentou remoção de NT de 5,53 g N/m²/dia, o equivalente a 72% de remoção.

Nesta aplicação, nota-se que a vazão de ar ótima é cerca de 7 a 10 vezes a vazão líquida aplicada ao MABR. No cenário em que se observa a maior remoção de NT, com vazão de ar 2500 m³/dia e vazão afluente 300 m³/dia, a relação entre a massa de oxigênio e a massa de nitrogênio aplicada é de 2,50 g O₂/g N – ligeiramente maior que a razão ótima de 1,75 g O₂/g N para o processo de nitrificação parcial/anammox reportada por Terada et al. (2007). Isto ocorre devido à interferência da matéria orgânica afluente ao MABR que, ainda que em menor concentração relativa (relação DQO/N aplicada de valor 1,5) que na Aplicação 1, leva ao crescimento das bactérias heterotróficas consumindo parte do oxigênio fornecido.

As tabelas 28 a 31 mostram as concentrações das frações de DQO efluentes ao reator MABR para os 25 cenários (2A a 2Y) simulados nesta aplicação. Os quadrantes em verde escuro representam aqueles com valor mais baixo, criando contraste visual que facilite a identificação dos resultados mais favoráveis.

A Tabela 28 apresenta as concentrações de DQO rapidamente biodegradável efluentes ao reator.

Tabela 28 – Concentração de DQO rapidamente biodegradável (S_s) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	2,6	3,5	3,5	1,7	1,7
	300	3,2	3,4	3,7	3,7	3,7
	400	3,4	2,5	4,6	3,9	3,9
	500	3,7	3,0	4,7	5,2	4,1
	600	4,0	3,8	4,3	5,6	5,8

Fonte: Do Autor (2023).

Os resultados da Tabela 28 mostram que, em todos os cenários analisados, a DQO rapidamente biodegradável (S_s) proveniente do sobrenadante de digestores anaeróbios (116 mg/L) foi praticamente inteiramente consumida no reator MABR. Assim como ocorre na Aplicação 1, para uma dada vazão de ar, menores vazões afluentes (maiores TDH) resultaram em menores concentrações de S_s , em decorrência do maior tempo para consumo desta fração da matéria orgânica pelas bactérias heterotróficas do biofilme.

A Tabela 29 apresenta as concentrações de DQO lentamente biodegradável efluentes ao reator.

Tabela 29 – Concentração de DQO lentamente biodegradável (X_s) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	3,0	4,3	4,3	5,1	5,2
	300	4,8	4,5	6,0	6,0	6,0
	400	7,1	7,7	6,4	7,6	7,7
	500	8,9	9,7	7,3	8,1	9,2
	600	10,5	10,8	9,3	8,6	9,3

Fonte: Do Autor (2023).

Os resultados da Tabela 29 mostram resultados e fenômenos semelhantes aos observados na Aplicação 1. Observa-se que houve hidrólise da DQO lentamente biodegradável (X_s) afluyente ao reator MABR, gerando DQO rapidamente

biodegradável (S_s), que por sua vez foi praticamente totalmente consumida pelas bactérias heterotróficas.

Nota-se que, para uma dada vazão afluyente (TDH), a vazão de ar pouco influencia na redução da concentração de DQO lentamente biodegradável (X_s) (resultado explicado pela não-interferência das concentrações de oxigênio dissolvido na taxa de hidrólise). Por outro lado, observa-se que menores vazões afluyentes (maiores TDH) resultaram sempre em menores concentrações de X_s , em decorrência do maior tempo para hidrólise desta fração de DQO pelas substâncias extracelulares presentes no biofilme.

A Tabela 30 apresenta as concentrações de DQO inerte solúvel efluyentes ao reator.

Tabela 30 – Concentração de DQO inerte solúvel (S_i) (mg/L) efluyente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0
	300	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0
	400	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0
	500	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0
	600	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0	1.128,0

Fonte: Do Autor (2023).

Em linha com os modelos matemáticos modernos de tratamento biológico de efluyentes, o modelo implementado considera que não há geração ou consumo de DQO inerte solúvel (S_i) no reator MABR. A concentração de S_i efluyente é, portanto, idêntica em todos os cenários e igual à S_i afluyente ao MABR (proveniente do sobrenadante de digestores anaeróbios), como se observa na Tabela 30.

A Tabela 31 apresenta as concentrações de DQO inerte particulada efluyentes ao reator.

Tabela 31 – Concentração de DQO inerte particulada (X_i) (mg/L) efluente ao reator MABR – Aplicação 2

		Vazão de ar (m ³ /d)				
		1500	2500	3500	4500	5500
Vazão afluyente ao reator (m ³ /d)	200	205,6	208,6	215,4	216,8	220,6
	300	198,3	206,0	204,1	208,2	211,7
	400	192,3	194,7	203,8	200,9	203,6
	500	188,7	189,6	201,0	201,6	198,3
	600	186,3	187,9	195,7	200,5	200,6

Fonte: Do Autor (2023).

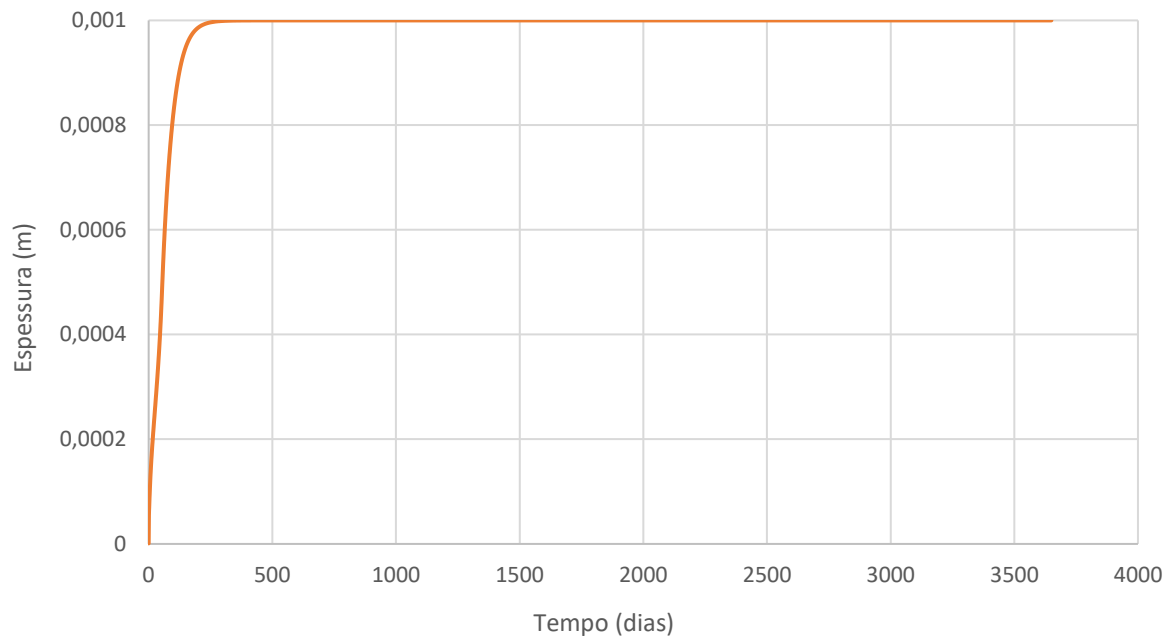
Observa-se na Tabela 31 que há geração de DQO inerte particulada (X_i) no reator MABR devido ao decaimento (morte e decomposição) de todos os grupos de microrganismos presentes no biofilme. Assim como na Aplicação 1, observa-se que a concentração efluente desta fração inerte é ligeiramente maior em vazões afluentes reduzidas, devido ao efeito de (baixa) diluição desta fração inerte no efluente.

5.2.2 Estudo do melhor cenário

Como pode ser visto na Tabela 27, o cenário 2G foi aquele que proporcionou a melhor remoção de NT no efluente final (90%). Para discussão dos fenômenos que ocorrem no reator, apresenta-se a seguir a caracterização do biofilme e do efluente final obtidos na simulação deste cenário.

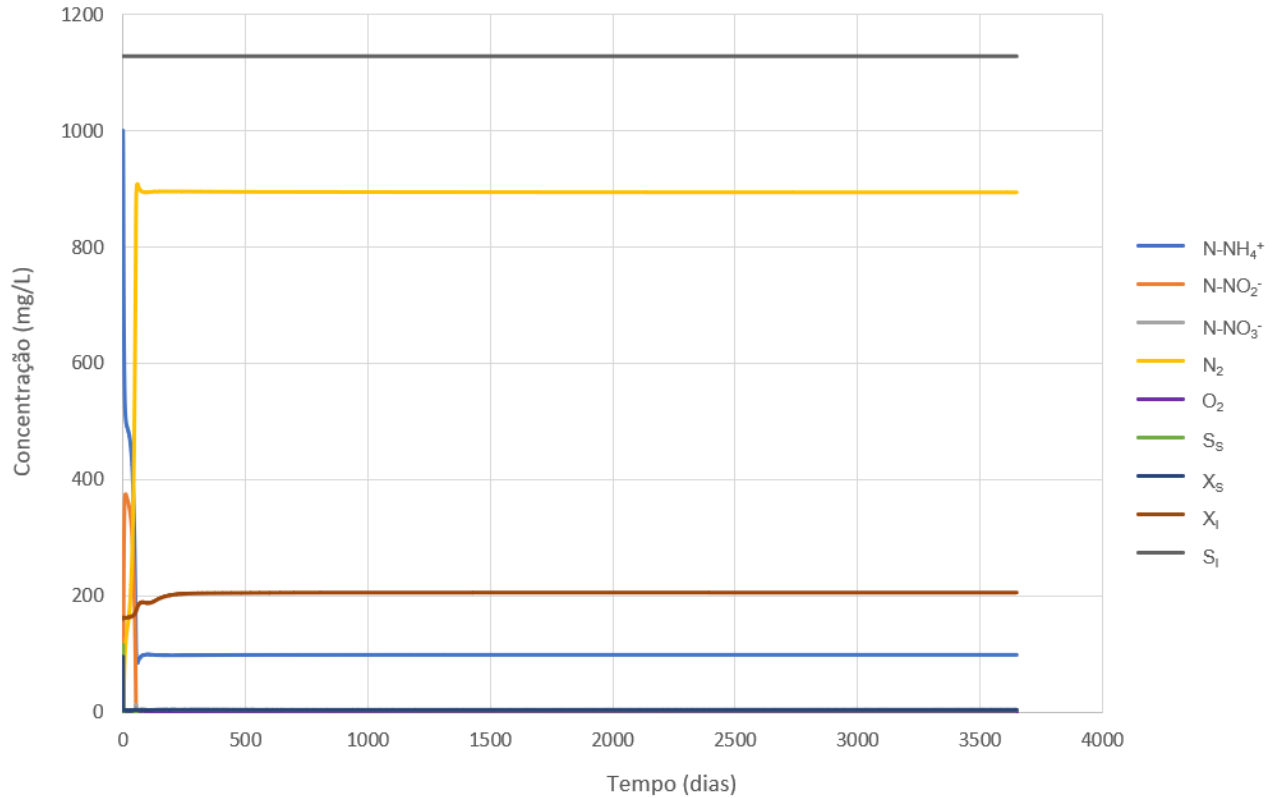
A Figura 15 mostra a curva de crescimento do biofilme e a Figura 16 apresenta as concentrações dos componentes dissolvidos e particulados na fase líquida, ao longo do tempo de operação simulado (3650 dias).

Figura 15 – Curva de crescimento do biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)



Fonte: Do Autor (2023).

Figura 16 – Concentrações na fase líquida - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)



Fonte: Do Autor (2023).

A curva de crescimento do biofilme (Figura 15) mostra que, após cerca de 200 dias de operação, o biofilme atinge sua espessura máxima (0,001 m). Conforme esperado, as concentrações na fase líquida (Figura 16) mostram-se estáveis após este período, indicando que o reator está trabalhando em estado estacionário.

Analisando-se a composição dos compostos nitrogenados no efluente, observa-se que a concentração de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) na fase líquida caiu de 1.000,0 mg N/L para 99,0 mg N/L, com uma pequena fração sendo oxidada a nitrato (NO_3^-), com concentração 4,7 mg N/L – o que sugere a possibilidade de ocorrência do processo de desamonificação. Observa-se que a maior parte do nitrogênio foi oxidado a nitrogênio gasoso (N_2), com a desnitrificação e/ou anammox gerando 893,9 mg N/L de nitrogênio nesta forma. Não foi encontrado nitrito (NO_2^-) na fase líquida; também não se observa oxigênio dissolvido (O_2) na fase líquida, sugerindo que a geração de nitrato ocorre inteiramente no biofilme (sem ocorrência no líquido).

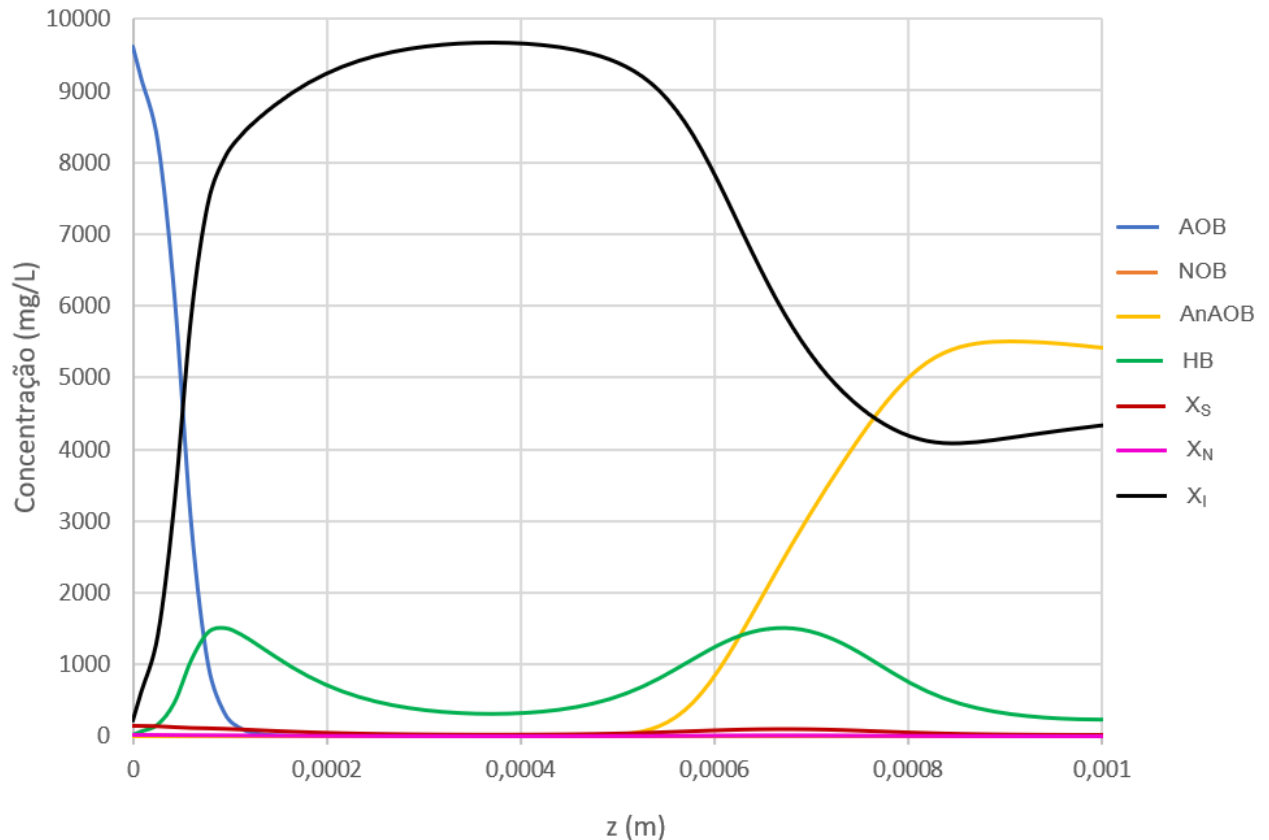
Em relação à matéria orgânica, a concentração de DQO do tipo lentamente biodegradável (X_s) foi reduzida de 96,0 mg/L para 4,5 mg/L, devido ao fenômeno de hidrólise que propicia a quebra e transformação desta fração orgânica em DQO rapidamente biodegradável (S_s). A fração rapidamente biodegradável (S_s), com concentração 116,0 mg/L no afluente, entretanto, foi reduzida (ao invés de aumentar) a 3,4 mg/L em virtude do consumo pelas bactérias heterotróficas (HB) do biofilme.

A DQO particulada inerte (X_i) aumentou de 161,0 mg/L para 206,0 mg/L, em razão do decaimento dos microrganismos heterotróficos e autotróficos – parte da massa morta torna-se inerte (X_i), enquanto outra parte torna-se biodegradável novamente (na forma de X_s e X_N). Por outro lado, não houve aumento da DQO solúvel inerte (S_i), mantida em 1.128,0 mg/L.

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados o perfil de concentrações particuladas e o perfil de concentrações dissolvidas no biofilme, respectivamente. Os perfis de concentrações mostram a composição do biofilme no 3600º dia de operação, representando o biofilme após a fase inicial de crescimento e estabilização. O eixo das abcissas (z) em ambas as figuras representa o biofilme conforme sua distância à

membrana, sendo que o valor mínimo (zero) representa a interface do biofilme com a membrana e o valor máximo (0,001 m) representa a interface biofilme-líquido.

Figura 17 – Perfil de concentrações particuladas no biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)



Fonte: Do Autor (2023).

Observa-se que, após 3600 dias de operação, a região central do biofilme foi tomada pelo material particulado inerte gerado pelo decaimento de microrganismos autotróficos e heterotróficos. Dentre os microrganismos autotróficos, encontra-se grande quantidade de bactérias oxidantes de amônia (AOB) na região próxima à membrana, devido à maior afinidade destas ao oxigênio (em comparação com os demais microrganismos autotróficos); além destas, observa-se a presença de bactérias anammox (AnAOB) na região externa do biofilme, região onde espera-se que as concentrações de oxigênio sejam menores.

Não é possível detectar a presença de bactérias oxidantes de nitrito (NOB), o que permite concluir que a concentração de nitrato encontrada na fase líquida é

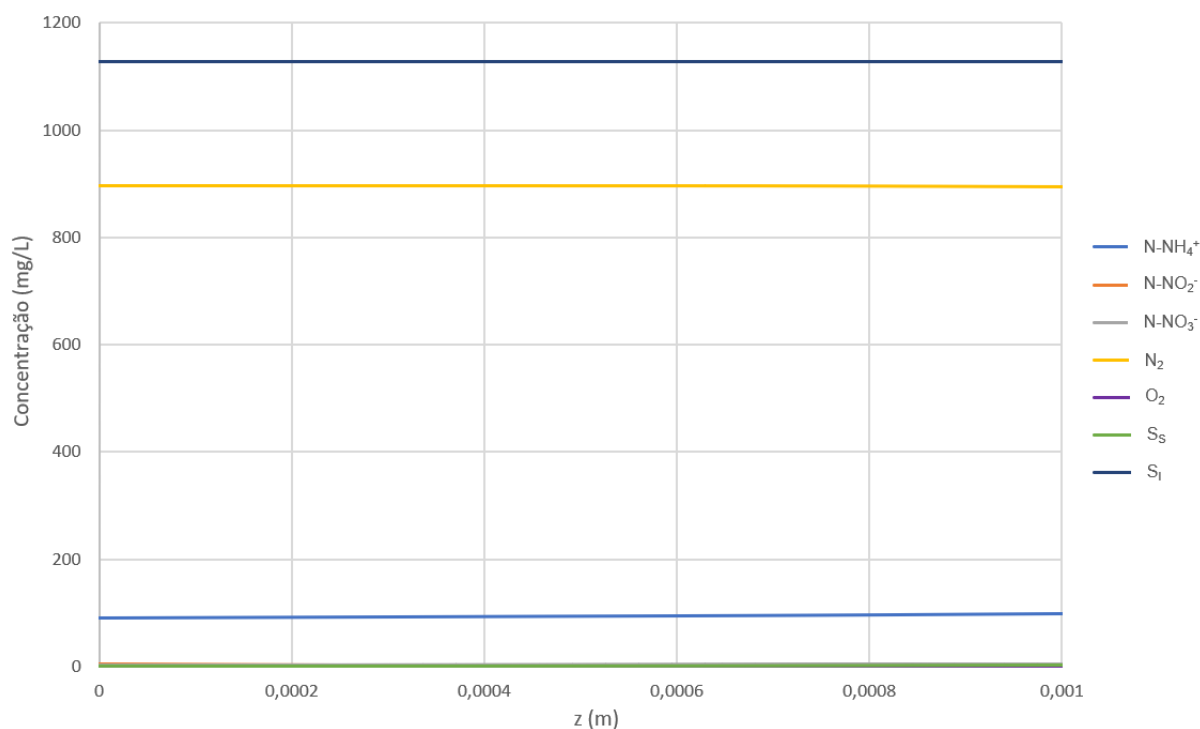
proveniente do processo de desamonificação. Sabendo-se que a produção estequiométrica de nitrato no processo de nitrificação parcial/anammox (Equação (4)) é de 0,112 gramas de N-NO_3^- por grama de N removido, calcula-se que os 4,7 mg N/L de nitrato encontrados na fase líquida foram resultado da remoção de ao menos 42,0 mg N/L da fase líquida afluyente. Entretanto, este número pode ser significativamente maior, visto que parte do nitrato produzido no processo de desamonificação pode ter sido consumido no próprio biofilme pelas bactérias heterotróficas (desnitrificação heterotrófica), em uma interessante coexistência dos processos de desnitrificação autotrófica e heterotrófica no biofilme.

O aparecimento de bactérias anammox no biofilme pode ser explicada pela menor relação DQO/N do sobrenadante de digestores anaeróbios (em comparação com a Aplicação 1), cuja relação resulta no valor 1,5. Conforme explicado anteriormente, efluentes com relação DQO/N acima 2,0 são prejudiciais à população de bactérias anammox, devido ao favorecimento do crescimento das bactérias heterotróficas em detrimento daquelas (CHAMCHOI et al., 2008; ZHANG et al., 2015).

As bactérias heterotróficas (HB) apresentam picos de concentração em dois pontos do biofilme: na região que dista cerca de 0,09 mm da membrana (1.501 mg DQO/L) e na região que dista cerca de 0,66 mm da membrana (1.500 mg DQO/L). As concentrações relativamente baixas de HB e seu posicionamento no biofilme (sem dominar a extremidade em contato com a membrana, onde o oxigênio é abundante, nem a extremidade em contato com a fase líquida, onde a matéria orgânica é abundante) mostram que as estratégias de limitação de ar (oxigênio) fornecido às membranas e o tipo de efluente em questão (sobrenadante de digestores anaeróbios com reduzida relação DQO/N) permitem a coexistência das bactérias AOB (preponderantes na extremidade interna do biofilme) e AnAOB (preponderantes na extremidade externa do biofilme) com as HB. Percebe-se que as HB localizam-se estrategicamente próximo às regiões onde há geração de nitrito (região dominada pelas AOB) e geração de nitrato (região dominada pelas AnAOB), elementos utilizados como receptores finais de elétrons pelas HB quando há limitação de oxigênio.

A DQO lentamente biodegradável (X_S) também é encontrada no biofilme, observando-se picos de concentração na extremidade próxima ao contato com a membrana (146,6 mg DQO/L) e na região que dista cerca de 0,66 mm da membrana (99,9 mg DQO/L). O nitrogênio orgânico particulado (X_N) segue o mesmo padrão, com picos de concentração na extremidade próxima ao contato com a membrana e na região que dista cerca de 0,66 mm da membrana, porém sempre em concentrações baixas ($< 15,0$ mg N/L). A predominância destas frações particuladas orgânica (X_S) e nitrogenada (X_N) na região interna do biofilme e coincidentemente na mesma região em que há pico de concentrações de microrganismos ativos (AOB e HB, respectivamente) sugere que os componentes X_S e X_N são gerados pelo decaimento das AOB e HB, ao invés de adentrar a matriz de biofilme por difusão da fase líquida para o biofilme. Não se observa um pico de X_S ou X_N na extremidade externa do biofilme, onde estão concentradas as bactérias AnAOB, devido à taxa de decaimento destas ($0,003\text{ d}^{-1}$) muito inferior àquela das AOB e HB ($0,13\text{ d}^{-1}$ e $0,62\text{ d}^{-1}$, respectivamente) (HAO et al., 2002b; HENZE et al., 2000; WIESMANN, 1994).

Figura 18 – Perfil de concentrações dissolvidas no biofilme - Cenário 2G (Remoção NT = 90%)



Fonte: Do Autor (2023).

O perfil de concentrações das frações dissolvidas do biofilme (Figura 18) mostra que a DQO rapidamente biodegradável (S_s) é encontrada na extremidade externa com concentração (3,2 mg/L) próxima à existente na fase líquida, difundindo no biofilme até a extremidade em contato com a membrana – onde apresenta concentração de 1,6 mg/L. A prevalência da S_s na região externa do biofilme indica que o consumo desta matéria orgânica pelas HB ocorre majoritariamente nas camadas internas do biofilme. A DQO solúvel inerte (S_i), por sua vez, manteve-se em 1.128,0 mg/L no biofilme.

O nitrogênio amoniacal apresenta comportamento semelhante: apresenta concentração (98,2 mg N/L) próxima à existente na fase líquida em sua extremidade externa, diminuindo no biofilme até a extremidade em contato com a membrana – onde apresenta concentração de 89,9 mg N/L. A menor concentração na região próxima ao biofilme se deve ao consumo deste componente nitrogenado pelas AOB que se concentram na região próxima à membrana.

As concentrações de oxigênio dissolvido são baixas em todo o biofilme, com concentração relevante (0,24 mg/L) apenas na extremidade em contato com a membrana, reduzindo rapidamente para zero conforme se aproxima da região em contato com a fase líquida; isto mostra que a remoção de nitrogênio máxima (cenário 2G) ocorre quando há limitação de oxigênio no biofilme, sendo o oxigênio rapidamente consumido pelas AOB e HB ainda na extremidade interna do biofilme.

As concentrações de nitrito no biofilme apresentam comportamento semelhante: há maior concentração na extremidade em contato com a membrana (5,1 mg N/L), onde também há concentração das AOB, diminuindo a concentração ao longo do biofilme (chegando a zero na extremidade externa).

Em relação ao nitrato, observa-se concentração ligeiramente maior (4,7 mg N/L) na extremidade externa do biofilme em comparação com a concentração próxima à membrana (4,5 mg N/L); a maior concentração de nitrato na região externa do biofilme coincide com o pico da concentração de AnAOB, o que corrobora a tese de que se trata de um sub-produto do processo de desamonificação.

O nitrogênio gasoso apresenta concentração ligeiramente maior (897,0 mg N/L) na extremidade interna do biofilme que na extremidade externa (894,5 mg N/L). A maior concentração de nitrogênio gasoso nas camadas internas sugere que a desnitrificação ocorre com maior intensidade nesta região do biofilme. Como não foram encontradas bactérias anammox (AnAOB) nesta região, mas foram encontradas bactérias heterotróficas (HB), conclui-se que a desnitrificação que ocorre é majoritariamente do tipo heterotrófica – embora, como discutido anteriormente, também se observe o processo de remoção autotrófica de nitrogênio (desamonificação). Além disso, tendo-se em vista a inexistência de bactérias oxidantes de nitrito (NOB) no biofilme (Figura 17), depreende-se que as HB utilizam o nitrito (ao invés de nitrato) como receptor final de elétrons. O nitrito consumido pelas HB é gerado tanto pelas AOB quanto pelas AnAOB, em uma interessante coexistência dos processos de remoção de nitrogênio heterotrófica e autotrófica.

6 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modelagem matemática de reatores biológicos constitui uma importante ferramenta para pesquisa e projetos na área de tratamento de efluentes. Ela permite antecipar os resultados esperados com a operação dos reatores e compreender como os diversos parâmetros operacionais influenciam seu desempenho, poupando tempo e recursos que seriam despendidos para avaliar diversos cenários de operação.

Os resultados obtidos nas 50 simulações mostram que o modelo implementado no AQUASIM representa coerentemente os fenômenos físico-químicos e biológicos que ocorrem no reator MABR. As simulações realizadas para as Aplicações 1 e 2 indicam a viabilidade técnica do emprego do reator MABR para remoção de nitrogênio de efluentes, embora com diferenças importantes entre ambas.

Na Aplicação 1, simulando o emprego do reator MABR no pós-tratamento de reatores UASB empregados para esgoto doméstico, observa-se que existe uma vazão de ar que otimiza a remoção de NT para cada uma das vazões líquidas afluentes (ou seja, para cada TDH); as simulações indicam que a vazão de ar ótima é cerca de 2 a 3 vezes menor que a vazão líquida aplicada ao reator MABR. Aplicando-se as vazões de ar ótimas, os resultados mostraram taxas de remoção de NT variando de 50%, para TDH de 3h, a 75%, para TDH de 6h.

Em relação à matéria orgânica, observa-se que a DQO lentamente biodegradável sofreu redução do valor inicial de 120,0 mg/L para valores entre 33,1 e 64,8 mg/L (a depender do cenário); claramente observa-se que o TDH é determinante na hidrólise dos compostos orgânicos e consequente redução desta fração de DQO, enquanto a vazão de ar pouco influencia neste processo.

A hidrólise acabou por gerar DQO rapidamente biodegradável, a qual é majoritariamente consumida no próprio reator MABR: os resultados mostraram concentrações desta fração orgânica variando de 3,2 a 22,5 mg/L. Para este tipo de DQO, entretanto, tanto o TDH quanto a vazão de ar aplicada exerceram grande influência na remoção da DQO rapidamente biodegradável – maiores TDH e menores vazões de ar resultaram em melhores taxas de remoção. A DQO inerte solúvel não

sofreu alteração e a DQO inerte particulada sofreu pequeno incremento (aumento de 28,0 para 39,0 mg/L no pior cenário).

Analisando-se o cenário que levou à maior remoção de NT (75%), com taxa de aplicação de nitrogênio de 0,53 g N/m²/dia, observou-se que a concentração de nitrogênio amoniacal na fase líquida caiu de 40,0 mg N/L para 9,7 mg N/L; pequena parte do nitrogênio foi oxidada a nitrito (0,1 mg N/L), enquanto a maior parte foi transformada em nitrogênio gasoso (29,6 mg N/L). Não foi encontrado nitrato no efluente. Embora não se tenha registro de estudos experimentais empregando o MABR para pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, os resultados obtidos foram ligeiramente melhores que os encontrados em estudos aplicando-o para efluentes com baixa concentração de nitrogênio amoniacal (BUNSE et al., 2020; AUGUSTO et al., 2018). A obtenção de resultados melhores que os reportados na literatura é esperada, visto que trata-se do cenário otimizado para remoção de NT.

O perfil de concentrações particuladas neste cenário mostra a inexistência de bactérias anammox (AnAOB) no biofilme, mas observa-se concentração significativa de bactérias heterotróficas (HB) na extremidade interna do biofilme. Isto indica que a desnitrificação que ocorre é do tipo heterotrófica, com utilização do nitrito como receptor final de elétrons. O perfil de concentrações dissolvidas mostra que não há nitrato no biofilme, o que corrobora a tese de que não ocorre processo de desamonificação no reator. O processo provavelmente não ocorre devido à relação entre DQO/N afluente ao MABR resultar no valor 4,6, considerado elevado para o processo anammox (CHAMCHOI et al., 2008; ZHANG et al., 2015).

A DQO lentamente biodegradável (X_s) foi reduzida de 120,0 mg/L para 43,6 mg/L e, devido ao fenômeno de hidrólise, observou-se o aparecimento de uma fração rapidamente biodegradável (S_s) de concentração 13,7 mg/L. A DQO particulada inerte (X_i) aumentou de 28,0 mg/L para 37,6 mg/L, em razão do decaimento dos microrganismos heterotróficos e autotróficos, enquanto a DQO solúvel inerte (S_i) manteve-se em 37,0 mg/L. A soma de todas as frações de DQO resulta em 131,9 mg/L.

A concentração de matéria orgânica em termos de DBO dos esgotos predominantemente domésticos, entretanto, costuma ser da ordem de metade de sua concentração de DQO nos esgotos brutos (JORDÃO e PESSOA, 2017); no esgoto tratado, espera-se que esta fração seja ainda menor devido ao consumo da matéria orgânica biodegradável nos reatores. É possível, portanto, prever que a DBO efluente ao MABR seja inferior a 66,0 mg/L, atendendo ao preconizado pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), que limita a concentração de DBO para lançamento de esgoto sanitário em 120,0 mg/L.

Na Aplicação 2, a qual simula o emprego do reator MABR no tratamento do sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo, observa-se que também existe uma vazão de ar que otimiza a remoção de NT para cada uma das vazões líquidas afluentes (para cada TDH); as simulações indicam que a vazão de ar ótima é cerca de 7 a 10 vezes maior que a vazão líquida aplicada ao reator MABR. Aplicando-se as vazões de ar ótimas, os resultados mostraram taxas de remoção de NT variando de 81%, para TDH de 1,25 dias e taxa de aplicação de nitrogênio de 2,67 g N/m²/d, a 90%, para TDH de 2,5 dias e taxa de aplicação de nitrogênio de 1,33 g N/m²/d. As remoções de nitrogênio total acima de 80% encontradas em todas as faixas de TDH podem ser consideradas satisfatórias para reduzir a carga de nitrogênio recirculada aos reatores de tratamento da corrente principal.

Especificamente nesta aplicação, observa-se um equilíbrio muito tênue na vazão de ar ótima fornecida: para todas as faixas de vazão afluente, um incremento da vazão de ar ótima gera uma queda abrupta da remoção de nitrogênio conseguida no reator. Uma possível explicação para este fenômeno consiste na inibição simultânea dos processos de desnitrificação (autotrófica e heterotrófica) conforme a vazão de ar aumenta acima de determinado limite. Isto pode ser explicado pela inibição das bactérias anammox causada pela maior quantidade de oxigênio fornecido (maior vazão de ar), ao passo que as bactérias heterotróficas, por sua vez, deixam de utilizar o nitrito e o nitrato como receptores finais de elétrons, devido à abundância e preferência pelo oxigênio fornecido.

Em relação à DQO, observa-se que a DQO lentamente biodegradável sofreu redução do valor inicial de 96,0 mg/L para valores abaixo de 6,0 mg/L em todos os

cenários simulados. A DQO rapidamente biodegradável, por sua vez, sofreu redução do valor inicial de 116,0 mg/L para valores abaixo de 11,0 mg/L em todos os cenários. A DQO inerte solúvel não sofreu alteração e a DQO inerte particulada sofreu pequeno incremento (aumento de 161,0 para 220,6 mg/L no pior cenário).

Analisando-se o cenário que levou à maior remoção de NT (90%), empregando-se taxa de aplicação de nitrogênio de 1,33 g N/m²/d, observa-se que a concentração de nitrogênio amoniacal na fase líquida caiu de 1.000,0 mg N/L para 99,0 mg N/L. Pequena parte do nitrogênio foi oxidada a nitrato (4,7 mg N/L), sendo a maior parte transformada em nitrogênio gasoso (893,9 mg N/L); não foi detectado nitrito na fase líquida. Este resultado é ligeiramente melhor que o encontrado em estudos aplicando o MABR para efluentes sintéticos com alta concentração de nitrogênio amoniacal, porém empregando-se taxas de aplicação de nitrogênio consideravelmente maiores que a da simulação (STAMATOPOULOU, 2019; PELLICER-NÀCHER et al., 2010).

O perfil de concentrações particuladas neste cenário mostra o aparecimento de bactérias anammox (AnAOB) na região externa do biofilme, além de uma concentração de bactérias heterotróficas (HB) menor e melhor distribuída no biofilme, o que permite afirmar que parte da remoção de nitrogênio é do tipo autotrófica. As concentrações relativamente baixas de HB e seu posicionamento no biofilme (sem dominar a extremidade em contato com a membrana, onde o oxigênio é abundante, nem a extremidade em contato com a fase líquida, onde a matéria orgânica é abundante) mostram que as estratégias de limitação de ar (oxigênio) fornecido às membranas e o tipo de efluente em questão (sobrenadante de digestores anaeróbios com reduzida relação DQO/N) permitem a coexistência das bactérias AOB (preponderantes na extremidade interna do biofilme) e AnAOB (preponderantes na extremidade externa do biofilme) com as HB.

O crescimento das AnAOB foi favorecido pela relação DQO/N consideravelmente menor nesta aplicação, de valor resultante 1,5, o que permite às AnAOB competir e coexistir com as HB. Não foi detectada presença de bactérias oxidantes de nitrito (NOB) no biofilme; o aparecimento de nitrato na fase líquida, portanto, pode ser creditado à ocorrência do processo de desamonificação.

A partir da produção estequiométrica de nitrato no processo de nitrificação parcial/anammox, calcula-se que os 4,7 mg N/L de nitrato encontrados na fase líquida foram resultado da remoção de ao menos 42,0 mg N/L da fase líquida afluyente. Entretanto, este número pode ser significativamente maior, visto que parte do nitrato produzido no processo de desamonificação pode ter sido consumido no próprio biofilme pelas bactérias heterotróficas (desnitrificação heterotrófica), em uma interessante coexistência dos processos de desnitrificação autotrófica e heterotrófica.

A DQO lentamente biodegradável (X_s) foi reduzida de 96,0 mg/L para 4,5 mg/L, enquanto a concentração da fração rapidamente biodegradável (S_s) foi reduzida de 116,0 mg/L para 3,4 mg/L. A significativa redução das frações biodegradáveis indica eficiente consumo destas pelas HB, certamente auxiliado pelo elevado TDH (2,5 dias) empregado neste cenário.

O modelo matemático de MABR implementado no AQUASIM apresenta limitações: o modelo de biofilme não leva em consideração, por exemplo, as reações envolvendo a biomassa suspensa originada pelo desprendimento de biofilme das membranas, as quais contribuiriam para aumentar a remoção de nitrogênio e de DQO biodegradável. Além disso, o AQUASIM modela adequadamente o parâmetro vazão de ar fornecida às membranas, mas não a pressão de ar aplicada (a qual também possui influência sobre a taxa de transferência de oxigênio ao biofilme).

A despeito destas limitações, o modelo matemático mostrou-se uma poderosa ferramenta para simular a eficiência do reator MABR no tratamento de dois tipos de efluentes anaeróbios comumente encontrados em ETEs no Brasil, permitindo confirmar a viabilidade técnica de ambas aplicações. Este trabalho servirá como base para futuros estudos em escala piloto e real, sugerindo faixas de vazão de ar e TDH que maximizam a remoção de NT.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas 50 simulações realizadas para o MABR permitem concluir que:

- O modelo matemático implementado no AQUASIM representa coerentemente os processos físico-químicos e biológicos que ocorrem nos reatores MABR;
- Os resultados indicam viabilidade técnica da utilização do reator MABR com objetivo de remoção de nitrogênio em ambas aplicações. Na Aplicação 1 (efluentes de reatores UASB) obteve-se remoção de NT de 75% (TDH de 6h e taxa de aplicação de nitrogênio 0,53 g N/m²/dia) e na Aplicação 2 (sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo) atingiu-se remoção de 90% (TDH de 2,5 dias e e taxas de aplicação de nitrogênio 1,33 g N/m²/dia);
- Foram observados melhores resultados de remoção de NT quando havia proporcionalidade entre a vazão de ar fornecida e a vazão líquida aplicada. Na Aplicação 1, as simulações mostraram que a vazão de ar ótima é cerca de 2 a 3 vezes menor que a vazão líquida aplicada ao MABR; na Aplicação 2, a vazão de ar ótima é 7 a 10 vezes maior que a vazão líquida aplicada ao reator;
- Na Aplicação 1, o mecanismo de remoção de nitrogênio observado no melhor cenário foi unicamente a desnitrificação heterotrófica, ao passo que na Aplicação 2 observou-se remoção tanto do tipo autotrófica (desamonificação) quanto heterotrófica. A relação DQO/N parece exercer papel importante no mecanismo de remoção de nitrogênio encontrado, em concordância com o reportado por outros autores.

8 REFERÊNCIAS

ACEVEDO ALONSO, V. A.; LACKNER, S. Membrane Aerated Biofilm Reactors - How longitudinal gradients influence nitrogen removal - A conceptual study. **Water research**, 166, 115060, 2019.

ALPKVIST, E., PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEYDEN, A. Three-dimensional biofilm model with individual cells and continuum EPS matrix. **Biotechnology and Bioengineering** 94(5), 961-979, 2006.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater**. APHA-AWWA-WEF, Washington D.C, 2005.

ARJUNWADKAR, S.J.; SARVANAN, A.B.; KULKARNI, P.R.; PANDIT, A.B. Gas liquid mass transfer in dual impeller bioreactor. **Biochem Eng J**, 1:99-106, 1998.

AUGUSTO, M.R.; CAMILOTI, P.R.; SOUZA, T.S.O. Fast start-up of the single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation (SNAP) from conventional activated sludge in a membrane-aerated biofilm reactor. **Bioresource Technology** 266, p. 151–157, 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providência, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2011.

BRITO, M. F. **Determinação das frações orgânicas de efluentes de reatores UASB**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BUNSE, P., ORSCHLER, L., AGRAWAL, S., LACKNER, S. Membrane aerated biofilm reactors for mainstream partial nitritation/anammox: Experiences using real municipal wastewater. **Water research** X, 9, 100066, 2020.

CAO, Y.; KWOK, B.H.; YONG, W.H.; CHUA, S.C.; WAH, Y.L.; GHANI, Y. Mainstream partial nitritation—ANAMMOX nitrogen removal in the largest full-scale activated sludge process in Singapore: process analysis. In: **WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery**, 2013.

CAO, Y.; VAN LOOSDRECHT, M.C.; DAIGGER, G.T. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies. **Appl Microbiol Biotechnol**. 101(4):1365-1383, 2017.

CASEY, E.; GLENNON, B.; HAMER, G. Oxygen mass transfer characteristics in a membrane-aerated biofilm reactor. **Biotechnol Bioeng.**, 1999a.

CASEY, E.; GLENNON, B.; HAMER, G. Review of membrane aerated biofilm reactors. **Resour. Conserv. Recycl.** 27 (1e2), 1999b.

CASTRILLO M., DÍEZ-MONTERO R., ESTEBAN-GARCÍA A.L., TEJERO I. Mass transfer enhancement and improved nitrification in MABR through specific membrane configuration. **Water Research**. Apr;152:1-11, 2019

CHAMCHOI, N.; NITISORAVUT, S.; SCHMIDT, J.E. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. **Biores Technol** 99(9):3331–3336, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. Post treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. **Rev Environ Sci Bio/Technol**. 5:73–92, 2006.

CHERNICHARO, C.A.L.; RIBEIRO, T.B.; GARCIA, G.B.; LERMONTOV, A.; PLATZER, C.J.; POSSETTI, G.R.C.; ROSSETO, M.A.L.L. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, 2018. p. 5-19.

CHOI, D.; CHO, K.; JUNG, J. Efficient Overcoming Strategies for the Challenges Faced in Sidestream Deammonification: Large-Stage Field Experience. **Biochemical Engineering Journal** 183 108444, 2022.

DANCKWERTS, P.V. Significance of liquid film coefficients in gas absorption. **J. Ind. Eng. Chem.**, 43, 6, 1460-1467, 1951.

DJELAL, H.; LARHER, F.; MARTIN, G.; AMRANE, A. Effect of the dissolved oxygen on the bioproduction of glycerol and ethanol by *Hansenula anomala* growing under salt stress conditions. **J Biotechnol**;125:95-103, 2006.

DOWNING, L.S.; NERENBERG, R. Effect of oxygen gradients on the activity and microbial community structure of a nitrifying, membrane-aerated biofilm. **Biotechnol. Bioeng.** 101 (6), 1193e1204, 2008.

DUTCH WATER SECTOR (2013). **Cold Anammox starts nitrogen removal from low temperature wastewater at WWTP Dokhaven**. Disponível em: <<https://www.dutchwatersector.com/news/cold-anammox-starts-nitrogen-removal-from-low-temperature-waste-water-at-wwtp-dokhaven>>. Acesso em: 26/09/2020.

FORESTI, E., ZAIAT, M., VALLERO, M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. **Rev Environ Sci Bio/Technol**;5:3–19, 2006.

GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: an overview. **Biotechnol. Adv.** 27, 153–176, 2009.

GE S., PENG Y.; QIU S., ZHU A.; REN N. Complete nitrogen removal from municipal wastewater via partial nitrification by appropriately alternating anoxic/aerobic conditions in a continuous plug-flow step feed process. **Water Res** 55:95–105, 2014.

GILMORE, K.R.; TERADA, A.; SMETS, B.F.; LOVE, N.G.; GARLAND, J.L. Autotrophic nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor under continuous aeration: a demonstration. **Environ. Eng. Sci.** 30 (1), 38e45, 2013.

GONG, Z.; YANG, F.L.; LIU, S.T.; BAO, H.; HU, S.W.; FURUKAWA, K.J. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on anammox. **Chemosphere** 69 (5), 776e784, 2007.

GIROTTO, F.; PENG, W.; RAFIEENIA, R.; COSSU, R. Effect of aeration applied during different phases of anaerobic digestion. **Waste Biomass Valorizat.**, 2016.

GONG, Z.; YANG, F.L.; LIU, S.T.; BAO, H.; HU, S.W.; FURUKAWA, K.J. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on anammox. **Chemosphere** 69 (5), 776e784, 2007.

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

HAO, X.; HEIJNEN, J.J.; VAN LOOSDRECHT, M.C. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process. **Water research**, 36 19, 4839-49, 2002a.

HAO, X.; HEIJNEN, J.J.; VAN LOOSDRECHT, M.C. Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process. **Biotechnol Bioeng.** Feb 5;77(3):266-77, 2002b.

HAO, X.D.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Model-based evaluation of COD influence on a partial nitrification-Anammox biofilm (CANON) process. **Water Sci. Technol.** 49 (11e12), 83e90, 2004.

HELLINGA, C., SCHELLEN, A.A.J.C., MULDER, J.W., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from

ammonium-rich waste water, **Water Science and Technology**, Volume 37, Issue 9, Pages 135-142, 1998.

HENZE, M.; GRADY, C.P.L. JR.; GUJER, W.; MARAIS, G.V.R.; MATSUO, T. Activated Sludge Model No. 1. **IAWQ Scientific and Technical Report No. 1**, London, UK, 1987.

HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3**. IWA Publishing, 2000.

HENZE, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; EKAMA, G.A.; BRDJANOVIC, D. **Biological wastewater treatment: Principles, modelling and design**. London, UK: IWA Publishing, 2008.

HIBIYA, K.; TERADA, A.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor. **Journal of biotechnology**, 100(1), 23–32, 2003.

HIGBIE, R. The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure. **Trans. Am. Of Chem. Engrs.**, 31, 365-389, 1935.

HIRAOKA, S.; KATO, Y.; TADA, Y.; KAI, S.; INOUE, N.; UKAI, Y. Power consumption and gas–liquid mass transfer volumetric coefficient in a mechanically agitated vessel with wiregauze impeller. **J Chem Eng Jpn**; 34:600–5, 2001.

IM, J.; KIM, D.; GIL, K. COD fraction analysis of anaerobic digester supernatant and piggy wastewater, using respirometric method. **Environ. Earth Sci.**, 2016.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 8ª edição, 2017.

JUDD, S; JUDD, C. **The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment**. Elsevier, 2006.

KARNA, D.; VISVANATHAN, C. **From Conventional Activated Sludge Process to Membrane-Aerated Biofilm Reactors: Scope, Applications, and Challenges**. Energy, Environment, and Sustainability. Springer, 2019.

KHANAL, S.K.; HUANG, J.C. Online oxygen control for sulfide oxidation in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. **Water Environ. Res.** 78, 397–408, 2006.

KOCH, G., EGLI, K., VAN DER MEER, J.R. AND SIEGRIST, H. Mathematical modeling of autotrophic denitrification in a nitrifying biofilm of a rotating biological contactor. **Water Science and Technology** 41(4-5), 191-198, 2000.

KRAYZELOVA, L., BARTACEK, J., DÍAZ, I., JEISON, D., VOLCKE, E.I.P., JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.** 14, 703–725, 2015.

KUENEN, J.G. Anammox bacteria: from discovery to application. **Nat. Rev. Microbiol.** 6 (4), 320e326, 2008.

KURITA, 2017. **Press release: Kurita Releases Japan's First Continuous One-Step ANAMMOX Process.** Disponível em:

<<https://www.kurita.co.jp/english/aboutus/press170403-3.html>>. Acesso em: 26/09/2020.

LACKNER, S.; TERADA, A.; SMETS, B.F. Heterotrophic activity compromises autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: results of a modeling study. **Water research**, 42 4-5, 1102-12, 2008.

LACKNER, S.; TERADA, A.; HORN, H.; HENZE, M.; SMETS, B.F. Nitritation performance in membrane-aerated biofilm reactors differs from conventional biofilm systems. **Water Research** 44 (20), 6073e6084, 2010.

LACKNER, S.; GILBERT, E.M.; VLAEMINCK, S.E.; JOSS, A.; HORN, H.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Full-scale partial nitritation/anammox experiences – An application survey. **Water Research** 55: 292-303, 2014.

LACKNER, S.; THOMA, K.; GILBERT, E.M.; GANDER, W.; SCHREFF, D.; HORN, H. Start-up of a full-scale deammonification SBR treating effluent from digested sludge dewatering. **Water Sci. Technol.**, 71, pp. 553-559, 2015.

LAANBROEK H.; GERARDS S. Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed continuous cultures. **Arch Microbiol** 159(5):453–459, 1993.

LIM, J.W.; CHIAM, J.A.; WANG, J.Y. Microbial community structure reveals how microaeration improves fermentation during anaerobic co-digestion of brown water and food waste. **Bioresour. Technol.** 171, 132–138, 2014.

LINEK V.; VACEK V. Volumetric mass transfer coefficient in stirred reactors. **Chem Eng Technol**, 11:249–51, 1981.

LIU, X.; DONG, C. Simultaneous COD and nitrogen removal in a micro-aerobic granular sludge reactor for domestic wastewater treatment. **Syst. Eng. Proc.**, 1 (1), pp. 99-105, 2011.

LONG, Z. (2013). **Tertiary Nitrification Using Membrane Aerated Biofilm Reactors: Process Optimization, Characterization and Model Development**. PhD in Engineering. University of Guelph, Guelph (Canadá), 2013.

MALOVANY, A.; YANG, J.; TRELA, J.; PLAZA, E. Combination of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and partial nitritation/anammox moving bed biofilm reactor (MBBR) for municipal wastewater treatment. **Bioresource technology**, 180, 144–153, 2015.

MATSUMOTO, S. & TERADA, A.; TSUNEDA, S. Modeling of membrane-aerated biofilm: Effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification. **Biochemical Engineering Journal**. 37. 98-107. 10.1016/j.bej.2007.03.013, 2007.

METCALF & EDDY, **Wastewater engineering - Treatment and reuse**. 5^a ed., McGraw-Hill, 2013.

NDEGWA, P.M., WANG, L., VADDELLA, V.K. Potential Strategies For Process Control and Monitoring of Stabilization of Dairy Wastewaters In Batch Aerobic Treatment Systems. **Process Biochemistry** 42, pp. 1272–1278, 2007.

NGUYEN, D.; KHANAL, S. K. A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process. **Biotechnology Advances** 36, pp. 1971-1986, 2018.

OXYMEM, 2018. **Case Study: SABESP – July 2016-March 2017**. Publicado em 30 de novembro de 2018.

PAIVA, J.L.; SALVAGNINI, W.M. **Modelos Para os Coeficientes Convectivos de Transporte de Massa**. Notas de Aula – PQI-3303 – Fenômenos de Transporte III – Aula 6. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

PELLICER-NÀCHER, C., SUN, S., LACKNER, S., TERADA, A., SCHREIBER, F., ZHOU, Q., SMETS, B. F. Sequential aeration of membrane-aerated biofilm reactors for high-rate autotrophic nitrogen removal: experimental demonstration. **Environmental science & technology**, 44(19), 7628–7634, 2010.

PELLICER-NÀCHER, C.; DOMINGO FELEZ, C.; LACKNER, S.; SMETS, B. Microbial activity catalyzes oxygen transfer in membrane-aerated nitritating biofilm reactors. **Journal of Membrane Science**, 446, 465-471, 2013.

PHILIPS, S.; LAANBROEK, H.J.; VERSTRAETE, W. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments, **Reviews in Environmental Science and Biotechnology** 1 115–141, 2002.

PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J. Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. **Water Science and Technology** 36(1), 147-156, 1997.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 285p., 2006.

QASIM, S.R. **Wastewater treatment plants: planning, design and operation**. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1985.

REICHERT, P. AQUASIM - A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. **Water Sci. Tech.**, 30(2), 21-30, 1994.

RISHELL S., CASEY E., GLENNON B., HAMER G. Mass transfer analysis of a membrane-aerated reactor. **Biochem. Eng. J.**, 18 pp. 159-167, 2004.

SACHETTO, P.A., MENEZES, R.O., TONETTI, A.L., CRUZ, L.M.O. Characterization of Anaerobic Effluent: Seasonal Influence and Use of Anammox Process as Post-treatment. **Water Air Soil Pollut** 233, 165, 2022.

SANCHEZ, A.; GARCIA, F.; CONTRERAS, A.; MOLINA, E.; CHISTI, Y. Bubble-column and airlift photobioreactors for algal culture. **AIChE Journal**; 46:1872–87, 2000.

SATOH, H.; ONO, H.; RULIN, B.; KAMO, J.; OKABE, S.; FUKUSHI, K. Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors. **Water research**, 38(6), 1633–1641, 2004.

SCHAFFER, B.; LUDZACK, F. J.; ETTINGER, M. B. Sewage treatment by oxygenation through permeable plastic films. **Journal (Water Pollution Control Federation)** Vol. 32, No. 9. Sep., 1960.

SCHEEREN, M.B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; DRESSLER, V.L. “O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio”. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.15, n.12, p.1289–1297; 2011.

SLIEKERS, A.O.; DERWORT, N.; CAMPOS-GOMEZ, J.L.; STROUS, M.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. **Water Res.** 36 (10), 2475e2482, 2002.

SLIEKERS, A.O.; THIRD, K.A.; ABMA, W.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M. CANON and Anammox in a gas-lift reactor. **FEMS Microbiol. Lett.** 218 (2), 339e344, 2003.

STAMATOPOULOU, P. **Partial Nitritation Anammox Process for Sidestream Wastewater Treatment in MABR Technology**. Master thesis. Electronic Thesis and Dissertation Repository. University of Western Ontario, Canada, 2019.

STROUS, M., HEIJNEN, J.J., KUENEN, J.G., JETTEN, M.S.M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology** 50(5), 589-596, 1998.

STROUS, M.; FUERST, J.A.; KRAMER, E.H.M.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T.; WEBB, R.; KUENEN, J.G., JETTEN, M.S.M. Missing lithotroph identified as new planctomycete. **Nature**. 400(6743): 446-449, 1999.

TERADA, A.; HIBIYA, K.; NAGAI, J.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment. **J. Biosci. Bioeng.** 95 (2), 170e178, 2003.

TERADA, A.; LACKNER, S.; TSUNEDA, S.; SMETS, B.F. Redox-stratification controlled biofilm (ReSCoBi) for completely autotrophic nitrogen removal: The effect of co- versus counter-diffusion on reactor performance. **Biotechnology and Bioengineering**, 97, 2007.

USEPA. Process design manual of nitrogen control. **EPA 625/r-93/010**, Cincinnati, Ohio, 1993.

USEPA. **Emerging Technologies for Wastewater Treatment and In-Plant Wet Weather Management**, 2013.

VAN HULLE, S.; VANDEWEYER, H.J.P.; MEESCHAERT, B.D.; VANROLLEGHEM, P.A.; DEJANS, P.; DUMOULIN, A. Engineering Aspects and Practical Application of Autotrophic Nitrogen Removal from Nitrogen Rich Streams. **Chemical Engineering Journal** 162 (1): 1–20, 2010.

VAN DER MEER A.B.; BEENACKERS A.A.C.M.; BURGHARD R.; MULDER N.H., FOK J.J. Gas/liquid mass transfer in a four-phase stirred fermentor: effects of organic phase hold-up and surfactant concentration. **Chem Eng Sci**; 47:2369–74, 1992.

VAN'T RIET, K. Review of measuring methods and nonviscous gas–liquid mass transfer in stirred vessels. **Ind Eng Chem Process Des Dev**; 18:357–64, 1979.

VASHITZ, O.; SHEINTUCH, M.; ULITZUR, S. Mass studies using cloned-luminous strain of *Xanthomonas campestris*. **Biotechnol Bioeng**; 34:671–80, 1989.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas**: 1a. ed., Brasília: Embrapa, 2017.

VON SPERLING, M. **Basic Principles of Wastewater Treatment**. IWA Publishing, 2007.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C.A.L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. IWA Publishing, London, 2005.

WAGNER B.M., DAIGGER G.T., LOVE N.G. Assessing membrane aerated biofilm reactor configurations in mainstream anammox applications. **Water Sci Technol.**;85(3):943-960, 2022.

WANG, C., XU, Z., LAI, C., SUN, X. Beyond the Standard Two-Film Theory: Computational Fluid Dynamics Simulations for Carbon Dioxide Capture in a Wetted Wall Column, **Chemical Engineering Science**, 2018.

WENTZEL, M.C.; EKAMA, G.A. **Principles in the modelling of biological wastewater treatment plants, in Microbial community analysis: The key to the design of biological wastewater treatment systems**. IWA Scientific and Technical Report nr. 5., 1997.

WIESMANN, U. **Biotechnics/Wastewater**, pp. 113-154, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 1994.

WILKINSON, P.M.; HARINGA H.; VAN DIERENDONCK, L.L. Mass transfer and bubble size in bubble column under pressure. **Chem Eng Sci**; 49:1417–27, 1994.

WILLIAMSON, K., MCCARTY, P.L. Verification Studies of the Biofilm Model for Bacterial Substrate Utilization. **Journal of Water Pollution Control Federation** 48(2), 281-296, 1976.

WHITMAN, W.G. Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. **Chem. Metall Eng.**, 29, pp. 146-149, 1923.

WU, J.; ZHANG, Y. Evaluation of the impact of organic material on the anaerobic methane and ammonium removal in a membrane aerated biofilm reactor (MABR) based on the multispecies biofilm modeling. **Environmental science and pollution research international**, 24(2), 1677–1685, 2017.

YAGI, H.; YOSHIDA, F. Oxygen absorption in fermenters — effects of surfactants, antifoaming agents, and sterilized cells. **J Ferment Technol**; 52:905–16, 1974.

XU, G.; ZHOU, Y.; YANG, Q.; LEE ,Z-P.; GU, J.; LAY ,W.; CAO Y.S.; LIU Y. The challenges of mainstream deammonification process for municipal used water treatment. **Appl Microbiol Biotechnol** 99(6):2485–2490, 2015.

ZHANG, X.; ZHANG, H.; YE, C.; WEI, M.; DU, J. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors. **Biores Technol** 189:302–308, 2015.

ZHANG, Q.; DE CLIPPELEIR, H.; SU, C.; AL-OMARI, A.; WETT, B.; VLAEMINCK, S.E.; MURTHY, S. Deammonification for digester supernatant pretreated with thermal hydrolysis: overcoming inhibition through process optimization. **Appl Microbiol Biotechnol**. 2016 Jun;100(12):5595-606, 2016.

ZHENG, S.; CUI, C. Efficient COD removal and nitrification in an upflow microaerobic sludge blanket reactor for domestic wastewater. **Biotechnol. Lett.**, 34 (3), pp. 471-474, 2012.

ZITOMER, D.H. Stoichiometry of combined aerobic and methanogenic COD transformation. **Water Research**, 32 (3), pp. 669-676, 1998.