

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

HENRIQUE GAMA FONTES

CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DE BIORREATOR COMBINADO ANÓXICO-
AERÓBIO DE LEITO FIXO

Poços de Caldas/MG

2018

HENRIQUE GAMA FONTES

CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DE BIORREATOR COMBINADO ANÓXICO-
AERÓBIO DE LEITO FIXO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de Efluentes.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno

Co-orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Poços de Caldas/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

F683c Fontes, Henrique Gama.

Caracterização hidrodinâmica de biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo / Henrique Gama Fontes. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

82 f. –

Orientador(a): Leonardo Henrique Soares Damasceno.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.

Bibliografia.

1. Águas residuárias. 2. Hidrodinâmica. 3. Ciências ambientais - Modelos matemáticos. 4. Biorreator anóxico-aeróbio. 5. Leito fixo. I. Damasceno, Leonardo Henrique Soares. II. Título.

CDD – 628.1

HENRIQUE GAMA FONTES

**CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DE BIORREATOR COMBINADO
ANÓXICO-AERÓBIO DE LEITO FIXO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências e engenharia ambiental, pelo programa de pós-graduação em ciências e engenharia ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 03. outubro de 2018.



Prof Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno

Instituição: UNIFAL-MG



Prof Dr. Rafael Brito de Moura

Instituição: UNIFAL-MG



Prof Dr. Marcos Vinícius Rodrigues

Instituição: UNIFAL-MG

Dedico a minha família,
minha mãe Adalgisa, e
minhas irmãs Maria Clara e
Ana Luiza. Vocês são meu
alicerce.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, pela força e sabedoria para alcançar meus objetivos e superar todas as dificuldades.

Ao professor Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno pela orientação, ensinamentos, inspiração e paciência durante esse trabalho, agradeço também a colaboração do professor Dr. Rogers Ribeiro.

A minha mãe, por ser meu exemplo e inspiração diária. Meus mais sinceros agradecimentos por todo seu esforço por me ajudar a concretizar esse sonho.

A minha namorada Giulia, pelo incentivo, apoio, paciência e todo amor.

Aos meus primos Ewerton e Edvam, pelo companheirismo e todo suporte oferecido durante o mestrado.

Aos agradeço aos colegas de república; Wesley, Brutus, Sander, Yuri, Hugo, João, Lucas, PV, Samuel, Éden e Lennyn pela amizade e pelos bons momentos compartilhados juntos.

Por fim, e não menos importante, agradeço a minha família, pelos conselhos, incentivos e por sempre acreditarem em mim.

*“Um homem nunca se banha duas vezes num mesmo rio. Porque o homem
nunca é o mesmo. E nunca é o mesmo rio.”*
Heráclito de Éfeso (470 d.C)

RESUMO

O presente trabalho avaliou as características hidrodinâmicas de um biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo em escala piloto que opera de maneira contínua, com escoamento ascendente e recirculação. Utilizou-se de cloreto de sódio como traçador, e a alimentação ocorreu na forma de injeção tipo degrau. O biorreator era composto por cinco compartimentos chamados módulos, sendo os três primeiros anaeróbios e após o terceiro módulo havia a inserção de uma vazão de aeração ($2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), onde os dois últimos passaram a operar de forma aeróbia. Foram avaliadas cinco etapas diferentes objetivando constatar a influência no regime de escoamento no biorreator através das variações nas vazões, inserção de aeração e variação nas razões de recirculação. Nas duas primeiras etapas se avaliou as características hidrodinâmicas dos três módulos anaeróbios que compõe o biorreator com vazões de $0,06 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,12 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente. Na terceira etapa foi inserida a vazão de aeração. Nas duas últimas etapas o efluente foi submetido a recirculação nas razões de 1:1 e 2:1 respectivamente. Para a modelagem matemática foram testados os modelos clássicos de Levenspiel, de Pequena Dispersão (PD), Grande Dispersão Tanque Aberto (GD-TA), Tanques em série (N-CSTR) e o modelo de Danckwerts. O biorreator avaliado apresentou três perfis distintos de escoamento. Durante as duas primeiras etapas o perfil de escoamento se manteve próximo ao fluxo de pistão (PF) o que comprovado pelo valor obtido de número de dispersão ($D/\mu_{\text{ETAPA I}} = 0,01$) e ($D/\mu_{\text{ETAPA II}} = 0,008$); com a inserção da aeração, houve uma mudança no comportamento hidrodinâmico do biorreator, e o mesmo passou a ter um regime de escoamento entre: PF e mistura perfeita (CSTR) ($D/\mu_{\text{ETAPA III}} = 0,12$). Ao avaliar a influência da recirculação, foi constatado que a inserção de uma vazão de recirculação surtiu efeito direto no escoamento, que passou a ser um regime de CSTR ($D/\mu_{\text{ETAPA IV e V}} = 0,21$). Não foi verificada influência no número de dispersão ao variar as razões de recirculação nas condições propostas pelo estudo. Verificou-se através dos perfis de escoamento das curvas de todas as etapas e através dos tempos de detenção hidráulico calculados que existem fortes indícios da presença de zonas mortas no interior do reator, que propicia o fluido a estagnação e tomada de caminhos preferenciais.

Palavras-chave: Hidrodinâmica. Modelagem. Biorreator anóxico-aeróbio.

ABSTRACT

The present study evaluated the hydrodynamic characteristics of a pilot scale fixed-bed anoxic-aerobic combined bioreactor that operates continuously, with upward flow and recirculation. It was used salt as tracer and fed by a step-input injection. The bioreactor consisted of five compartments, called modules, the first three of which were anaerobic and after the third module there was the insertion of an aeration flow ($2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), where the latter two were aerobically operated. Five different stages were evaluated, aiming to verify the influence on the flow regime in the bioreactor of the variations in the flows, insertion of aeration and variation in the recirculation ratios. In the first two stages, the hydrodynamic characteristics of the three anaerobic modules that compose the bioreactor were evaluated with flow rates of $0.06 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ and $0.12 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ respectively. In the third stage the aeration flow was inserted. In the last two stages the effluent was submitted to recirculation in ratios of 1:1 and 2:1, respectively. The classical models of Levenspiel, Small Dispersion (PD), Large Dispersion – Open Vessel (GD-TA), Tanks in series (N-CSTR) and Danckwerts model were tested for mathematical modeling. The evaluated bioreactor presented three distinct flow profiles. During the first two steps the flow profile remained close to the piston flow (PF) which proved by obtained value of dispersion number ($D/\mu_{\text{STAGE I}} = 0,01$) and ($D/\mu_{\text{STAGE II}} = 0,008$); with the insertion of the aeration, there was a change in the hydrodynamic behavior of the bioreactor, and it started to have a flow regime between: PF and perfect mixture (CSTR) ($D/\mu_{\text{STAGE III}} = 0,12$). In evaluating the influence of the recirculation, it was recorded that the insertion of a recirculation flow had a direct effect on the flow, which became a CSTR regime ($D/\mu_{\text{STAGE IV and V}} = 0,21$). No influence was observed on the dispersion number as the recirculation ratios varied under the conditions proposed by the study. Through the flow profiles of the curves of all stages and through the calculated hydraulic residence time, there were strong indications of the presence of dead zones inside the reactor, which allows the fluid to stagnate and take preferential paths.

Keywords: Hydrodynamics. Modeling. Anoxic-aerobic bioreactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento típico da curva de um experimento tipo pulso.....	22
Figura 2 - Comportamento típico de um experimento tipo degrau.	23
Figura 3 - Condição de contorno para um vaso fechado.	25
Figura 4 - Condição de contorno para um vaso aberto.....	26
Figura 5 - Curva de DTR em função da variação do número de dispersão.	27
Figura 6 - Curva de DTR em função da variação do número de reatores.	28
Figura 7 - Biorreator combinado anóxico-aeróbio.....	34
Figura 8 - Foto de uma unidade de suporte Biobob®.	35
Figura 9 - Pontos de coleta do reator.....	36
Figura 10 - Fluxograma da etapa anaeróbia.....	37
Figura 11 - Fluxograma da etapa aeróbia.	38
Figura 12 - Fluxograma das etapas com recirculação.	39
Figura 13 - Procedimento experimental dos ensaios.....	39
Figura 14 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA I.	44
Figura 15 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA II.	44
Figura 16 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA III.	45
Figura 17 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA IV.	45
Figura 18 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA V.	46
Figura 19 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA I.	46
Figura 20 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA II.	47
Figura 21 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA III.	47
Figura 22 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA IV.	48
Figura 23 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA V.	48
Figura 24 - Resposta do modelo aos dados experimentais módulo anaeróbio.	50
Figura 25 - Resposta do modelo de aos dados experimentais módulo aeróbio.	51
Figura 26 - Resposta do modelo aos dados experimentais módulo com recirculação.	51
Figura 27 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA I)....	53
Figura 28 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA II)...	54
Figura 29 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA III)..	54
Figura 30 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA IV).	55
Figura 31 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA V).	55
Figura 32 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA I).....	56
Figura 33 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA II).....	57
Figura 34 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA III).....	57
Figura 35 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA IV).	58
Figura 36 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA V).	58
Figura 37 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA I).	59
Figura 38 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA II).	59
Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA III).	60
Figura 40 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA IV).	60
Figura 41 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA V).	61
Figura 42 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA I).....	61
Figura 43 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA II).....	62
Figura 44 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA III).....	62
Figura 45 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA IV).	63
Figura 46 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA V).	63
Figura 47 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA I..	69
Figura 48 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA II.	70

Figura 49 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA III.	72
Figura 50 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA IV.	73
Figura 51 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA V.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Procedimento Experimental.....	40
Tabela 2	Modelos, equações e parâmetros proposto do Levenspiel.....	41
Tabela 3	Equações referentes aos modelos avaliados no ajuste.....	43
Tabela 4	Avaliação do modelo a ser utilizado para ajuste dos dados experimentais por meio dos critérios propostos.....	49
Tabela 5	Média e IC estimados por reamostragem x t-Student.....	52
Tabela 6	Parâmetros estimados para os modelos de Levenspiel.....	64
Tabela 7	Parâmetros estimados para os modelos de Danckwerts.....	66
Tabela 8	Avaliação do modelo recomendado.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS

AIC	Critério de informação de Akaike
BIC	Critério de informação Bayesiano
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
CSTR	Mistura perfeita
D/μL	Número de dispersão
DBO₅	Demanda bioquímica de oxigênio durante cinco dias
DQO	Demanda química de oxigênio
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
E	Curva do tipo Pulso
erf	função erro
F	Curva do tipo degrau
GD-TA	Modelo de grande dispersão tanque aberto
IC	Intervalo de confiança
MAPA	Ministério da Agricultura e Pesquisa Agropecuária
NaCl	Cloreto de Sódio
N	Número de reatores em série
N₂	Nitrogênio molecular
N-CSTR	Modelo de N-Reatores em série
NH₃	Amônia
N-NH₄	Nitrogênio na forma de íon amônio
N-NO₂	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO₃	Nitrogênio na forma de nitrato
NTK	Nitrogênio total de Kjeldahl
O₂	Oxigênio Molecular
OD	Oxigênio dissolvido
PD	Modelo de pequena dispersão
Pe	Número de Peclet
PF	Fluxo de pistão
pH	Potencial hidrogeniônico
R²	Coefficiente de correlação de Pearson
SRB	Reator sequencial em batelada
SQR	Soma dos quadrados dos resíduos
SST	Sólidos em suspensão totais

SSV	Sólidos em suspensão voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulico
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
UBAF	Filtro aerado de fluxo ascendente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	O COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DENTRO DE REATORES	18
3.2	DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)	19
3.3	UTILIZAÇÃO DE TRAÇADORES	20
3.3.1	Utilização de Cloreto de Sódio como traçador	21
3.4	INJEÇÃO DO TIPO PULSO	21
3.5	INJEÇÃO DO TIPO DEGRAU	22
3.6	OS MODELOS DE LEVENSPIEL	23
3.6.1	Os modelos de dispersão	24
3.6.1.1	Modelo de pequena dispersão e pequeno desvio do fluxo de pistão	24
3.6.1.2	Modelo de grande dispersão e grande desvio do fluxo de pistão	25
3.6.1.2.1	Condição de contorno para um vaso fechado	25
3.6.1.2.2	Condição de contorno para um vaso aberto	26
3.6.2	Modelo de tanque-em-série	27
3.6.3	Modelo de Danckwerts	28
3.7	SISTEMAS COMBINADOS ANAERÓBIO-AERÓBIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES	29
3.8	UTILIZAÇÃO DO R EM ENSAIOS HIDRODINÂMICOS	30
3.9	MODELAGEM DE DADOS EXPERIMENTAIS	31
3.9	ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT	31
3.10	COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS	32
3.10.1	Crítério de informação de Akaike (AIC)	32
3.10.2	Crítério de informação de bayesiano (BIC)	32
3.10.3	Soma dos quadrados dos resíduos (SQR)	33
3.11	REAMOSTRAGEM BOOTSTRAP	33
4	METODOLOGIA	34
4.1	CONFIGURAÇÃO DO REATOR	34
4.2	SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO	35
4.3	ALIMENTAÇÃO DO BIORREATOR	35
4.4	MONITORAMENTO	36
4.5	FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL	37
4.5.1	Etapa anaeróbia	37
4.5.2	Etapa aeróbia	37
4.5.3	Recirculação	38

4.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.7	CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DOS MODELOS.....	40
4.8	NORMALIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	40
4.9	MODELOS AVALIADOS PARA AVALIAÇÃO DO ESCOAMENTO.....	41
4.10	MODELOS SIGMOIDÁIS PARA TRATAMENTO DOS MODELOS DE LEVENSPIEL.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	DIAGNÓSTICO DO AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	44
5.2	INTERVALO DE CONFIANÇA PARA OS PARÂMETROS DO MODELO DE RICHARDS POR MEIO DE TÉCNICAS DE RE-AMOSTRAGEM	52
5.3	MODELOS DE LEVENSPIEL	55
5.4	MODELO DE DANCKWERTS.....	59
5.5	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ESCOAMENTO POR MEIO DOS MODELOS PROPOSTOS.....	61
5.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE O PERFIL DE ESCOAMENTO DETERMINADO NO TRABALHO	68
5.6.1	Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA I do reator	69
5.6.2	Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA II do reator	70
5.6.3	Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA III do reator	71
5.6.4	Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA IV do reator	72
5.6.5	Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA V do reator	73
6	CONCLUSÕES	75
7	SUGESTÕES.....	76
	<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>77</u>

1 INTRODUÇÃO

A produção brasileira atingiu 766 mil de toneladas de queijo em 2016 gerando uma quantidade significativa de efluentes e subprodutos, em destaque, o soro de queijo (MAPA, 2016).

Segundo Prazeres et al. (2012) o soro de queijo possui valores elevados de matéria orgânica, proporcionando variações na DQO de 50.000 a 102.000 mg.l⁻¹ e na DBO de 27.000 a 60.000 mg.l⁻¹, demonstrando uma capacidade de poluição 100 vezes maior que um efluente doméstico comum que, tipicamente, apresenta valores médios entre 250 a 800 mg.L⁻¹ de DQO e 110 a 500 mg.L⁻¹ de DBO (CASTRO, 2010).

Tendo conhecimento que a demanda de água da população brasileira para suas necessidades básicas pessoais e para atividades de produção vem aumentando significativamente ano após ano devido ao crescimento populacional que já ultrapassou 200 milhões de habitantes; e de forma contrária, a disponibilidade deste recurso vem se tornando cada vez mais escassa, uma solução para esse problema é o tratamento adequado das águas residuais, que em posterior podem ser recuperadas por meio do processo de autodepuração dos corpos de água.

Implantar uma unidade de tratamento de águas residuais implica em custos financeiros, e este é um dos fatores relevantes para escolha do processo de tratamento a ser implantado. De Nardi, Zaiat e Foresti (1997) destacam que a eficiência e o desempenho de reatores relacionam-se com suas características de escoamento do líquido. Estudos sobre os mecanismos hidrodinâmicos em reatores biológicos possibilitam o conhecimento do comportamento hidráulico no interior do reator, bem como a detecção de problemas associados a presença de anomalias (zonas mortas e curto circuitos hidráulicos) e a comparação de diferentes configurações de reatores.

Diagnósticar os problemas operacionais e realizar a caracterização de novos equipamentos tanto em escala piloto como em escala plena são atividades comuns nos processos industriais. Um instrumento no processo de diagnóstico e caracterização da hidrodinâmica do reator é a interpretação das curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) (MARTIN, 2000).

O conhecimento da DTR de um reator é necessária para descrever o quão distante o escoamento se encontra da idealidade e assim possibilitar o diagnóstico de problemas operacionais comuns como curto-circuito hidráulicos e volumes mortos. Este conhecimento é de particular interesse para sistemas biológicos como reatores

anaeróbicos. Muitos desses sistemas biológicos desenvolvem zonas mortas, e a interpretação adequada da DTR pode ajudar a definir o volume ativo (HALL, 1985).

A experiência com tratamento anaeróbio ganhou atenção devido a sua operação se dar de forma mais simples, econômica, com baixa produção de sólidos e ainda possibilitar a utilização energética do metano produzido. Vias de tratamento anaeróbio tem sido estudada e aprimorada principalmente em países em desenvolvimento como: Brasil, Colômbia, México, Índia além da Holanda, onde surgiu (JORDÃO, 2014).

O uso de ambientes de programação para o desenvolvimento da caracterização hidrodinâmica de reatores por meio de algoritmos, tem se mostrado um instrumento de grande valia no que diz respeito a modelagem. A linguagem de programação R, além de ser de domínio público, fornece uma ampla variedade de aplicações estatísticas, tais como modelagem linear e não-linear, testes estatísticos clássicos, análises de séries temporais e um dos seus pontos fortes é a geração de gráficos de forma bastante simples (NAGEL, 2015).

Dessa forma, o presente trabalho propõe avaliar as características hidrodinâmicas do biorreator combinado anóxico-aeróbio que opera de maneira contínua; buscando identificar o comportamento de escoamento do líquido nem seu interior, por meio da modelagem matemática e das curvas de DTR possibilitando também identificação da presença de possíveis anomalias (Zonas mortas e Estagnação de fluído)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do projeto é realizar a modelagem hidrodinâmica do biorreator anóxico-aeróbio com recirculação da fase líquida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização hidrodinâmica de cada módulo do reator.
- Avaliação dos modelos hidrodinâmicos (dispersão e reatores em série) e modelo de Danckwerts (1953).
- Validação estatística dos modelos propostos.
- Comparação da modelagem matemática por meio da otimização tradicional (algoritmo de Levenberg-Marquardt).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DENTRO DE REATORES

Reatores são utilizados em diversas áreas, dentre elas: tratamento físico-química, tratamento de água e processos biológicos no tratamento de efluentes. Reatores biológicos do ponto de vista prático não se comportam como os reatores ideais, descritos vastamente na literatura. Considerar a idealidade é conveniente, a fim de obter equações de desempenho de forma mais simples. Para descrever um reator real é necessário estabelecer um padrão de escoamento, gerando análises mais precisas e equações de desempenho mais realistas.

Algumas razões para tal o desvio da idealidade podem advir dos seguintes aspectos (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1985):

- Dispersão, onde há transporte longitudinal de partículas em razão de turbulências e difusão molecular;
- Curto circuitos hidráulicos, onde há estratificação de parte das partículas, devido, por exemplo, a diferença de densidade, não exatamente a questões físicas do sistema, sendo o resultado uma diminuição no tempo de residência efetivo (tempo de detenção hidráulica);
- Volumes mortos, onde há locais do sistema que não contribuem para a passagem do fluxo, permanecendo “inativas”, resultando em fator semelhante ao que ocorre nos curtos-circuitos. Geralmente encontrados em cantos de tanques, lado interno de curvas e abaixo de vertedores.

O conhecimento do comportamento hidrodinâmico de um reator desempenha um papel de grande importância. Identificar a presença de possíveis anomalias dentro do reator, possibilita a otimização do mesmo, bem como o aumento de escala, maximizando a eficácia do reator, reduzindo trabalho, tempo e custos (YIANATOS et al., 2017).

Um grande número de operações de engenharia envolvem o estudo do comportamento dos fluidos. Os cálculos tem geralmente base no pressuposto de que o comportamento de escoamento ocorre na forma de fluxo de pistão em tais sistemas. Essa condição não pode ser aplicada em alguns casos, uma vez que a

mistura longitudinal ocorre. A velocidade longitudinal de qualquer elemento irá variar devido a posição do elemento, este estando próximo de uma superfície sólida, sofrerá atuação de forças que vão diminuir a velocidade, enquanto em outras vezes, estará perto do centro de um canal e movendo-se a uma velocidade maior do que a média (DANCKWERTS, 1953).

Albuquerque e Santana (2004) afirmam que uma das causas do baixo desempenho de reatores está relacionado com a má distribuição do líquido que afetam a distribuição dos substratos que entram no sistema bem como os produtos de sua reação.

No estudo realizado por Liu et al (2007) foi verificado que a hidrodinâmica e o grau de mistura dentro de um reator têm forte influência sobre o contato entre o substrato e a comunidade microbiana podendo interferir na transferência de massa, bem como no potencial do reator.

O comportamento hidrodinâmico de reatores pode ser realizado por meio da metodologia estímulo resposta, no qual se utiliza um traçador de concentração conhecida que possibilita a obtenção da distribuição do tempo de residência (DTR) do fluído. De modo que, adição deste traçador não altere os processos físico-químicos e biológicos do fluído no interior do reator (BELINI et al., 2012).

Para a caracterização hidrodinâmica de reatores, considera-se dois tipos de escoamento ideais na modelagem, o escoamento pistonado e o de mistura perfeita, pois na maioria dos casos estes escoamentos resultam em desempenhos diferentes, e geralmente um deles se encaixa ao processo escolhido (LEVENSPIEL, 2012).

3.2 DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)

Os estudos de DTR só passaram a ser amplamente utilizados no início da década de 1950, quando Danckwerts (1953) deu organização a estrutura para o tema de DTR, definindo a maioria das equações de interesse (FOGLER, 2002).

A DTR tem grande impacto em muitos processos industriais. Alguns produtos podem ser sensíveis ao tempo de processamento, como por exemplo, na secagem, se algum produto for descarregado antes do seu tempo ótimo, ele ainda pode estar úmido e estragar. No entanto, se ele sai do sistema após o seu tempo ideal, ele pode ser estar impróprio, devido a, por exemplo, desnaturação de proteínas (BACHMANN; TSOTAS, 2015). O mesmo comportamento pode ser esperado dentro da área de tratamento de efluentes, uma vez que, se o escoamento do fluido for

antecipado ou retardado, pode indicar indícios de anomalias na configuração do reator.

A DTR é uma medida que diz respeito ao tempo que um fluido permanece em escoamento dentro de um reator (HALL, 1985). Como o mapeamento da distribuição da velocidade e percurso das moléculas de um fluido dentro de um reator experimental é pouco praticável o conceito de DTR é um instrumento útil nessa tarefa.

A DTR pode ser determinada experimentalmente injetando-se uma substância química inerte, chamada de traçador, e medindo a concentração do traçador no efluente, em função do tempo. O traçador utilizado no sistema deve ser uma espécie não reativa, facilmente detectável e ter propriedades físicas semelhantes à do material em estudo além de ser completamente solúvel no mesmo (FOGLER, 2002). As injeções de traçador podem ser feitas de diferentes formas, tais como: aleatória, degrau, pulso ou periódica (LEVENSPIEL, 2012).

Segundo Kreutz (2012) a importância de avaliar o comportamento hidrodinâmico de reatores ocorre devido a este permitir a obtenção das curvas de DTR do líquido. A partir das análises das curvas de DTR pode-se determinar o regime hidráulico de escoamento, bem como o grau de mistura do fluido no reator.

3.3 UTILIZAÇÃO DE TRAÇADORES

Traçadores são substâncias que ao se misturarem ao fluido que irá escoar dentro do reator devem manter suas características. Sua presença no ponto de medição deve apresentar uma detecção precisa.

Para Levenspiel (2012), alguns cuidados devem ser tomados durante o método experimental.

- Deve-se utilizar um traçador que tenha ao menos a mesma densidade do fluido que irá escoar dentro do vaso;
- A injeção do traçador deve ser feita por meio da secção transversal proporcional a vazão do fluido;
- A medição deve ser feita na secção transversal de saída.

Segundo Dantas et al. (2008), experimentos de laboratório demonstraram que problemas com a DTR podem surgir em função do traçador utilizado ao invés do

método experimental. Os traçadores utilizados em experimentos necessitam serem melhor estudados e devem obedecer aos seguintes critérios:

- Evitar o fenômeno da cauda na curva da DTR;
- Nenhuma adsorção em biomassa;
- Nenhuma adsorção em bolhas de gás (CO₂, O₂, CH₄ ou N₂);
- Estabilidade durante o processo (pH e redox);
- Solubilidade em água e na água residuária;
- Faixa de concentração com resposta linear e boa sensibilidade.

Um aspecto a ser considerado na seleção do traçador é seu peso molecular, pois este está associado com sua capacidade de difusão, uma vez que a difusão é inversamente proporcional ao peso molecular da substância. A difusividade do traçador é um fenômeno não hidráulico, o que pode levar a não representar com exatidão o comportamento do fluido no vaso. Recomenda-se um traçador com alto peso molecular deve ser preferido (LEVENSPIEL, 2012). O fenômeno da cauda da DTR pode ser evitado com o uso de um traçador que não adsorva nem se difunda no empacotamento ou na biomassa.

3.3.1 Utilização de Cloreto de Sódio como traçador

A utilização de cloreto de sódio como traçador apresenta vantagens de ser pouco reativo, baixo custo, além de fácil detecção. O uso desse reagente como traçador é otimizada quando aplicado em meios de baixas concentrações de sódio, e a medida que a concentração do meio aumenta, a quantidade de traçador deve ser aumentada a fim de melhor visualização do pico das curvas de idade de saída (TEEFY, 1996).

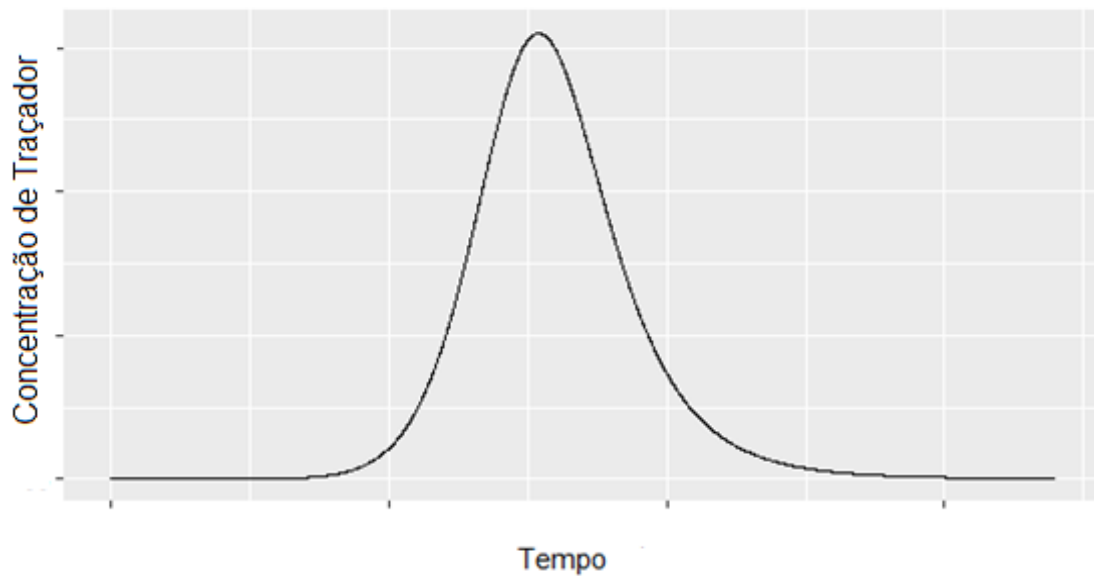
3.4 INJEÇÃO DO TIPO PULSO

Um experimento do tipo pulso (E) é realizado pela adição de uma quantidade conhecida de traçador imediatamente a montante da entrada do reator, sendo adicionado de uma só vez em um curto espaço de tempo (TEEFY, 1996).

Uma dificuldade enfrentada com a injeção tipo pulso está na própria forma de injeção, pois o tempo para introdução do traçador deve ser desprezível em relação

ao tempo de detenção hidráulica esperado para o reator. Além disso, a dispersão do traçador deve ser mínima do ponto da injeção até a entrada do reator (FOGLER, 2002). O padrão típico de uma curva E é mostrado na figura 1.

Figura 1 - Comportamento típico da curva de um experimento tipo pulso.



Fonte: Do autor.

3.5 INJEÇÃO DO TIPO DEGRAU

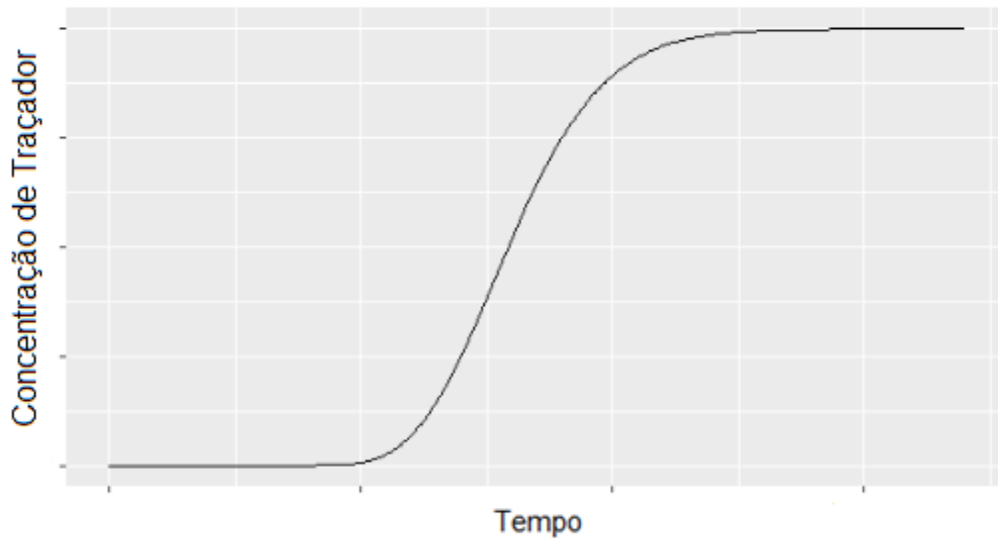
No experimento tipo degrau (F), a concentração de traçador na alimentação do reator é mantida em um nível até a concentração no efluente ser igual a do traçador utilizado na alimentação do reator, assim o ensaio pode então ser finalizado (FOGLER, 2002).

Não é necessário conhecer quantidade inicial de traçador, para esse tipo de experimento, porém como desvantagens, apresenta maior consumo de traçador e maior dificuldade no tratamento dos dados por envolver diferenciação (LEVENSPIEL, 2012).

A figura 2 exemplifica o comportamento típico de uma curva tipo F. A equação 1 é utilizada para relacionar as curvas de DTR de experimentos do tipo pulso (E) e degrau (F).

$$\frac{dF}{dt} = E \quad (1)$$

Figura 2 - Comportamento típico de um experimento tipo degrau.



Fonte: Do autor.

3.6 OS MODELOS DE LEVENSPIEL

O objetivo da modelagem hidrodinâmica é simular os fenômenos físicos envolvidos com o escoamento do fluido no interior do reator. Os modelos são úteis para representar o escoamento em reatores reais, permitindo o aumento de escala e diagnóstico de um escoamento não adequado.

Os modelos matemáticos aplicados a hidrodinâmica dos reatores são capazes de, usando informações sobre as curvas de DTR do reator, descrever desvios da idealidade de um reator de mistura completa (CSTR) ou de fluxo de pistão (PFR). Esses modelos empregam o uso de parâmetros como o número Peclet (Pe), o número de dispersão ($D/\mu L$) ou o número de tanques em série (N) em conjunto com o tempo de residência médio (TDH). Tais modelos surgem como alternativa a necessidade de empregar técnicas de fluido dinâmicas computacionais complexas, restringindo sua consideração a um único parâmetro característico. A magnitude de tais parâmetros podem fornecer informações sobre os desvios do comportamento do reator em relação aos dois extremos ideais (MARTIN, 2000).

Algumas conclusões podem ser retiradas ao observarmos o comportamento das curvas de DTR obtidas pelos modelos de Levenspiel.

- A medida que o traçador percorre o reator a curva vai se tornando mais larga e espalhada;
- Os parâmetros para tais modelos são: o número de dispersão e o número de reatores;

3.6.1 Os modelos de dispersão

O espalhamento global do tempo de residência pode ser representado pelo número de dispersão $D/\mu L$, conhecido por coeficiente de dispersão lateral ou longitudinal. O coeficiente de dispersão é uma medida que aumenta com o espalhamento da DTR (BACHMANN; TSOTAS, 2015).

A dispersão longitudinal, indica se na hidrodinâmica do reator ocorre grande ou pequena dispersão do escoamento. O número de dispersão é representado pela razão $D/\mu L$. Sendo D o coeficiente de difusão longitudinal, μ a velocidade de escoamento e L o comprimento do reator.

Um número de dispersão elevado, tendendo ao infinito, indica um rápido espalhamento da curva do traçador, caracterizando um reator como mistura perfeita, ao passo que um baixo número de dispersão, indica um espalhamento lento da curva. O número de dispersão sendo igual a zero, indica o comportamento pistonado do reator. Os modelos de dispersão podem ser divididos em modelos de pequena dispersão e modelos de grande dispersão, em função do valor do número de dispersão (LEVENSPIEL, 2012).

3.6.1.1 Modelo de pequena dispersão e pequeno desvio do fluxo de pistão

Segundo Levenspiel (2012), quando a curva é estreita, ou seja, passa pelo ponto de medição mais rápido comparado ao tempo de detenção médio, como resultado, pode-se afirmar que o espalhamento da curva não muda significativamente a medida que o traçador passa pelo ponto de medição, caso tenhamos um número de dispersão $(D/\mu L) < 0,01$. A equação 2 representa o modelo de pequena dispersão (PD).

$$E_0 = \frac{1}{\sqrt{(4\pi)(D/\mu L)}} \exp \frac{-((1-\theta^2))}{(4)(D/\mu L)} \quad (2)$$

3.6.1.2 Modelo de grande dispersão e grande desvio do fluxo de pistão

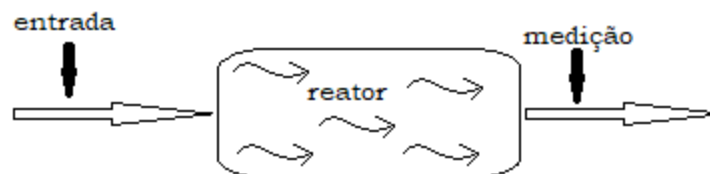
Neste modelo temos uma curva larga, que ao passar de modo suficientemente lento pelo ponto de medição muda de forma, tornando-se uma curva larga e espalhada. Fornecendo uma curva E assimétrica, sendo o número de dispersão $(D/\mu L) > 0,01$.

Diferentemente do modelo de pequena dispersão, as condições de contorno do sistema devem ser levadas em consideração. O quão turbulento o escoamento ocorre na entrada e saída do reator afetam a forma da curva do traçador (LEVENSPIEL, 2012).

3.6.1.2.1 Condição de contorno para um vaso fechado

Para esta condição de contorno, considera-se que o escoamento fora do reator é diferente do escoamento no interior, comportando-se como um fluxo pistonado antes de adentrar o vaso, com coeficiente de dispersão igual a zero. A figura 3 ilustra o comportamento para a condição de contorno de um vaso fechado.

Figura 3 - Condição de contorno para um vaso fechado.



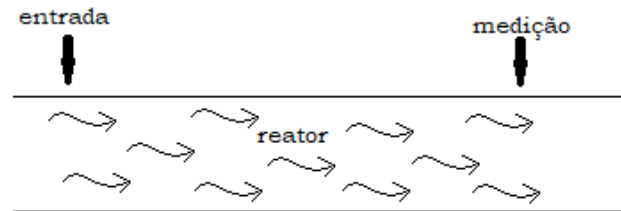
Fonte: adaptado de Levenspiel (2012)

Levenspiel (2009) publicou expressões para estimar o tempo de residência médio (TDH) e variância dos dados do sistema para as condições de contorno de um vaso fechado, porém não relatou uma solução analítica para obtenção das curvas de DTR.

3.6.1.2.2 Condição de contorno para um vaso aberto

Para um vaso aberto, o escoamento se dá sem ocorrer perturbações nos contornos do reator, ou seja, não ocorre mudanças no escoamento durante a entrada e saída do vaso. A figura 4 ilustra a condição de contorno para um vaso aberto.

Figura 4 - Condição de contorno para um vaso aberto.



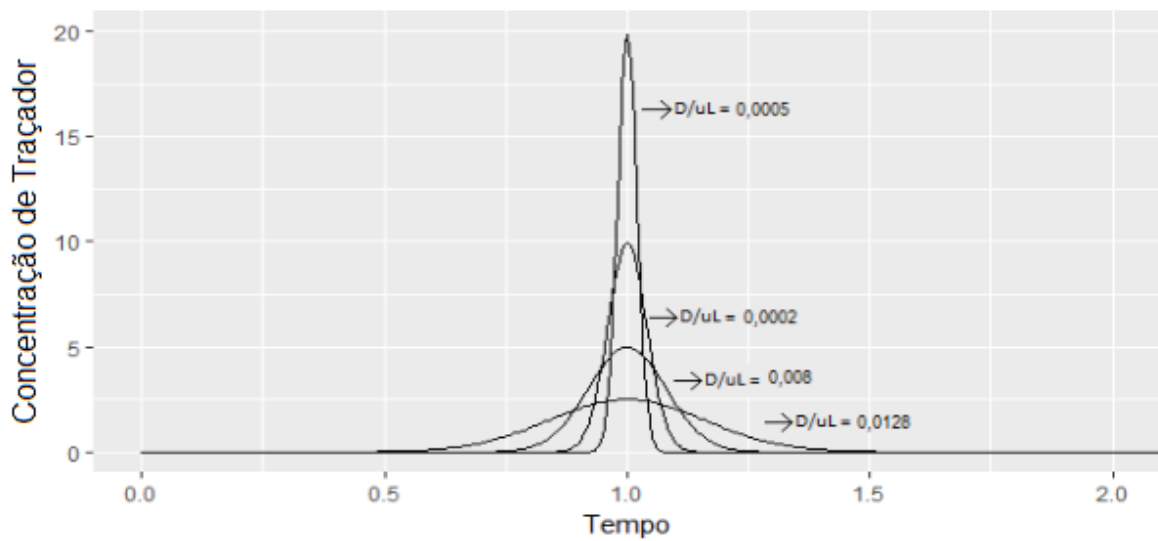
Fonte: adaptado de Levenspiel (2012)

A equação 3 representa o comportamento dos valores preditos pelo modelo de grande dispersão tanque aberto (GD-TA).

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{(4\pi)(D/\mu L)\theta}} \exp \frac{((1-\theta^2))}{((4\theta)(D/\mu L))} \quad (3)$$

A figura 5 ilustra o comportamento das curvas de DTR em função da variação do parâmetro do número de dispersão ($D/\mu L$). Nota-se que a medida que o número de dispersão diminui, a variância dos pontos amostrais também diminui, tornando a curva menos larga e mais simétrica.

Figura 5 - Curva de DTR em função da variação do número de dispersão.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

3.6.2 Modelo de tanque-em-série

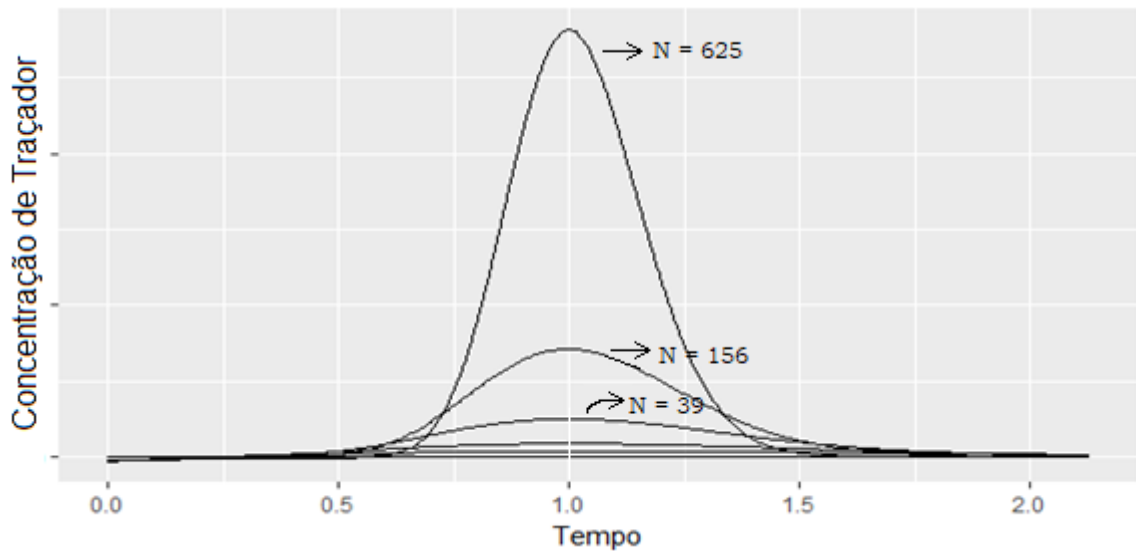
Este modelo se baseia no número de reatores (N) de mesmo volume, uniformemente agitados, por onde o fluido escoar por meio dos mesmos, sequencialmente posicionados.

O valor numérico de N está diretamente ligado ao grau de mistura. Entende-se que para valores de $N > 50$ temos um desvio muito pequeno do fluxo pistonado. Quanto maior for o valor de N menor será a variância, e por consequência menor será o espalhamento da curva do traçador (LEVENSPIEL, 2012).

Para Martin (2000), o modelo de tanques-em-série apresenta a vantagem de ser um modelo simples, podendo ser usado com qualquer cinética, de fácil compreensão, podendo estender seu uso para todos os arranjos de compartimentos com ou sem recirculações. Além de possuir a vantagem de que as definições dos limites de entrada e medição não são requeridas (Condições de contorno), sendo a melhor opção a ser utilizada quando o número de reatores (N) é baixo.

O comportamento da curva de DTR para o modelo de N -CSTR pode ser observado de acordo com a figura 6 onde a curva tende a se tornar simétrica a medida que o valor de N aumenta.

Figura 6 - Curva de DTR em função da variação do número de reatores.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

A equação 4 representa o modelo de tanque em série.

$$E_{\theta} = \frac{(N(N\theta))^{N-1}}{((N-1)!)} e^{-N\theta} \quad (4)$$

3.6.3 Modelo de Danckwerts

Objetivando tratar de forma direta os dados brutos de um experimento tipo degrau, o modelo de Danckwerts pode ser utilizado. Este modelo baseia-se no número de dispersão ($D/\mu L$).

Segundo Damasceno (2008), a aplicação do modelo de Danckwerts é válida para pequenos números de dispersão ($D/\mu L < 0,01$), então, os modelos de PD e Danckwerts são equivalentes em termos da determinação do número de dispersão. Essa observação é importante, considerando que o tratamento matemático é menos complexo nos modelos propostos por Levenspiel, facilitando a aplicação desta técnica na caracterização de reatores.

3.7 SISTEMAS COMBINADOS ANAERÓBIO-AERÓBIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Para que o tratamento dos esgotos sanitários seja eficiente e atendam aos requisitos legais estabelecidos regidos pela legislação ambiental vigente e os padrões de qualidade dos corpos hídricos sejam respeitados, uma das alternativas, é o emprego de técnicas que combinam sistemas anaeróbio e aeróbio, uma vez que, na maioria dos casos, reatores anaeróbios operando de forma isolada dificilmente atendem a esses critérios.

Segundo Delgene's et al. (1998) dentre e as opções para o tratamento biológico de efluentes, os sistemas combinados anaeróbios-aeróbios se mostram promissores, além da remoção de matéria orgânica, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), acontece de forma bastante satisfatória. Para a remoção biológica de nutrientes, é necessária uma combinação entre as fases anaeróbias e aeróbia, bem como a submissão da população microbiana as condições cíclicas destas duas fases, fator decisivo para garantir a eficiência da remoção biológica.

Domingues e Nair (2005), Chernicharo (2005) e Wang et al. (2009) destacam os pontos positivos na aplicação de processos combinados anaeróbios-aeróbios. Tais vantagens residem na obtenção de melhorias significativas na eficiência do tratamento de efluentes, no que diz respeito a remoção de material carbonáceo e nitrogênio. Além de proporcionar algumas vantagens frente as vias de tratamento convencionais; podendo destacar, a baixa potência requerida de aeração na fase aeróbia, menor produção de lodo e, ainda os menores custos de implementação e operação.

Lacalle et al. (2001) realizaram o tratamento de efluente industrial com elevada carga orgânica ($10400 \text{ mg DQO.l}^{-1}$) e nitrogênio (790 NTK.l^{-1}) através de um sistema combinado entre um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) e um filtro aerado de fluxo ascendente (UBAF), onde o efluente do UBAF era recirculado ao UASB. Os autores obtiveram remoção de DQO e nitrogênio de 98% e 91% respectivamente, com razão de recirculação de 6,7.

Callado e Foresti (2001), alcançaram altas eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes em um sistema composto por reatores sequenciais em batelada (SBR) onde os processos de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo ocorriam no segundo reator SBR, que operou sobre ciclos aeróbio e anóxico, para tratar o efluente anaeróbio do primeiro reator SBR.

Em um trabalho realizado por Moura, Damianovic e Foresti (2012), foi utilizado um reator de leito fixo estruturado, operado com aeração intermitente e recirculação do efluente, priorizando a remoção de material carbonáceo e nitrogênio no tratamento de esgoto sintético. Os autores obtiveram eficiência de remoção de 89% para DQO amostras brutas e 82% para nitrogênio total, e reportam sobre a importância na continuação dos estudos com este modelo de reator em maior escala e utilizando-se o esgoto sanitário ao invés do sintético.

Para van Haandel e van der Lubbe (2007), um problema enfrentado na aplicação de pré-tratamento anaeróbico, é a dificuldade de posterior remoção de nitrogênio devido ao aumento da proporção nitrogênio total Kjeldhal/demanda química de oxigênio (NTK/DQO) (há remoção de material orgânico, mas não de nitrogênio) no efluente anaeróbico, causando um efeito negativo sobre a taxa de nitrificação e a capacidade de desnitrificação.

Mota e von Sperling (2009) relatam que uma relação NTK/DQO igual a 0,125 é excepcionalmente elevada para o esgoto bruto e indica que a disponibilidade de material orgânico para a desnitrificação é pouca, sendo uma das razões pelas quais a desnitrificação completa se torna impossível em uma única câmara anóxica.

Um dos problemas encontrados no sistema combinado anaeróbico-aeróbico é encontrar a condição ótima de funcionamento para cada sistema de forma integrada (BODIK et al., 2003).

Estudos tem demonstrado o potencial dos reatores compartimentados Anaeróbios/Aeróbios para o tratamento de esgoto sanitário (BALOCH, 2011; CAO et al., 2011; HASSAN & DAHLAN, 2013; LIU, TIAN & CHEN, 2010).

3.8 UTILIZAÇÃO DO R EM ENSAIOS HIDRODINÂMICOS

O R (R Core Team, 2015) é um sistema para programação e estatística computacional de domínio público utilizado para manipulação e análise de dados, geração de gráficos e até interfaces para outras linguagens de programação, corporações como a Ford (HINER et al., 2012), e o Facebook (AMIRTHA, 2014) fazem uso da linguagem como parte de suas ferramentas.

Segundo o índice da comunidade TIOBE, um indicador atualizado mensalmente que diz respeito a popularidade de diversas linguagens de programação, baseado no número de engenheiros qualificados em todo mundo, cursos disponibilizados e fornecedores terceirizados, a linguagem R tem apresentado constante crescimento, ocupando em março de 2017 a 14ª posição.

A linguagem de programação R e seu ambiente de desenvolvimento fornecem uma ampla variedade de aplicações estatísticas, tais como modelagem linear e não-linear, testes estatísticos clássicos, análises de séries temporais e um dos seus pontos fortes é a geração de gráficos de alto nível de forma bastante simples (NAGEL, 2015).

3.9 MODELAGEM DE DADOS EXPERIMENTAIS

De acordo com Bassanezi (2002) a modelagem matemática consiste na arte de transformar problemas da realidade em problemas matemáticos e resolvê-los interpretando suas soluções na linguagem do mundo real. Um modelo pode ser definido como qualquer instrumento matemático que possa reproduzir uma realidade física de um sistema, com alguma fidelidade. Sua complexidade é função do grau de detalhe com o que se deseja o modelo. O principal objetivo da modelagem matemática é prever o comportamento de um sistema, o que possibilita a determinação das condições operacionais ótimas de um processo.

Todo modelo é apenas um conjunto de equações, a confiança em uma dada informação aumenta gradativamente conforme não conseguimos desmenti-la. Um modelo é confiável não quando é verdadeiro, o que de fato é impossível provar, mas sim quando não é falso. Essa visão pragmática da verdade por trás da verdade é o que define os testes de hipóteses e o nível de confiança em um modelo (COUTO, 2016).

Depois de propor o modelo que descreva o comportamento dos dados experimentais é necessário realizar o ajuste do modelo com os dados reais obtidos durante o experimento, variando os coeficientes livres com intuito de encontrar os mais adequados.

3.9 ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT

O método de ajuste de Levenberg-Marquardt é um algoritmo de minimização pertencente aos métodos dos gradientes (MARQUARDT, 1963). Que propõe um esquema de derivação ao método de Gauss-Newton para convergência mais rápida, bastante utilizado em ambientes de otimização, em especial durante a minimização dos mínimos quadrados.

Esse método apresenta convergência em menos iterações que o método de Gauss-Newton, mas requer mais cálculos e um esforço computacional maior já que a cada interação resolve vários sistemas lineares.

3.10 COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS

A literatura apresenta diversos critérios para avaliação e comparação de modelos que podem ser utilizados para verificar a qualidade de ajuste, tais como coeficiente de correlação de Pearson (R^2), critério de informação de Akaike (AIC), critério de informação bayesiano (BIC), Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR).

3.10.1 Critério de informação de Akaike (AIC)

De acordo com este modelo, nem sempre o modelo mais parametrizado é o melhor, pois este utiliza o princípio da parcimônia na escolha do melhor modelo (BURNMAN; ANDERSON, 2004). Menores valores de AIC refletem em um melhor ajuste (AKAIKE, 1974). A equação 5 demonstra como é calculado o critério.

$$AIC = -2\log L(\theta) + 2 p \quad (5)$$

Em que: p é o número de parâmetros, e $\log L(\theta)$ é o valor do logaritmo da função de verossimilhança que leva em consideração as estimativas dos parâmetros.

3.10.2 Critério de informação de bayesiano (BIC)

Bem como o AIC, este critério também leva em conta a parametrização, e quanto menor for o valor de BIC melhor será o ajuste do modelo (SCHWARZ, 1978). A equação 6 demonstra como é calculado o critério.

$$BIC = -2\log L(\theta) + p \quad \log(6)$$

Em que: n é o número de observações utilizadas para ajustar a curva.

3.10.3 Soma dos quadrados dos resíduos (SQR)

Para comparação e avaliação dos modelos estabelecidos pelo pesquisador, pode-se calcular a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) por meio do somatório da diferença entre os valores dos dados experimentais (Y experimental) e os valores preditos por meio dos modelos avaliados (Y modelo), previsto pela equação 7. Considera-se o modelo que produzir menor SQR.

$$\text{SQR} = \sum(Y \text{ experimental} - Y \text{ modelo}) \quad (7)$$

3.11 REAMOSTRAGEM BOOTSTRAP

Segundo Ferreira (2009), a re-amostragem bootstrap é um método de obtenção de intervalos de confiança para realização de inferência, que se baseia na distribuição de valores de uma amostra aleatória de tamanho n e re-amostrar, com reposição, a amostra original, formando assim uma nova amostra de tamanho n . O processo de re-amostragem deve ser repetido milhares de vezes a fim de obter de forma satisfatória o desvio padrão das médias amostrais bootstrap e por fim, obter o intervalo de confiança bootstrap padrão.

Bradley Efron, inventor do bootstrap, sugeriu em 1993 que o número de repetições 200, ou mesmo com 25 repetições, são mais que o suficiente para estimar medidas erros padrão. 1000 repetições são suficientes para estimar intervalos de confiança (EFRON; TIBSHIRANI, 1993).

Efron (1979), recomenda fortemente o uso do procedimento Bootstrap para avaliação dos intervalos de confiança dos parâmetros de um modelo.

4 METODOLOGIA

Os dados da pesquisa foram coletados por Okamoto, Poloni e Ribeiro (2014) seguindo o mesmo procedimento experimental avaliado por Lima (2014) de acordo com as condições descritas na seção.

4.1 CONFIGURAÇÃO DO REATOR

Para o desenvolvimento do estudo, foi utilizado um biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo, que opera de maneira contínua, instalado na Universidade de São Paulo (USP) campus Pirassununga. O reator é apresentado na figura 7.

Figura 7 - Biorreator combinado anóxico-aeróbio.



Fonte: Lima, 2012.

Trata-se de uma estação de tratamento experimental em escala piloto. O biorreator possui volume total de 400 l dividido em cinco compartimentos chamados de módulos (A, B, C, D e E). Todos os módulos possuem as mesmas dimensões: cada um com 0,5 m de altura e 0,45 m de diâmetro. O módulo anaeróbio (módulo A) com biomassa suspensa, era seguido de dois módulos anaeróbios com biomassa

imobilizada (módulos B e C). Acima dos módulos anaeróbios existe um sistema de aeração responsável por fornecer ar a mais dois módulos aeróbios (D e E).

4.2 SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO

O suporte utilizado foi o BioBob®, estrutura de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, fornecido pela empresa Bioproj© Tecnologia Ambiental Ltda. Cada unidade possui 2,5 cm de comprimento e 2,5 de diâmetro, com uma área superficial de 270.000 m².m³. Preenchendo o interior dos módulos B, C, D e E. A figura 8 mostra uma unidade do BioBob®.

Figura 8 - Foto de uma unidade de suporte Biobob®.



Fonte: Lima, 2014.

4.3 ALIMENTAÇÃO DO BIORREATOR

A alimentação do biorreator foi realizada por uma bomba tipo diafragma ProMinent® gamma/ L 0713 na forma de injeção tipo degrau.

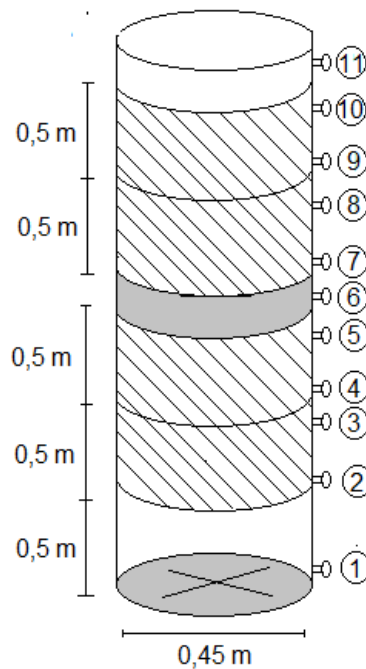
Em uma primeira etapa o biorreator foi alimentado por água de abastecimento público objetivando calibrar a sonda. Após um determinado tempo foi substituída a alimentação por uma solução salina de 1g. l⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl) que foi utilizado como traçador nesse estudo. Em todas as etapas avaliadas, o traçador foi injetado anteriormente a bomba.

4.4 MONITORAMENTO

O monitoramento da concentração de traçador (NaCl) foi realizado pela sonda YSIXL600, que aferiu condutividade, para a aquisição de pontos durante cada ensaio, o qual era finalizado até se atingir o segundo patamar da curva sigmoidal. Os dados foram coletados a cada 10 segundos e armazenados em uma planilha eletrônica.

O biorreator possuía 11 pontos de coleta, sendo 1 de entrada, 1 de saída, 5 nos módulos anaeróbios e 4 nos módulos aeróbios. As medições nesse estudo foram realizadas no ponto 6 para as etapas anaeróbias e no ponto 11 para a etapa aeróbia e a etapa com recirculação. A figura 9 ilustra os pontos de coleta.

Figura 9 - Pontos de coleta do reator.



Fonte: do autor.

As amostras foram coletadas nos pontos de coleta e dispostas em um Becker de 1 l, com mínima agitação, ficando em contato com a sonda até que houvesse estabilidade dos dados obtidos.

4.5 FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL

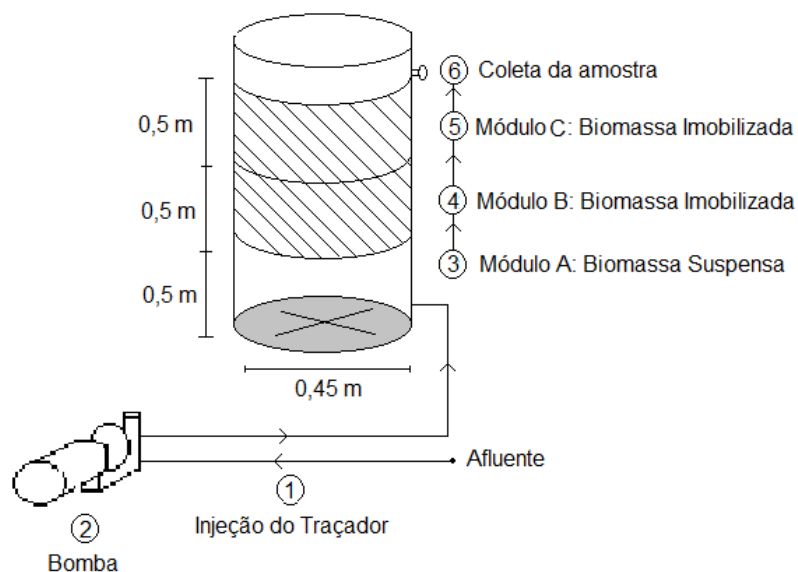
A seção a seguir, descreve sequencialmente o fluxograma do experimento, desde a injeção do traçador, que ocorreu sempre no ponto 1, a passagem pelos módulos envolvidos, até a coleta realizada por Okamoto, Poloni e Ribeiro (2014).

4.5.1 Etapa anaeróbia

Na Etapa I, os módulos anaeróbios A, B e C foram submetidos a uma vazão de $0,06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ com um tempo de detenção hidráulica de 48h.

Na Etapa II, os mesmos módulos, operaram com vazão $0,12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, modificando também o tempo de detenção hidráulico para 24h. A coleta das amostras ocorreu no ponto 6. A figura 10 representa o fluxograma das etapas anaeróbias.

Figura 10 - Fluxograma da etapa anaeróbia.



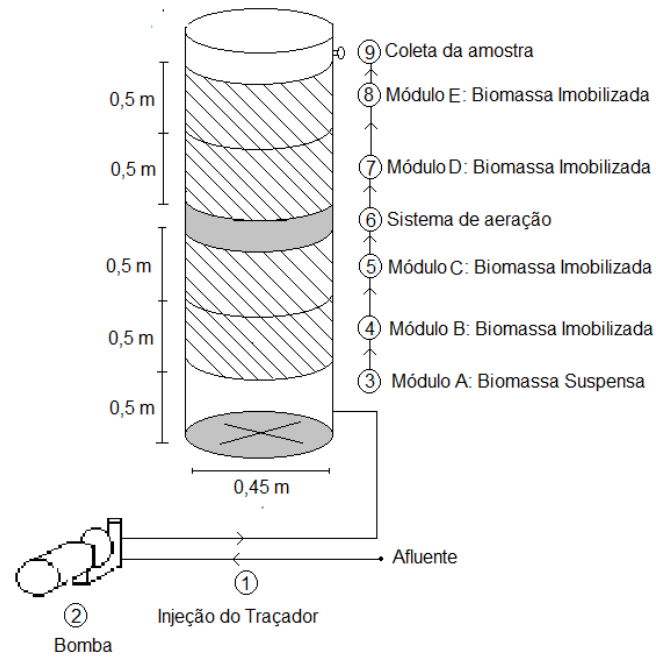
Fonte: do autor.

4.5.2 Etapa aeróbia

A partir da Etapa III, instalaram-se os módulos D e E, sendo estes módulos aeróbios, com TDH total aplicado ao biorreator de 48 horas. O TDH adotado para a fase anaeróbia foi determinado na Etapa II, sendo 24h para a fase anaeróbia e 24h para a fase aeróbia. A vazão se manteve a mesma da Etapa II. Uma vazão de 2,5

$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de ar comprimido foi controlado para manter a concentração de oxigênio dissolvido superior a $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ nos módulos aeróbios. A coleta da amostra nessa etapa ocorreu no ponto 9. O fluxograma da etapa aeróbia é apresentado na figura 11.

Figura 11 - Fluxograma da etapa aeróbia.



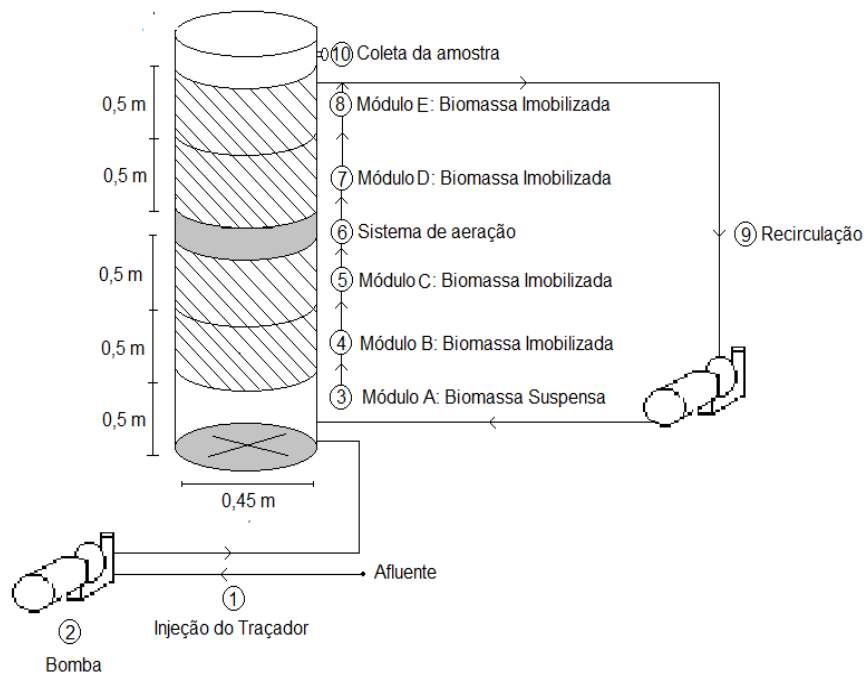
Fonte: do autor.

4.5.3 Recirculação

Nas Etapas IV e V, o reator passou a ser chamado de biorreator combinado anóxico-aeróbio, pois foi operado empregando recirculação de efluente da zona aeróbia para a zona anóxica.

Durante as Etapas IV e V, as taxas de recirculação de 1:1 e 2:1 foram testadas respectivamente. Assim, a influência da taxa de recirculação foi avaliada para um TDH constante (48h) definidos na Etapa III. A coleta da amostra nessa etapa ocorreu no ponto 10. A figura 12 apresenta o fluxograma das etapas envolvendo recirculação.

Figura 12 - Fluxograma das etapas com recirculação.

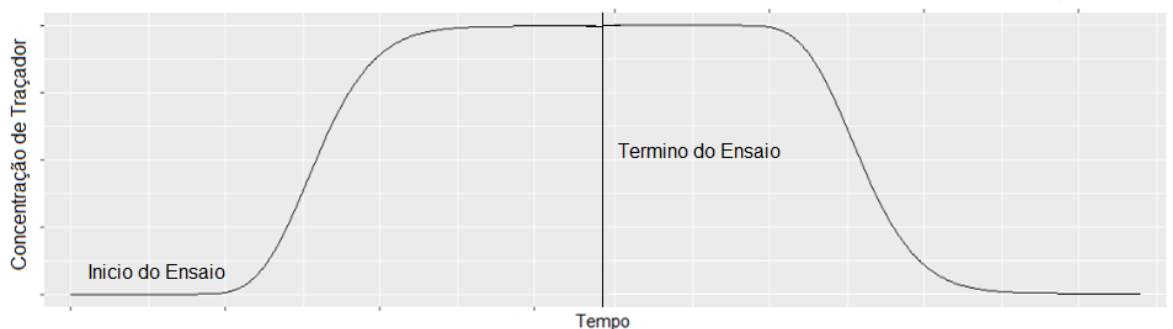


Fonte: do autor.

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após a realização de cada ensaio, o reator foi novamente alimentado com água de abastecimento por um tempo correspondente a 5 vezes o tempo de residência, para enfim realizar um novo ensaio, esta estratégia foi adotada visando a eliminação de qualquer NaCl residual que permaneça no sistema advindos do ensaio anterior. O procedimento experimental de como foram conduzidos os ensaios pode ser observado na figura 13.

Figura 13 - Procedimento experimental dos ensaios.



Fonte: Do autor.

Foram avaliadas as condições hidrodinâmicas nos diferentes módulos que compõem o reator com objetivo de permitir a caracterização hidrodinâmica para o efluente nas diferentes etapas do sistema. Cada condição foi avaliada em triplicata. A tabela 1 descreve as condições operacionais, as mesmas avaliadas por Lima (2014), que foram testadas no presente trabalho.

Tabela 2 - Procedimento Experimental

Etapa	Módulos envolvidos	TDH (horas)	Vazão (l.min ⁻¹)	Recirculação
I	A B C	48	0,06	Não
II	A B C	24	0,12	Não
III	A B C D E	24 anaeróbio 24 aeróbio	0,12	Não
IV	A B C D E	24 anaeróbio 24 aeróbio	0,12	1:1
V	A B C D E	24 anaeróbio 24 aeróbio	0,12	2:1

Fonte: Lima, 2014.

4.7 CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DOS MODELOS

Segundo Emiliano (2009), ao selecionar modelos, é preciso ter em mente a inexistência de modelos absolutos, ou seja, mais de um modelo pode descrever um mesmo fenômeno. Há apenas modelos aproximados da realidade que, causam perda de informações. Deste modo, é necessário fazer a seleção do “melhor” modelo, dentre aqueles que foram ajustados, para explicar o fenômeno em estudo.

Dentre as diversas metodologias utilizadas para este fim, neste trabalho realizou-se uma análise comparativa dos critérios de informação de Akaike (AIC), Bayesiano (BIC), e a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) quanto a sua performance, para seleção de modelos.

4.8 NORMALIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Objetivou-se homogeneizar os dados de condutividade brutos coletados por Okamoto, Poloni e Ribeiro (2014), a fim de evitar problemas com diferentes escalas os dados coletados foram normalizados de acordo com a equação 8, adaptando os valores obtidos a uma escala que variou de 0 a 1.

$$\text{novo } x = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (8)$$

Em que:

X: valor numérico de condutividade da amostra coletada num dado tempo;

X min: menor valor de condutividade obtido na coleta durante o ensaio;

X max: maior valor de condutividade obtido na coleta durante o ensaio.

4.9 MODELOS AVALIADOS PARA AVALIAÇÃO DO ESCOAMENTO

No estudo foram testados os modelos clássicos propostos por Levenspiel (2009) e o modelo de Danckwerts (1953).

Nos modelos de Levenspiel (2009) foram avaliados os modelos de pequena dispersão (PD), Grande Dispersão Tanque Aberto (GD-TA) e N-Reatores em série (N-CSTR). O modelo de Grande Dispersão Tanque Fechado não foi avaliado por não apresentar disponível uma solução analítica. As equações representativas dos modelos bem como os parâmetros de interesse para o estudo são apresentadas na tabela 2.

Tabela 3 - Modelos, equações e parâmetros proposto do Levenspiel (2009).

(continua)

Parâmetro	Equação
Tempo de detenção hidráulica experimental	$TDH = \frac{\sum ti \cdot E(t)}{\sum E(t)}$
Variância	$\sigma^2 = \frac{\sum ti^2 \cdot E(t)}{\sum E(t)} - TDH^2$
Variância adimensional	$\sigma^2_{\Theta} = \frac{\sigma^2}{TDH^2}$
E adimensional	$E_{\Theta} = TDH \cdot E(t)$
Tempo adimensional	$\Theta = \frac{ti}{TDH}$
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão	$\frac{D}{\mu \cdot L} = \frac{\sigma^2_{\Theta}}{2}$
E adimensional	$E_{\Theta} = \frac{1}{\sqrt{[(4\pi)(D/\mu L)]}} \exp \frac{[(1-\theta^2)]}{[(4)(D/\mu L)]}$

Tabela 2 - Modelos, equações e parâmetros proposto do Levenspiel (2009).

(conclusão)

Parâmetro	Equação
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Variância adimensional	$\sigma^2_{\Theta ta} = 2\left(\frac{D}{\mu.L}\right) + 8\left(\frac{D}{\mu.L}\right)^2$
E adimensional	$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{[(4\pi)(D/\mu L)\theta]}} \exp \frac{[(1-\theta^2)]}{[(4\theta)(D/\mu L)]}$
Modelo de tanques em série (N-CSTR)	
Número de reatores	$N = \frac{1}{\sigma^2_{\theta}}$
E adimensional	$E_{\theta} = \frac{[N(N\theta)]^{N-1}}{[(N-1)!]} e^{-N\theta}$

Fonte: Levenspiel, 2009.

Objetivando trabalhar com os dados sem derivação, o modelo de Danckwerts também foi utilizado para avaliar o comportamento hidrodinâmico do reator. A equação (9) do modelo utiliza como parâmetro o número de dispersão ($D/\mu L$).

$$F = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1-v\theta/V}{2\sqrt{\frac{v\theta D}{V\mu L}}} \right) \right] \quad (9)$$

Em que:

v: Velocidade do fluido;

V: Volume do reator

 θ : Tempo adimensional; $\frac{D}{\mu L}$: Número de dispersão.

4.10 MODELOS SIGMOIDÁIS PARA TRATAMENTO DOS MODELOS DE LEVENSPIEL

Para o ajuste no R por meio do algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizou-se do pacote *minpack.lm* (ELZHOV et al.,2016), assim o comportamento dos dados, foram avaliados para os seguintes modelos: Gompertz, Boltzmann e Richards. Esses modelos foram selecionados por apresentarem crescimento sigmoidal, similar ao

padrão de crescimento das curvas de DTR em um experimento do tipo degrau, com isso objetivou-se facilitar o posterior tratamento matemático para os modelos de Levenspiel (2009).

As equações representativas dos modelos testados para o ajuste podem ser verificadas na tabela 3.

Tabela 4 - Equações referentes aos modelos avaliados no ajuste.

Modelo	Equação
Gompertz	$A1 * \exp(-\exp(-A2*(Tempo-c)))$
Boltzmann	$A2 + \frac{A1 - A2}{1 + \exp((Tempo-c)/x)}$
Richards	$A2 + \frac{A1 - A2}{1 + (\frac{Tempo}{c})^x}$

Fonte: Florentino, 2010.

Em que:

A1, A2, c, x: Coeficientes dos modelos testados;

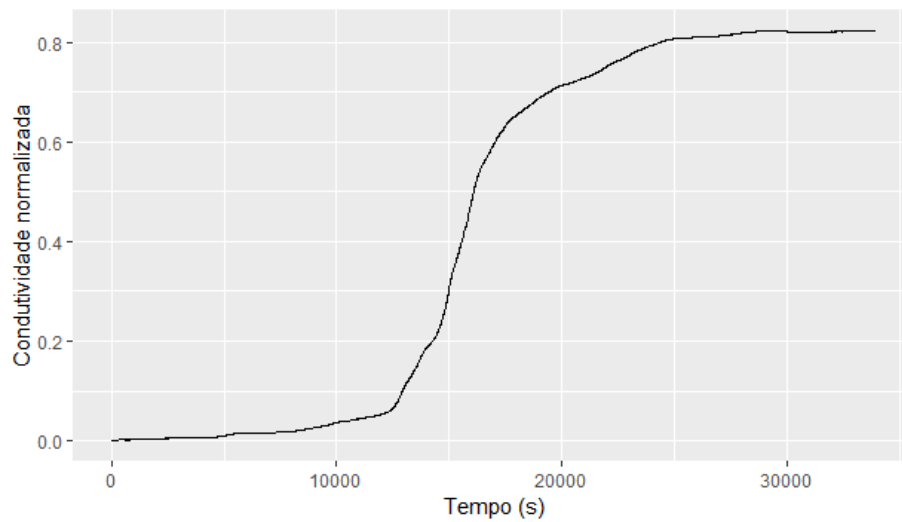
Tempo: Tempo experimental;

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIAGNÓSTICO DO AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

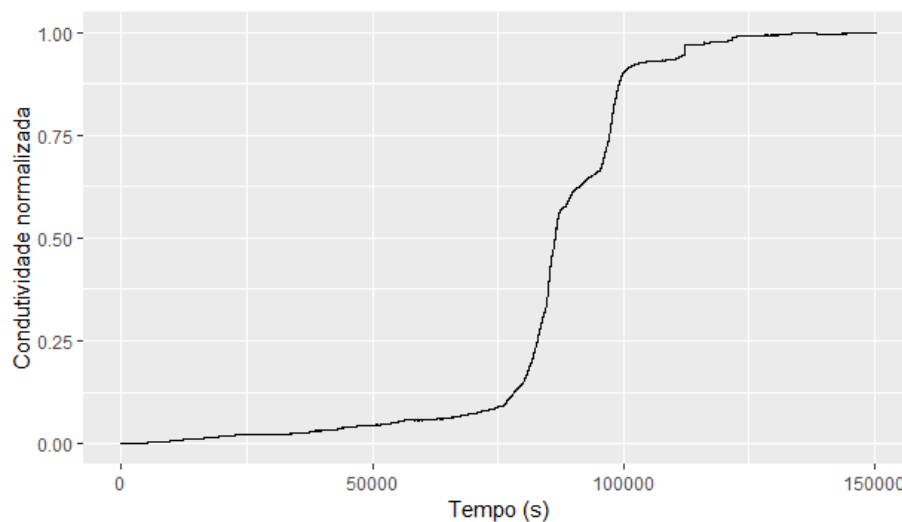
Para determinação do regime de escoamento, os dados brutos foram primeiramente normalizados. As figuras 14 a 18 descrevem o comportamento hidrodinâmico na forma de curva de distribuição de tempo de residência (DTR) dos dados de condutividade normalizados (F) em função do tempo, das etapas I, II, III, IV e V respectivamente.

Figura 14 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA I.



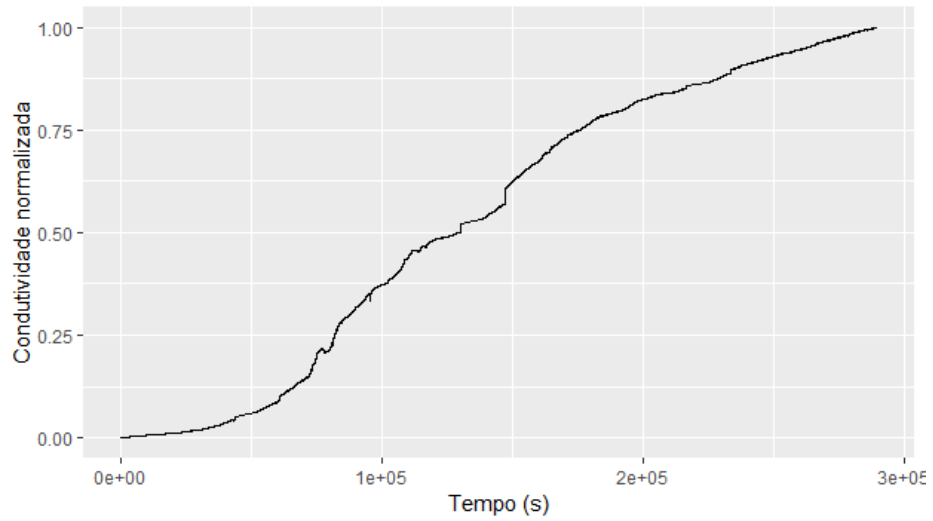
Fonte: do autor.

Figura 15 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA II.



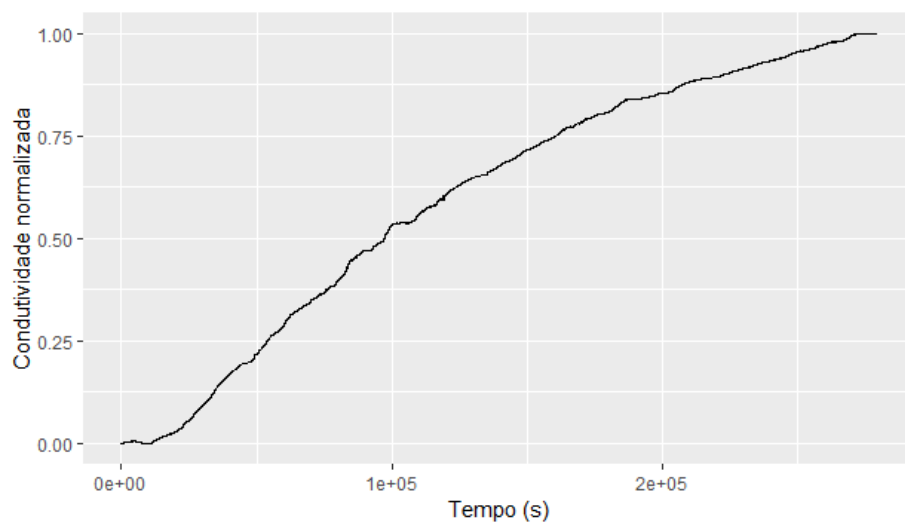
Fonte: do autor.

Figura 16 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA III.



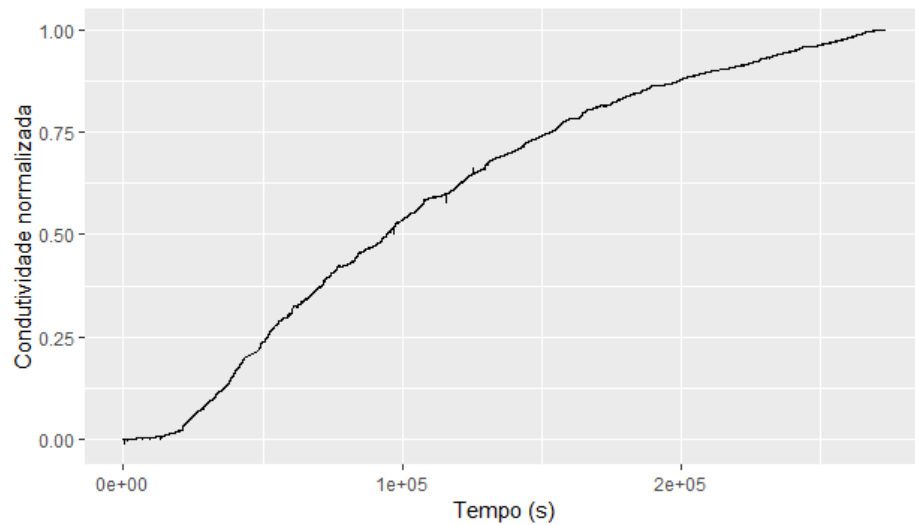
Fonte: do autor.

Figura 17 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA IV.



Fonte: do autor.

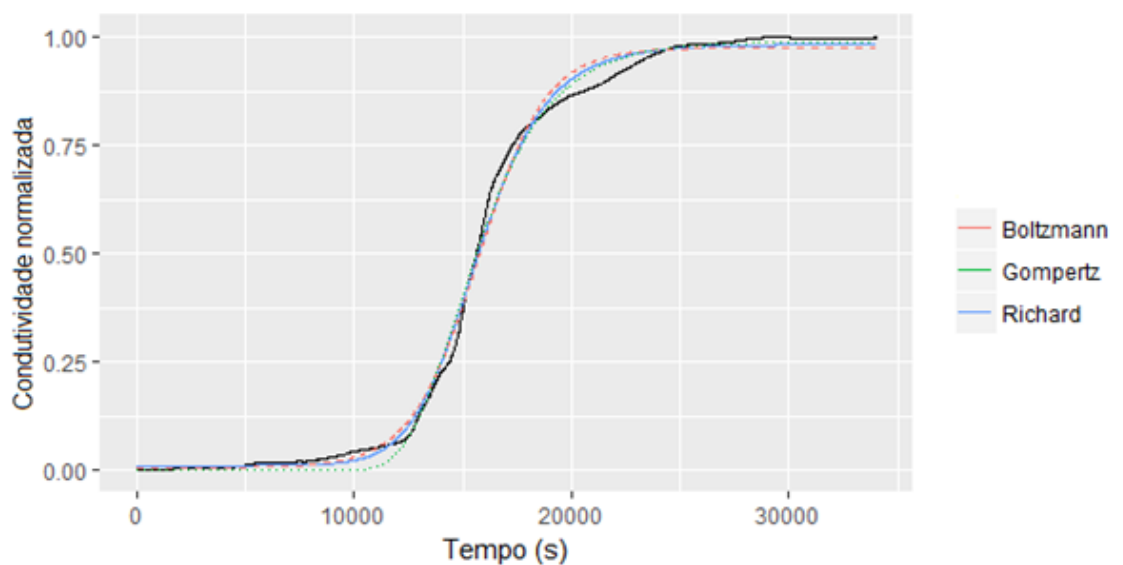
Figura 18 - Comportamento dos dados experimentais da ETAPA V.



Fonte: do autor.

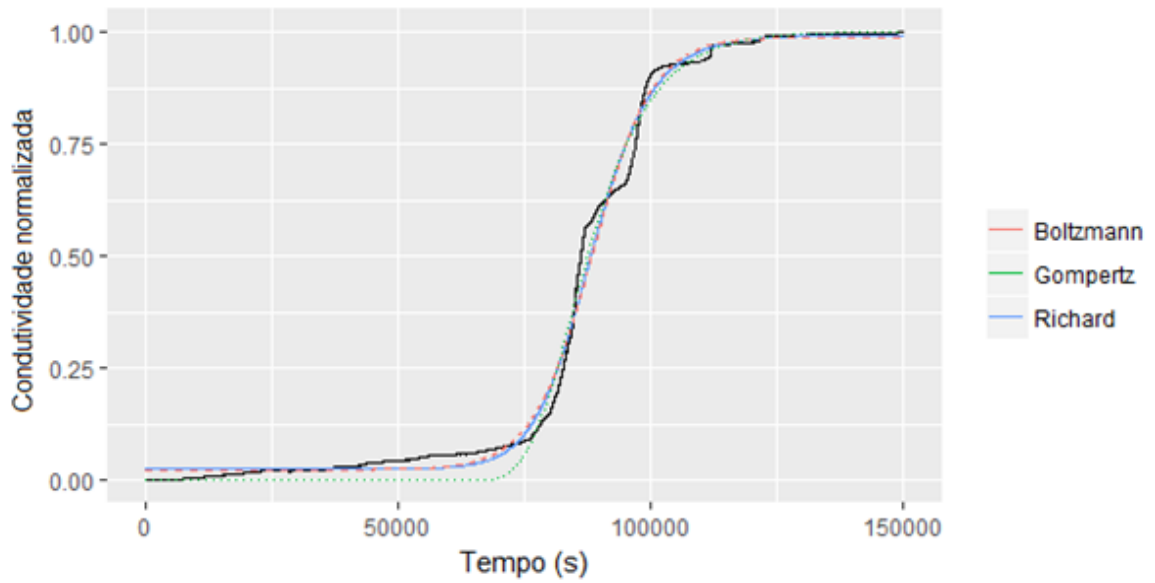
O ajuste dos modelos de Boltzmann, Gompertz e Richards aos dados experimentais pode ser verificado nas figuras de 19 a 23. Para comparação e avaliação dos modelos utilizados nesse trabalho, foi estimada a soma dos quadrados dos resíduos (SQR), Critério de informação de Akaike (AIC) e Critério de informação Bayesiano (BIC). O modelo que apresentou melhor performance diante dos critérios preestabelecidos neste trabalho foi utilizado para o ajuste. Os valores estimados podem ser verificados na tabela 4.

Figura 19 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA I.



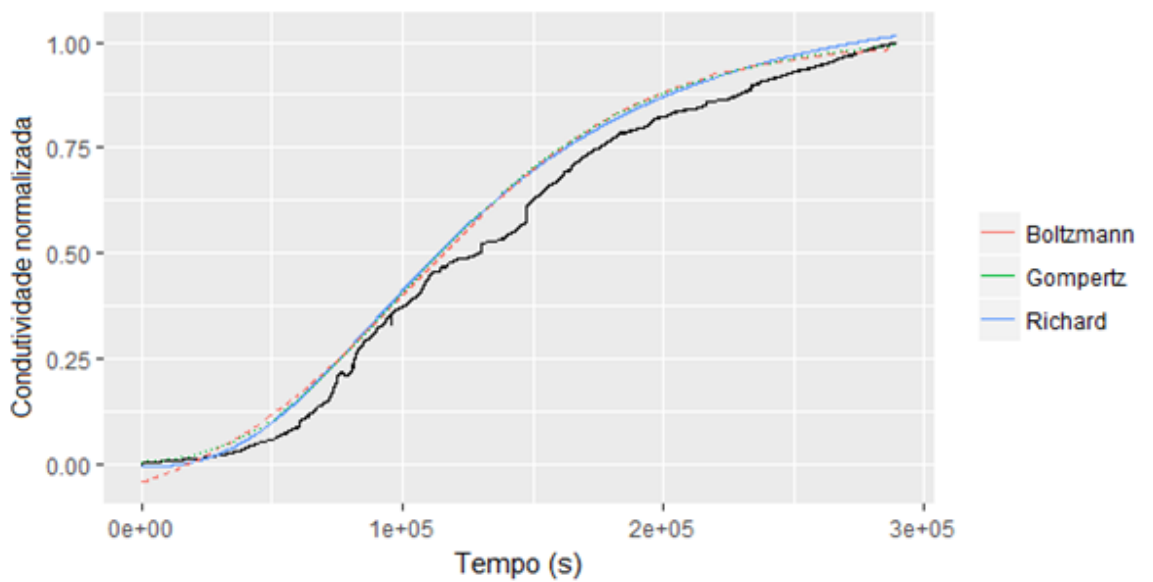
Fonte: do autor.

Figura 20 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA II.



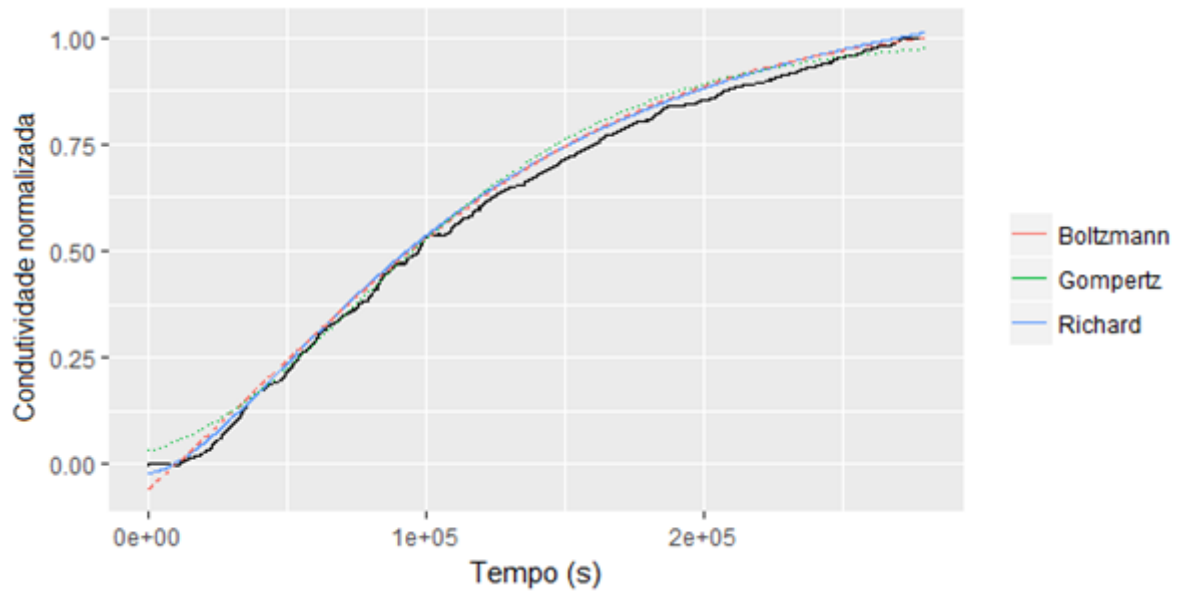
Fonte: do autor.

Figura 21 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA III.



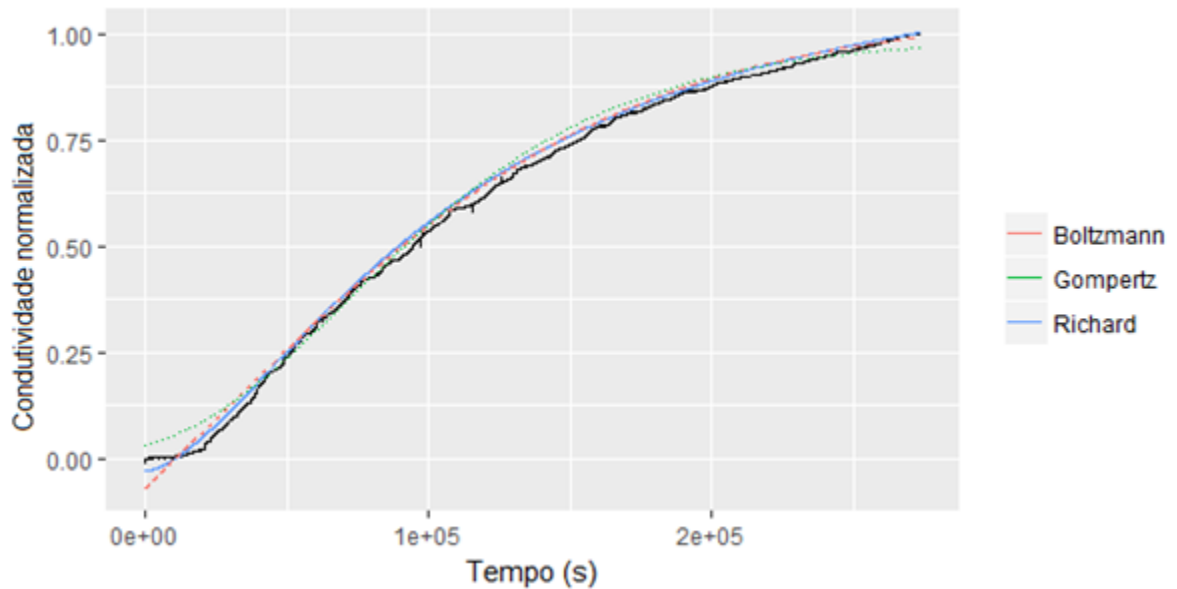
Fonte: do autor.

Figura 22 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA IV.



Fonte: do autor.

Figura 23 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos testados na ETAPA V.



Fonte: do autor.

Tabela 4 - Avaliação do modelo a ser utilizado para ajuste dos dados experimentais por meio dos critérios propostos.

MODELO	BOLTZMANN			GOMPERTZ			RICHARD		
	AIC	BIC	SQR	AIC	BIC	SQR	AIC	BIC	SQR
ETAPA I	-15274.65	-15243.99	0.0255	-15863.14	-15838.61	0.0234	-16472.44	-16441.79	0.0214
ETAPA II	-67167.26	-67129.16	0.0259	-59508.82	-59478.34	0.0335	-68066.29	-68028.19	0.0252
ETAPA III	-126296.4	-126255.4	0.0203	-135673.4	-135640.6	0.0169	-143945.7	-143904.7	0.0139
ETAPA IV	-157674.8	-157633.8	0.0229	-126458.8	-126426.0	0.0290	-185648.6	-185607.7	0.0197
ETAPA V	-153460.4	-153419.5	0.0186	-125941.9	-125909.2	0.0277	-180179.4	-180138.5	0.0143

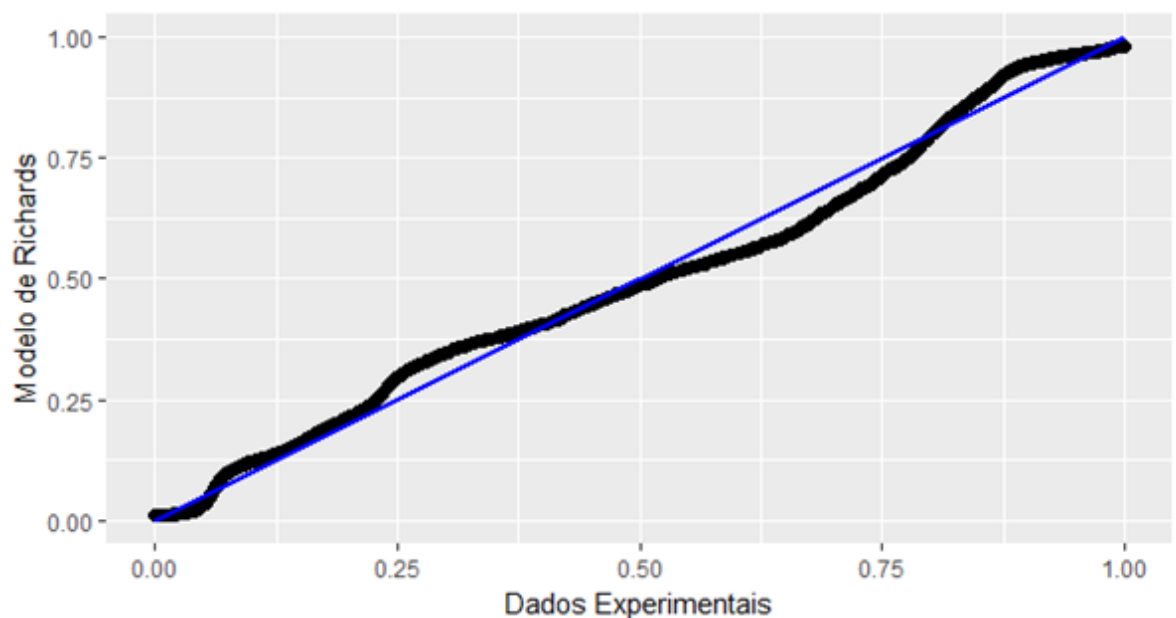
Fonte: do autor.

Em todos os critérios avaliados, como pode ser verificado nas tabelas de avaliação, o modelo de Richards sempre se mostrou superior aos demais para ajuste dos dados experimentais, então o mesmo foi utilizado. De acordo com Martin (2000) esse comportamento possivelmente é explicado pelo fato de que a sigmoide gerada pelo modelo de Richards apresenta simetria em relação ao ponto de inflexão.

Por meio das figuras de ajuste dos dados experimentais ao modelo adotado, observa-se que não há nenhuma indicação de problemas na utilização do modelo de Richards. As figuras 24, 25 e 26 apresentam respectivamente a análise das respostas ao modelo dos módulos anaeróbios, aeróbios e com recirculação. Em adição ao recurso visual, a qualidade do ajuste foi avaliada por meio de uma análise da normalidade dos resíduos.

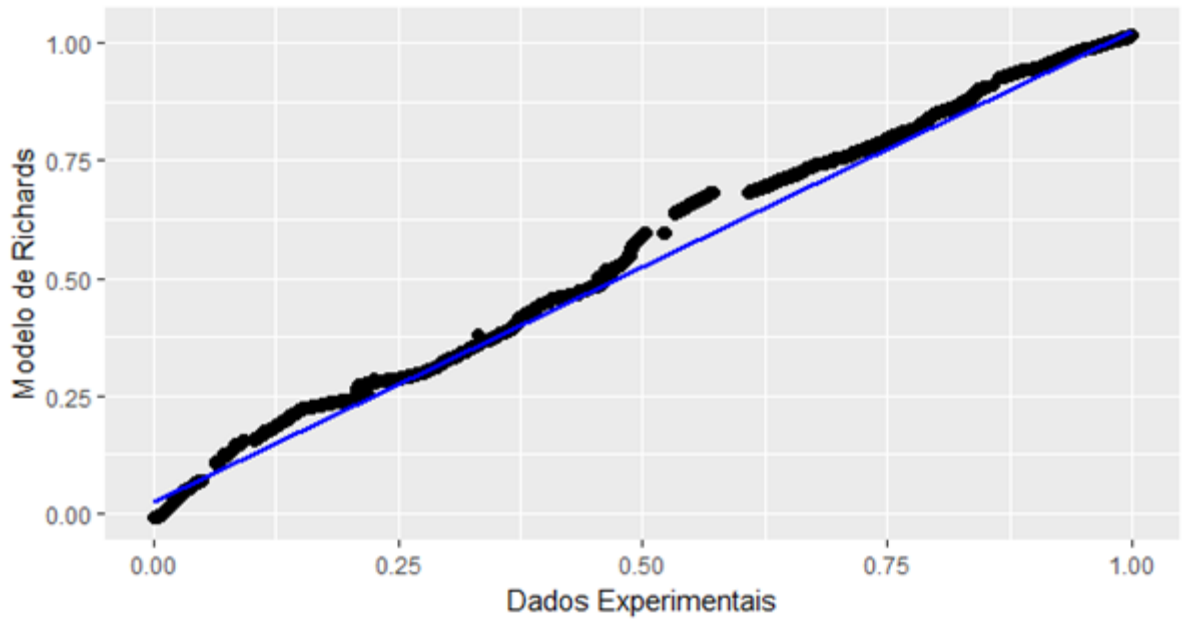
Testes de normalidade são sensíveis ao tamanho amostral. Amostras grandes ($n > 30$), de acordo com o teorema do limite central tendem a apresentar distribuição normal. Devido ao elevado tamanho amostral, os resíduos foram avaliados através do teste de Kolmogorov-Smirnov (teste K-S).

Figura 24 - Resposta do modelo aos dados experimentais módulo anaeróbio.



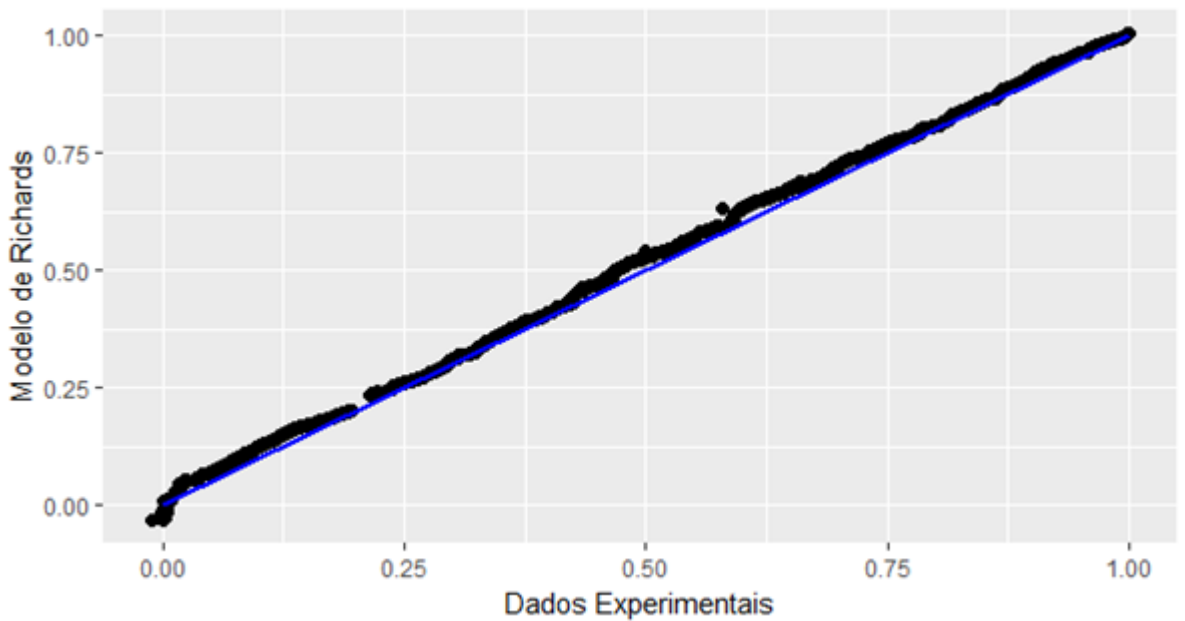
Fonte: do autor.

Figura 25 - Resposta do modelo de aos dados experimentais módulo aeróbio.



Fonte: do autor.

Figura 26 - Resposta do modelo aos dados experimentais módulo com recirculação.



Fonte: do autor.

A normalidade dos resíduos foi avaliada por meio do teste K-S que com o nível de significância de confiança estatística de 95%, mostrou que, em todas as etapas, não existem evidências para rejeitar a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição normal. Comprovando a adequação do ajuste do modelo de Richards aos dados experimentais.

5.2 INTERVALO DE CONFIANÇA PARA OS PARÂMETROS DO MODELO DE RICHARDS POR MEIO DE TÉCNICAS DE RE-AMOSTRAGEM

A tabela 5 apresenta a média dos valores dos parâmetros ajustados obtidos pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt, que apresentaram menor SQR, a partir dos valores propostos inicialmente. Todos os parâmetros foram significativos com nível de significância de 5%.

Também foi feita a comparação entre os intervalos de confiança entre os métodos Bootstrap e t de Student. Os intervalos de confiança (IC) estimados por ambos os métodos, apresentam 95% de confiança estatística.

Tabela 5 - Média e IC estimados por reamostragem x t-Student.

(continua)

ETAPA I					
Parâmetro	Média	Bootstrap		t-Student	
		Inferior	Superior	Inferior	Superior
A ₁	1.19e ⁻⁰²	0.009817872	0.013952447	0.00992180	0.01393776
A ₂	9.82e ⁻⁰¹	0.9788904	0.9867439	0.9788602	0.9868042
p	9.93	9.189475	10.769455	9.143693	10.752515
x ₀	1.57e ⁺⁰⁴	15124.47	16219.80	15143.15	16250.42
ETAPA II					
A ₁	2.68e ⁻⁰²	0.02580723	0.99449636	-0.4482288	0.6953229
A ₂	9.94e ⁻⁰¹	0.02674934	0.99512810	0.3257366	1.4687239
p	1.49e ⁺⁰¹	-15.23060	15.61189	-5.897267	29.716376
x ₀	8.85e ⁺⁰⁴	87102.59	89543.37	87367.18	89732.51
ETAPA III					
A ₁	-7.383e ⁻⁰³	-0.00893266	-0.005622232	-0.0084926	-0.0058656
A ₂	1.140	1.128763	1.154813	1.126874	1.153586
p	2.505	2.448844	2.573188	2.441325	2.579747
x ₀	1.248e ⁺⁰⁵	122414.5	126470.4	122780.1	127025.8
ETAPA IV					
A ₁	-1.989e ⁻⁰²	-0.02210800	-0.01807185	-0.0223660	-0.0175250
A ₂	1.274	1.255538	1.298618	1.255284	1.294655
p	1.606	1.565401	1.645434	1.561596	1.651664
x ₀	1.194e ⁺⁰⁵	116417.8	122886.9	116344.0	122554.3

Tabela 5 - Média e IC estimados por reamostragem.

(conclusão)

Parâmetro	Média	Bootstrap		t-Student	
		Inferior	Superior	Inferior	Superior
ETAPA V					
A ₁	-3.060e ⁻⁰²	-0.03246681	-0.02788912	-0.0332194	-0.0285097
A ₂	1.247	1.227548	1.267870	1.228449	1.267931
p	1.598	1.552448	1.652530	1.547673	1.642770
x ₀	1.107e ⁺⁰⁵	108464.2	113703.7	108022.7	113711.4

Fonte: do autor.

A comparação visual entre os intervalos de confiança dos parâmetros de ajuste do modelo de Richards pode ser verificada por meio das figuras 27 a 31.

Figura 27 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA I).

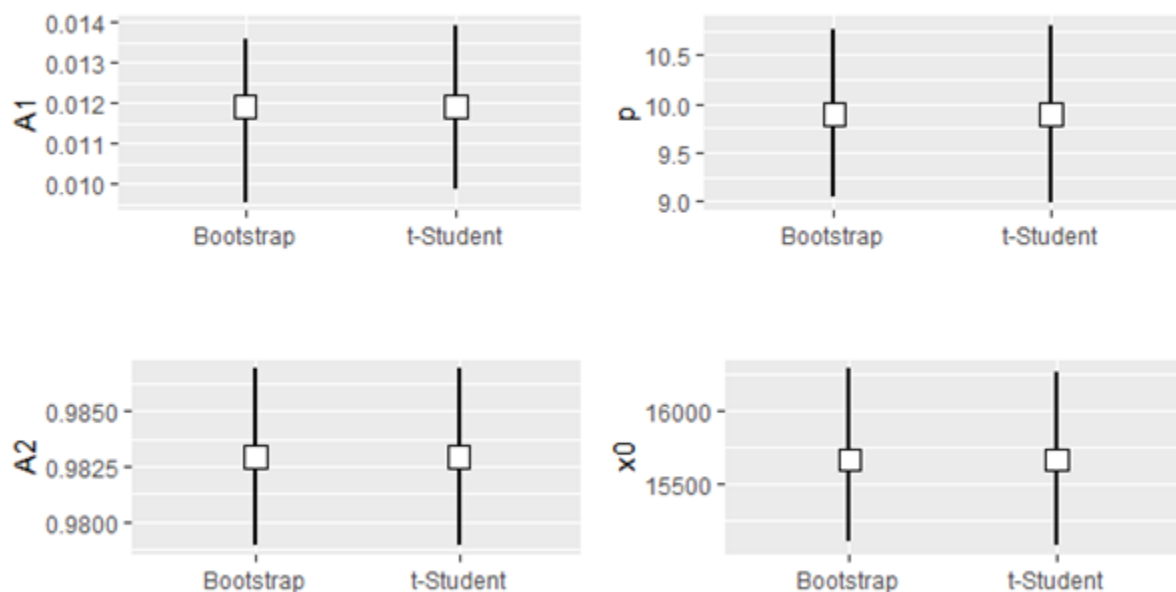
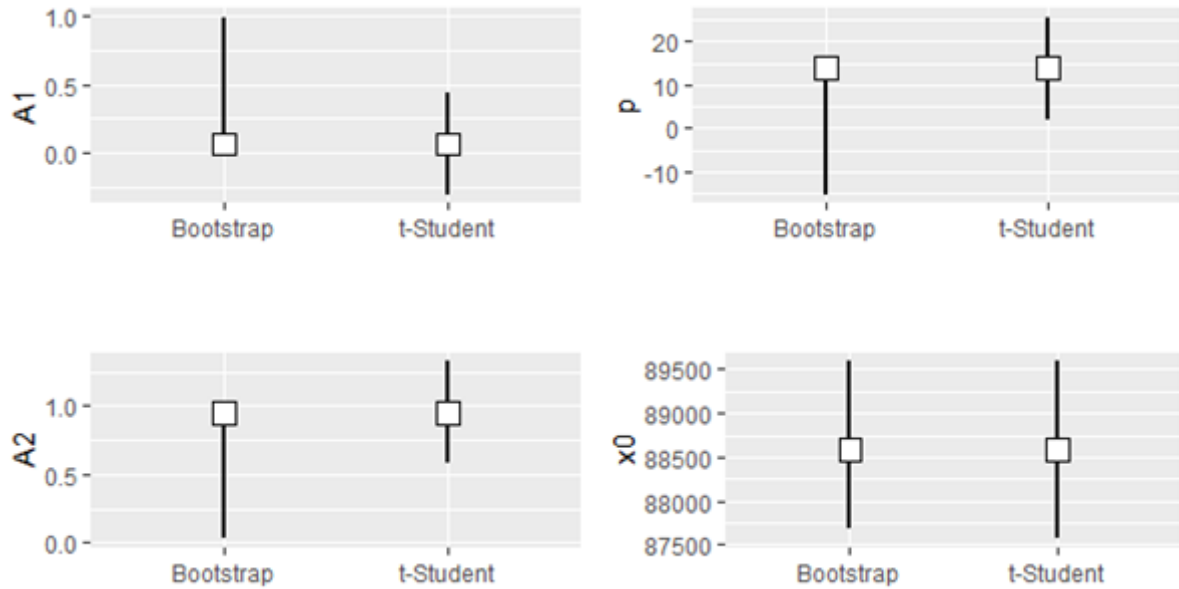
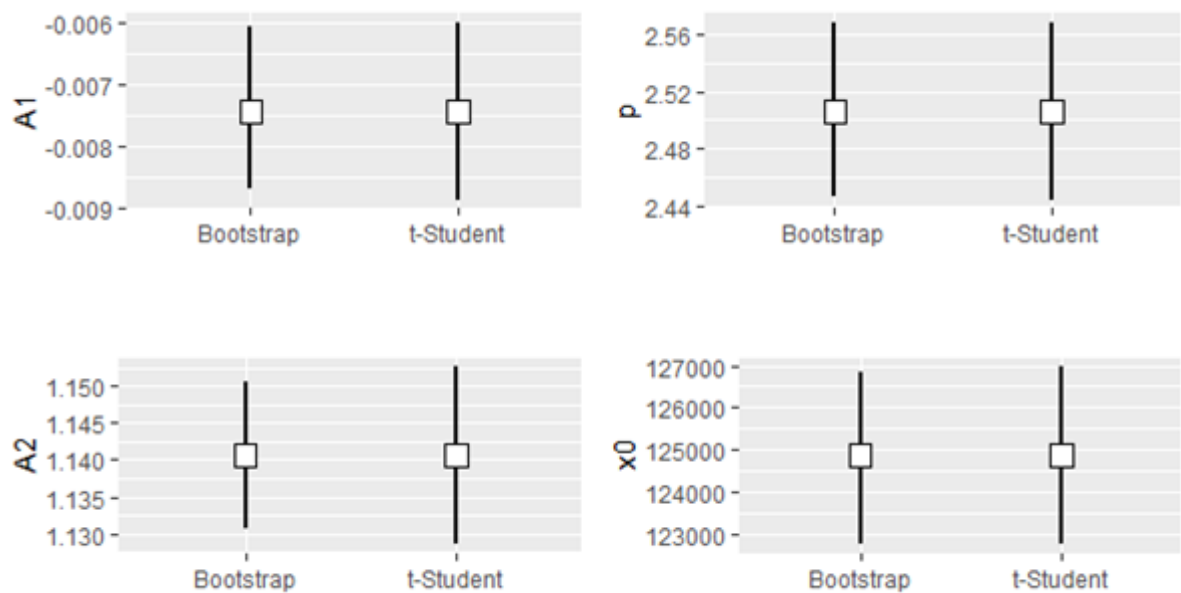
**Fonte:** do autor.

Figura 28 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA II).



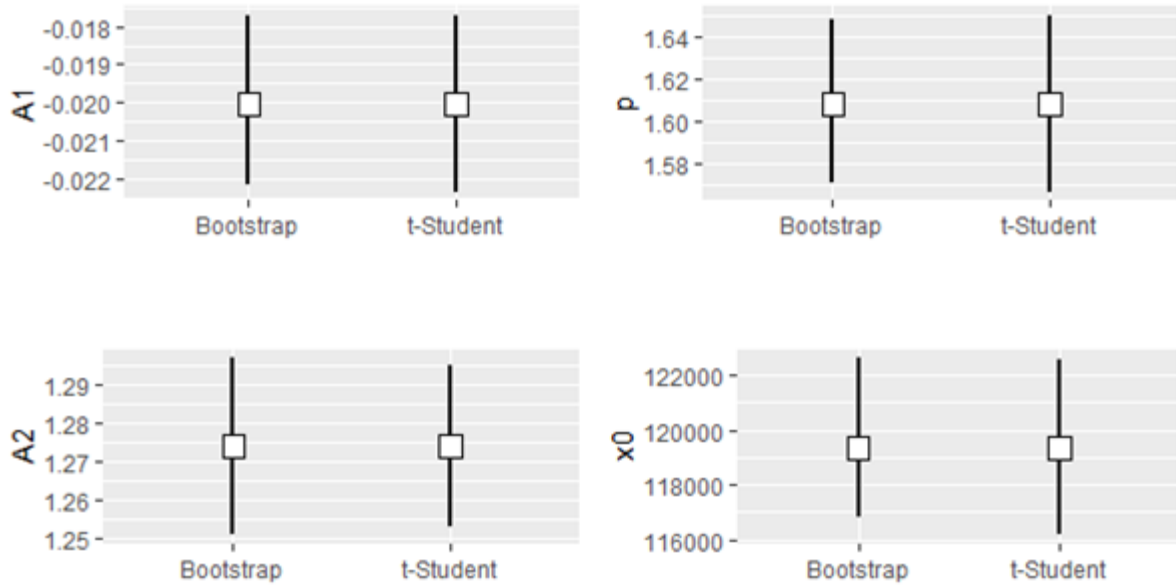
Fonte: do autor.

Figura 29 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA III).



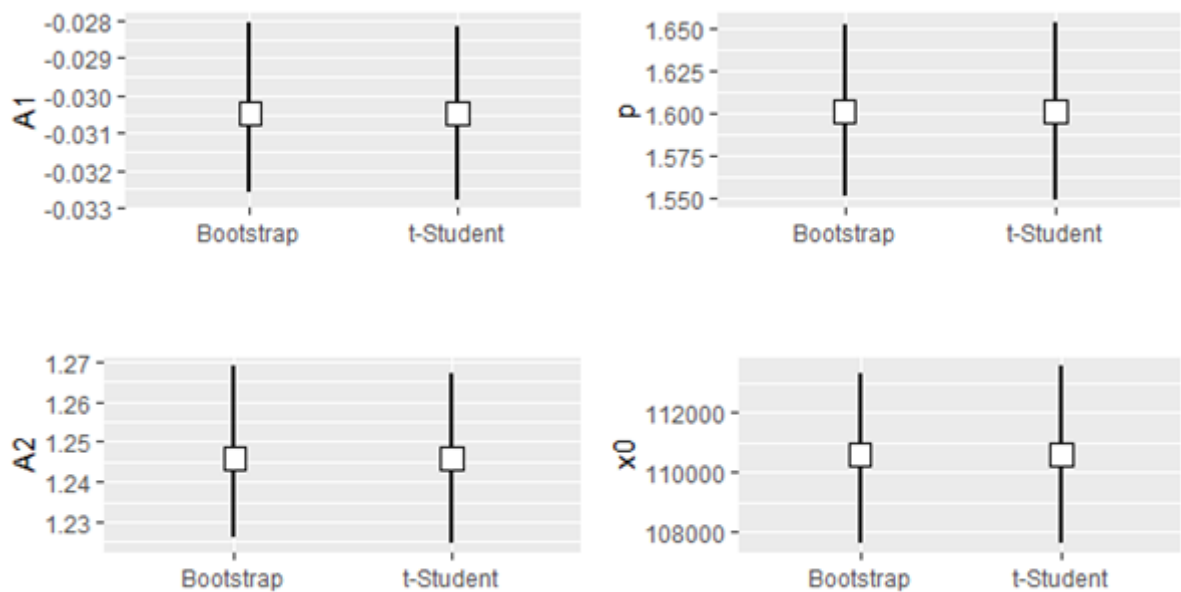
Fonte: do autor.

Figura 30 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA IV).



Fonte: do autor.

Figura 31 - Comparação dos intervalos de confiança dos parâmetros (ETAPA V).



Fonte: do autor.

Nota-se que os intervalos estimados por ambas as técnicas pouco diferem. Isso pode ser explicado devido ao elevado número de simulações ($n=1000$) e pelo comportamento dos resíduos se mostrarem normais durante o diagnóstico de ajuste. Nesse estudo, ambas as técnicas se mostraram válidas para estimar as bandas de confiança dos modelos.

5.3 MODELOS DE LEVENSPIEL

Após o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Richards, foram avaliadas as condições de escoamento em todas as etapas do biorreator a partir dos modelos clássicos propostos por Levenspiel (2012). Visando facilitar o tratamento matemático, a curva F foi derivada (equação 10) para obtenção da curva E. Os perfis de comportamento pós derivação (curva E) de cada etapa pode ser observado a partir das figuras de 32 a 36.

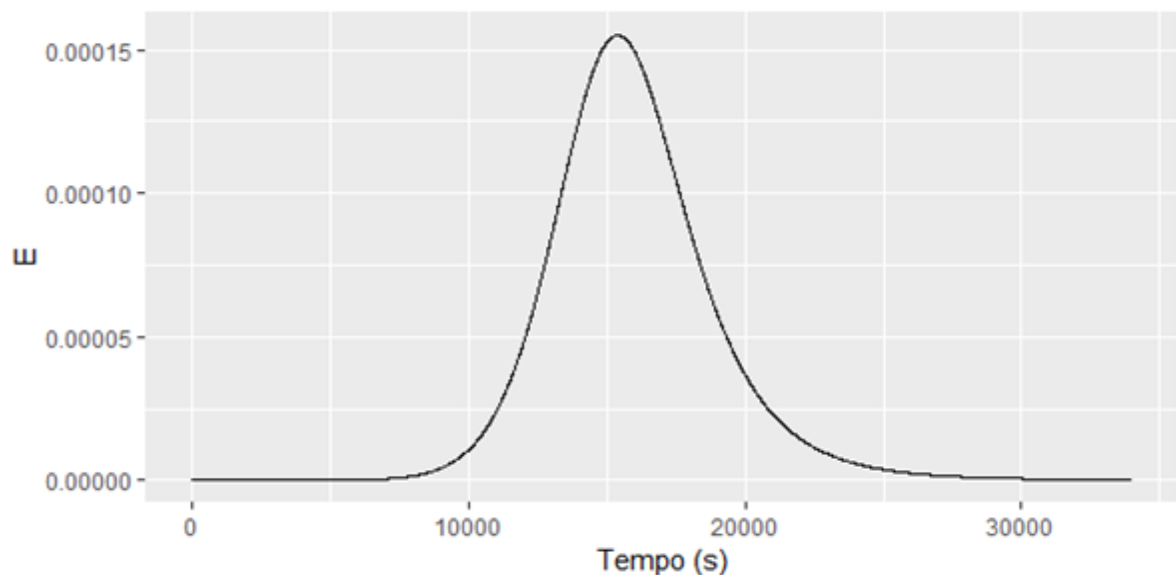
$$\frac{dF}{dt} = E = \frac{-((A1 - A2) * (\frac{Tempo}{x0})^{(p-1)} * (p * (\frac{1}{x0})))}{1 + (\frac{Tempo}{x0})^p} \quad (10)$$

Em que:

A1, A2, x0, p: Coeficientes dos modelos testados;

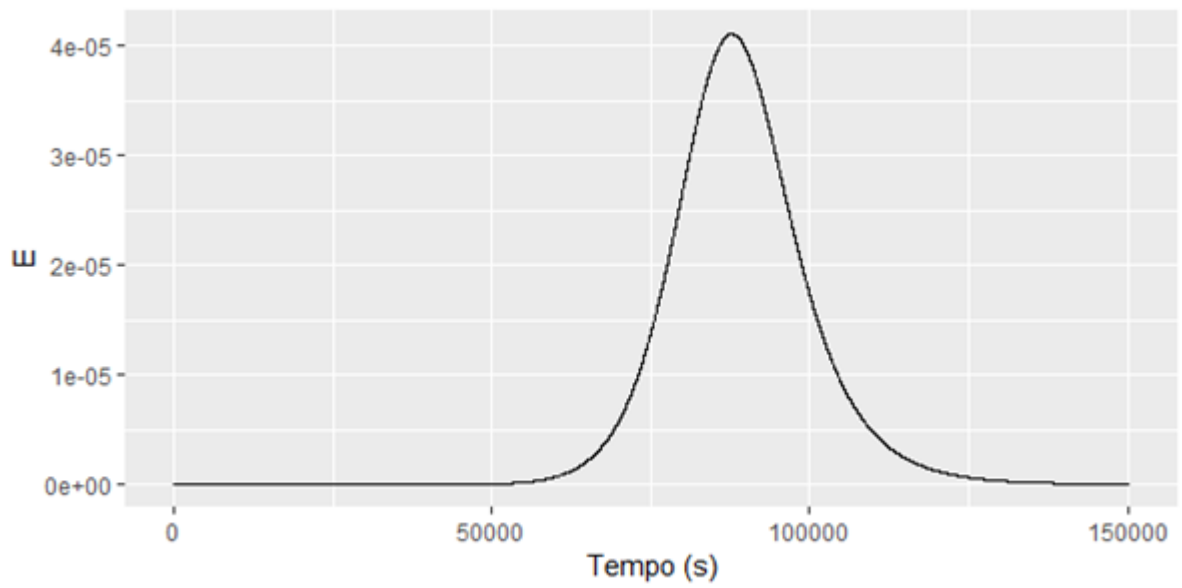
Tempo: Tempo experimental.

Figura 32 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA I).



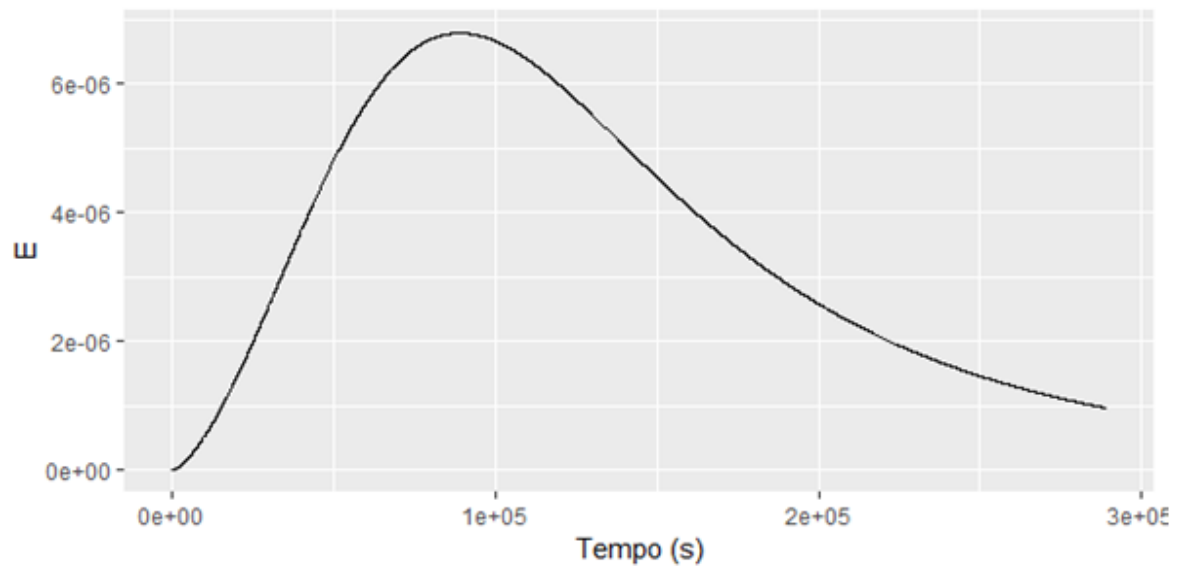
Fonte: do autor.

Figura 33 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA II).



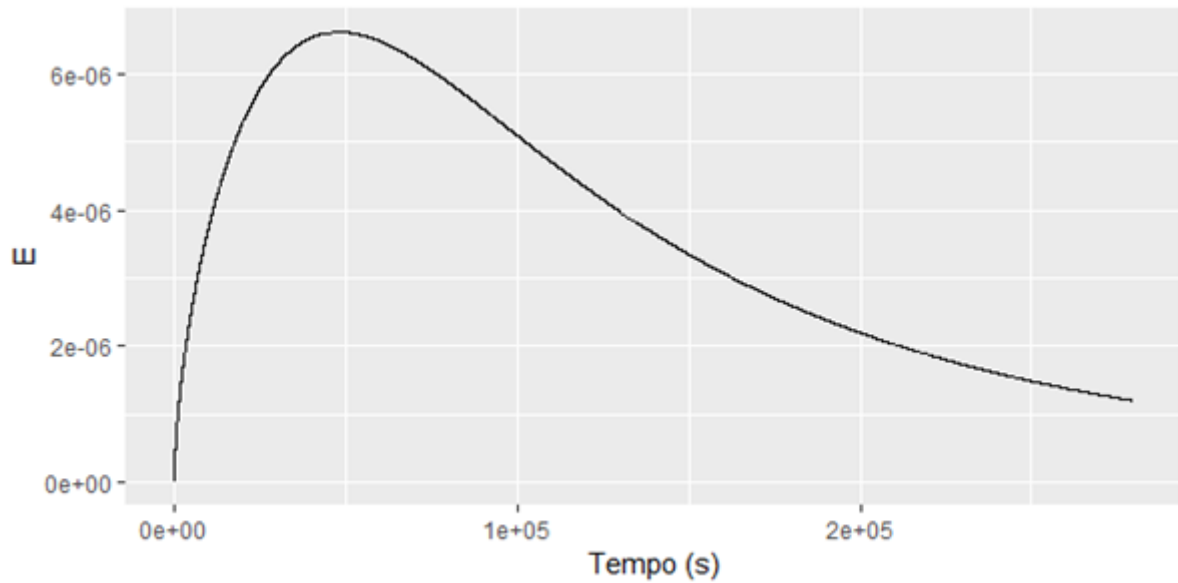
Fonte: do autor.

Figura 34 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA III).



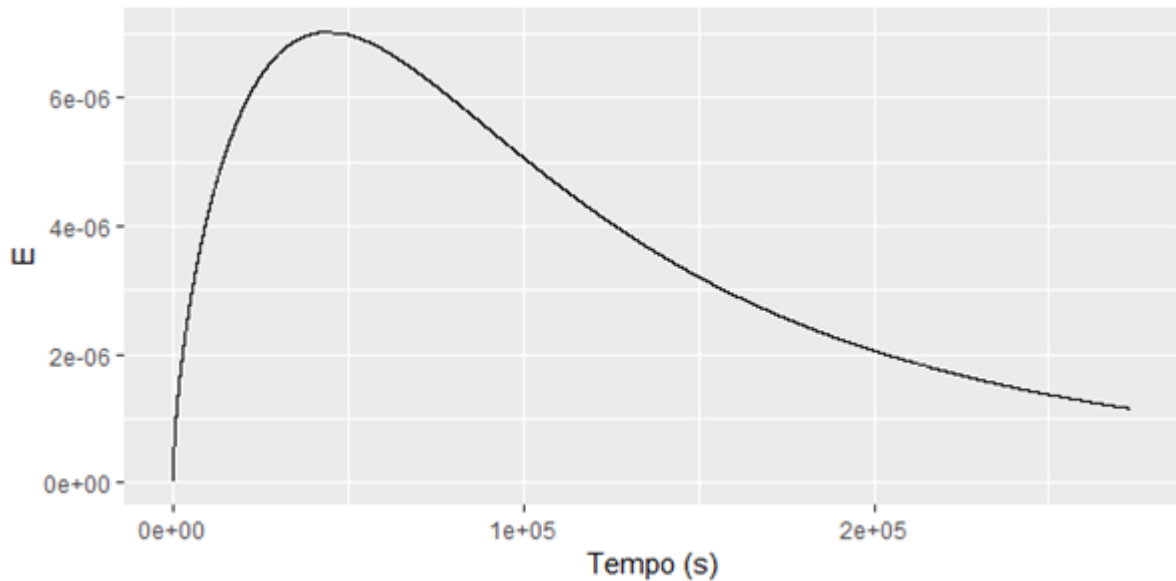
Fonte: do autor.

Figura 35 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA IV).



Fonte: do autor.

Figura 36 - Comportamento da curva de idade de saída (E) (ETAPA V).



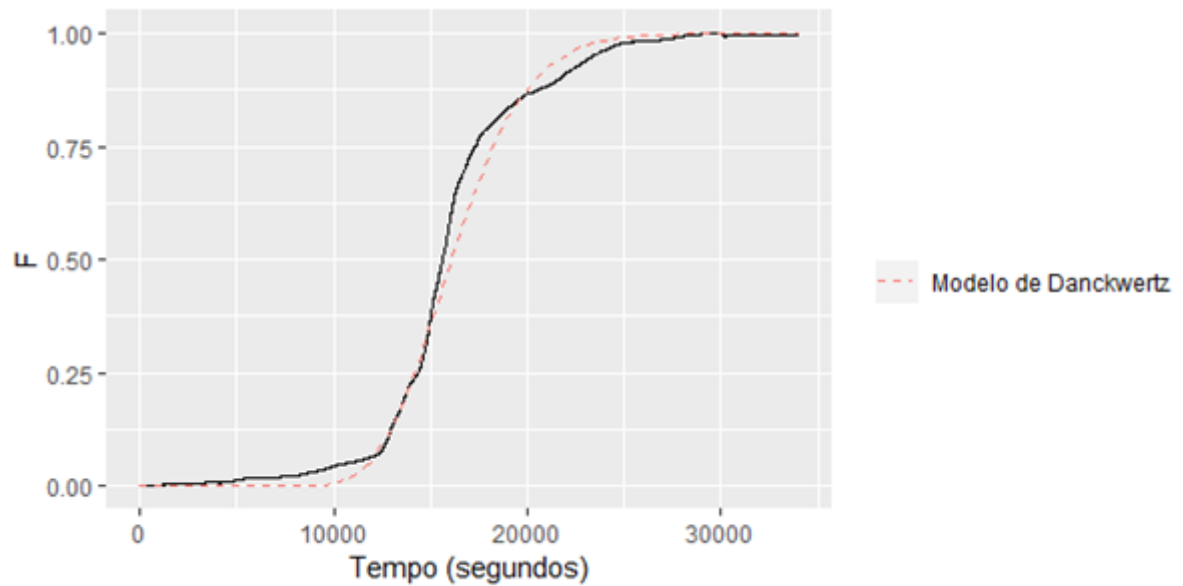
Fonte: do autor.

É possível observar que as curvas obtidas com a derivação dos dados brutos de condutividade, com as variações de vazão, inserção de vazão de aeração e variação na taxa de recirculação, tendem a se tornar cada vez mais “largas” e “assimétricas”. Esse comportamento é característico, devido ao aumento da variância.

5.4 MODELO DE DANCKWERTS

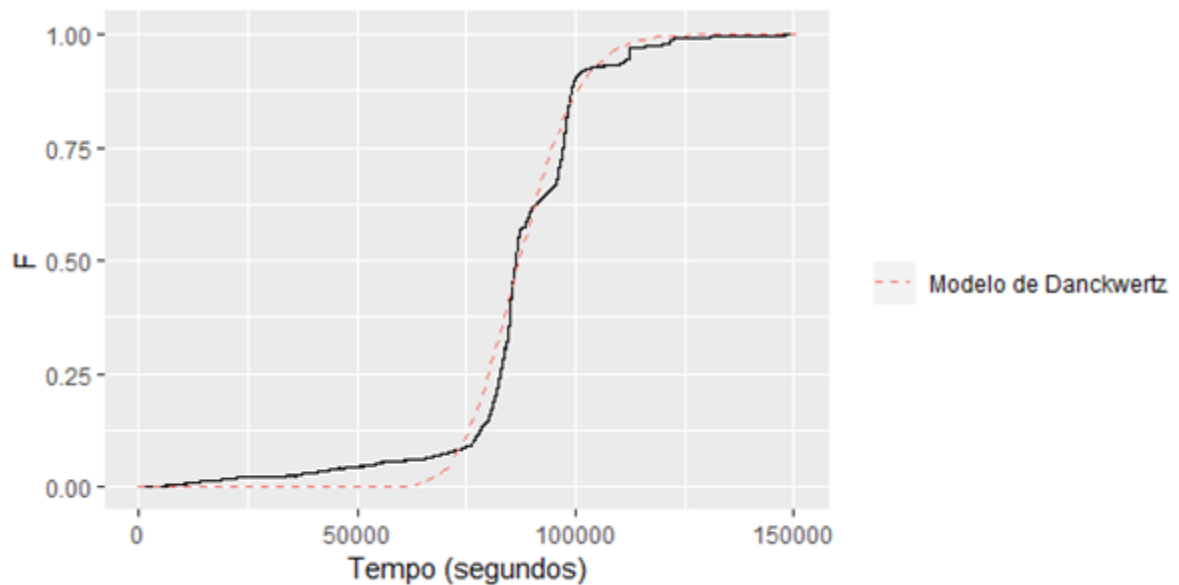
O ajuste do Modelo de Danckwerts (1953) aos dados experimentais de condutividade sem derivação (F) também foi avaliado; como pode ser verificado nas figuras 37 a 41.

Figura 37 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA I).



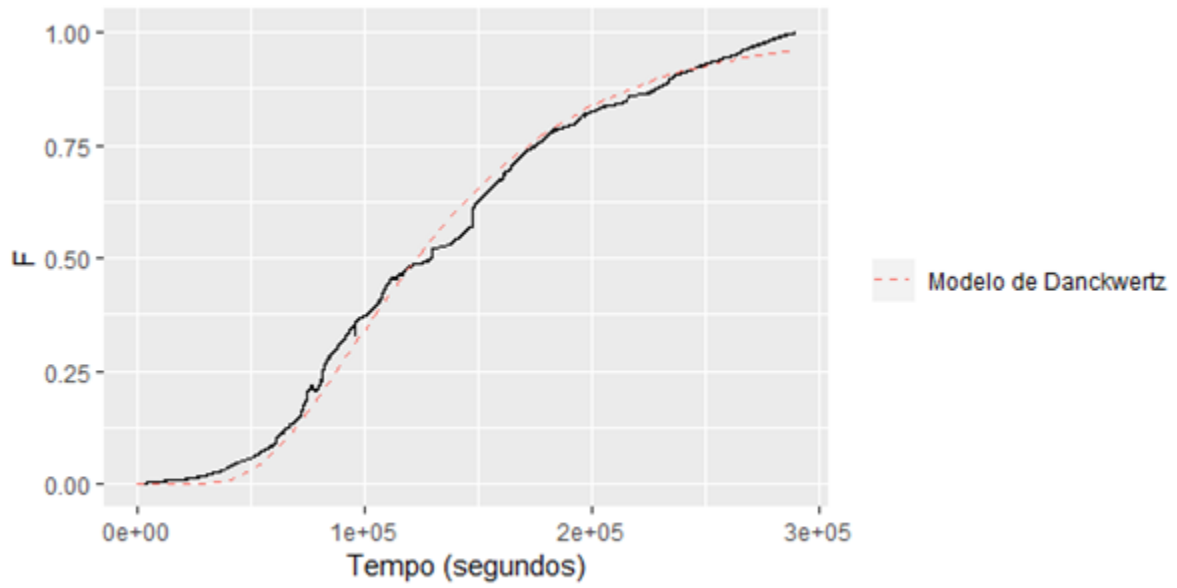
Fonte: do autor.

Figura 38 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA II).



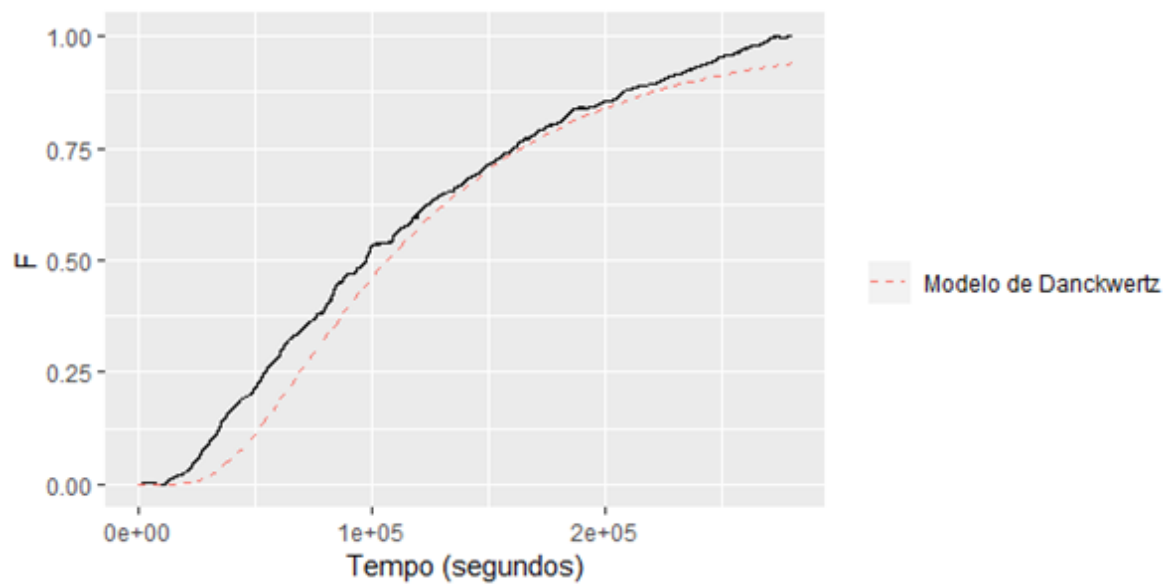
Fonte: do autor.

Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA III).



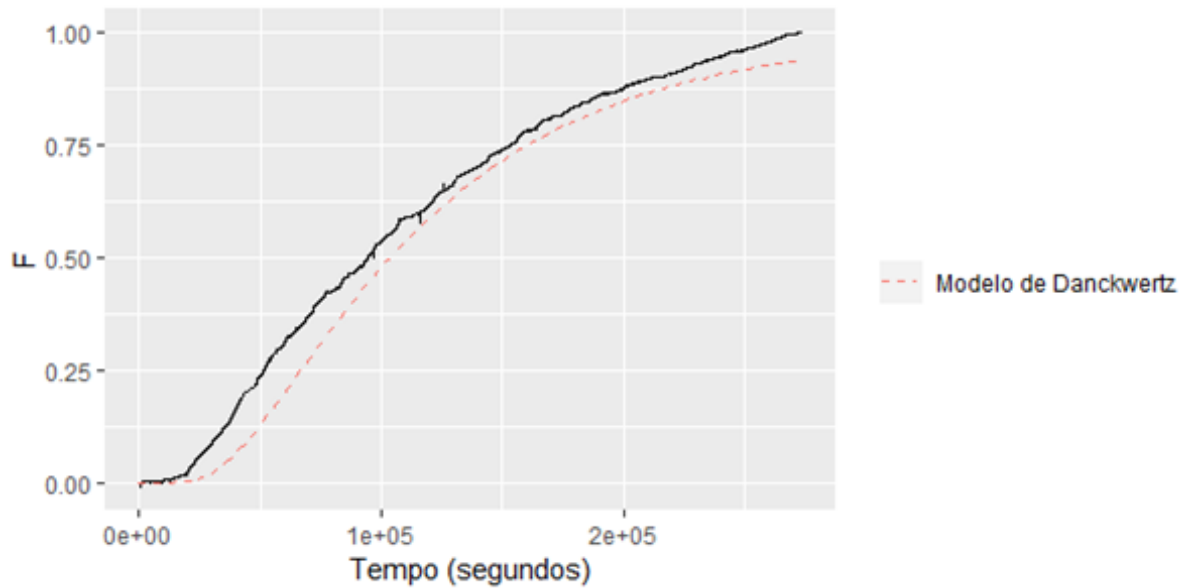
Fonte: do autor.

Figura 40 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA IV).



Fonte: do autor.

Figura 41 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (ETAPA V).

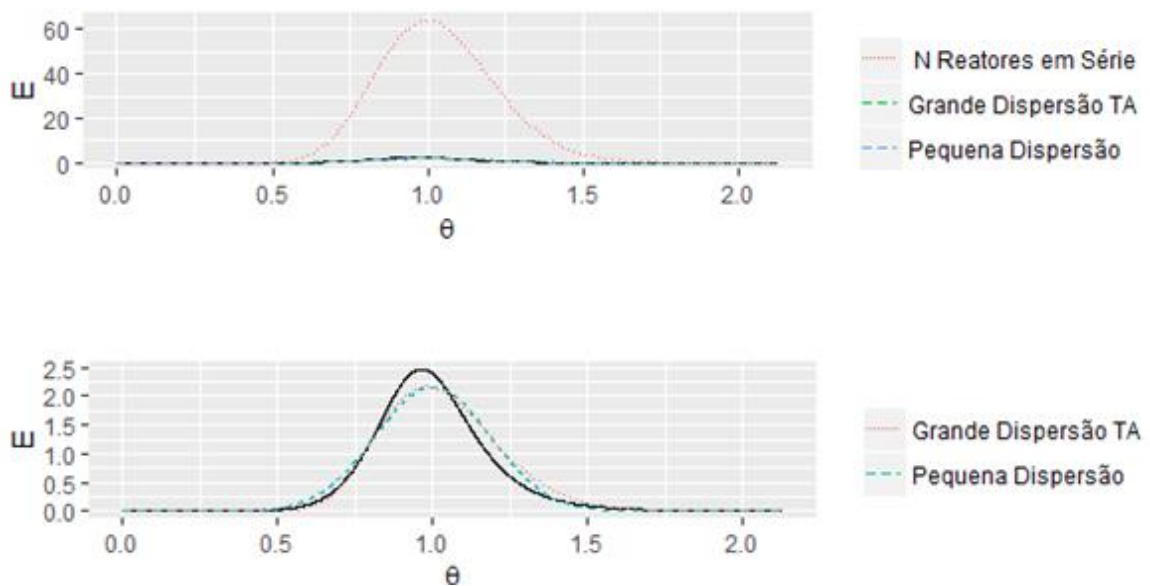


Fonte: do autor.

5.5 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ESCOAMENTO POR MEIO DOS MODELOS PROPOSTOS.

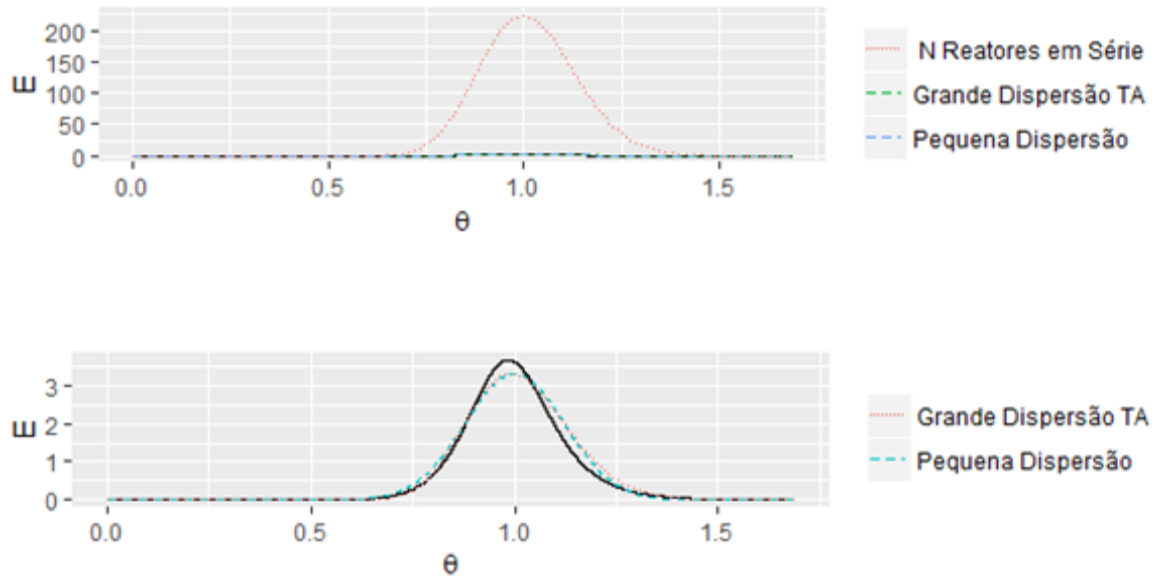
O ajuste dos modelos pode ser verificado nas figuras de 42 a 46. A tabela 5 apresenta os valores estimados para os parâmetros dos modelos de Levenspiel (2009) que foram avaliados em todas as etapas.

Figura 42 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA I).



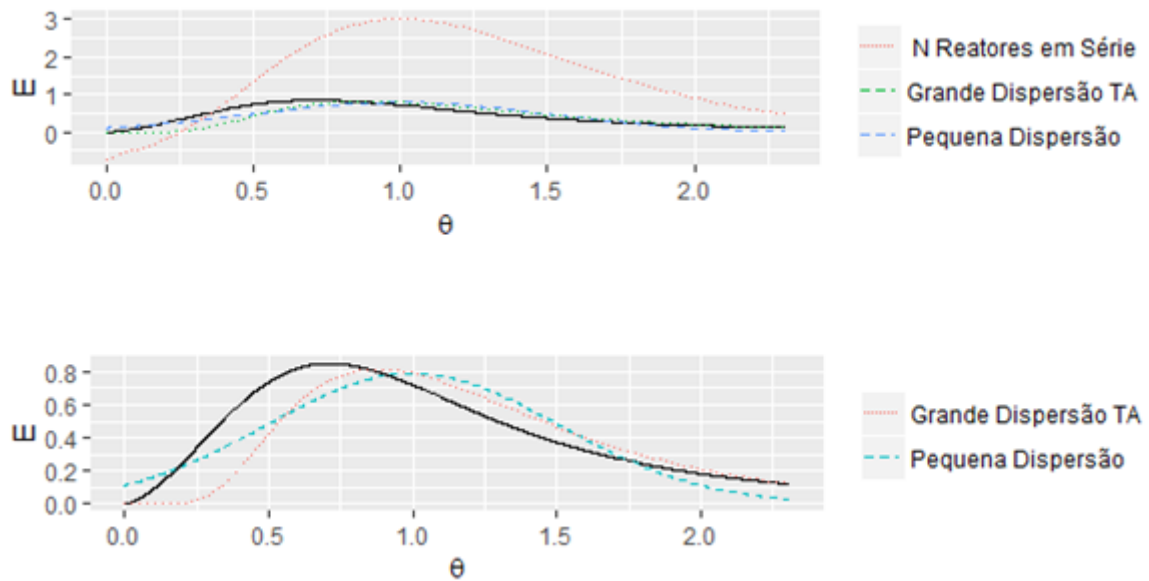
Fonte: do autor.

Figura 43 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA II).



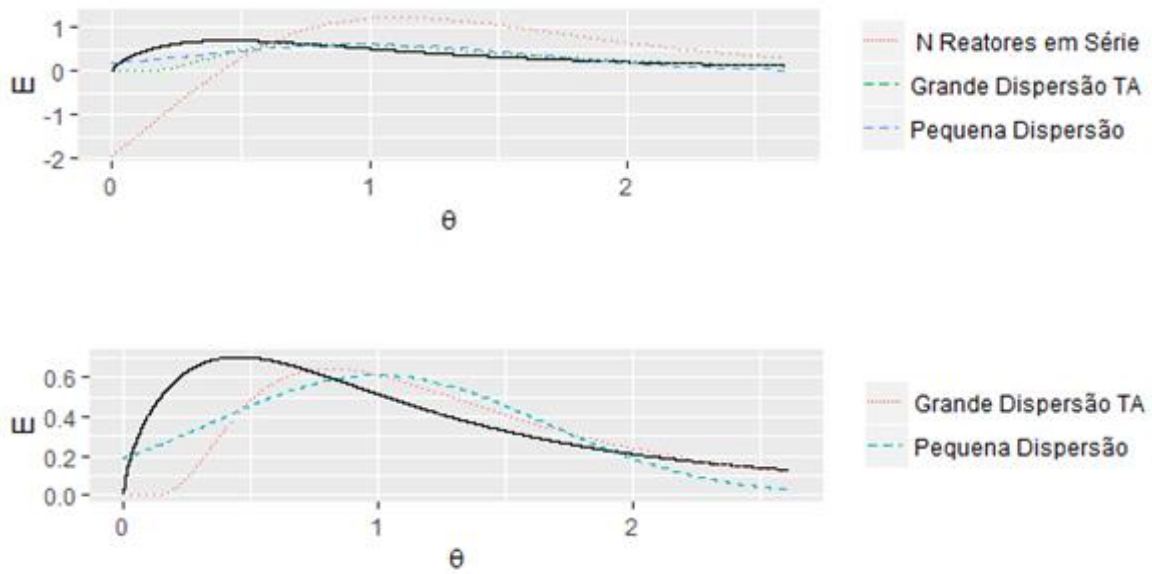
Fonte: do autor.

Figura 44 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA III).



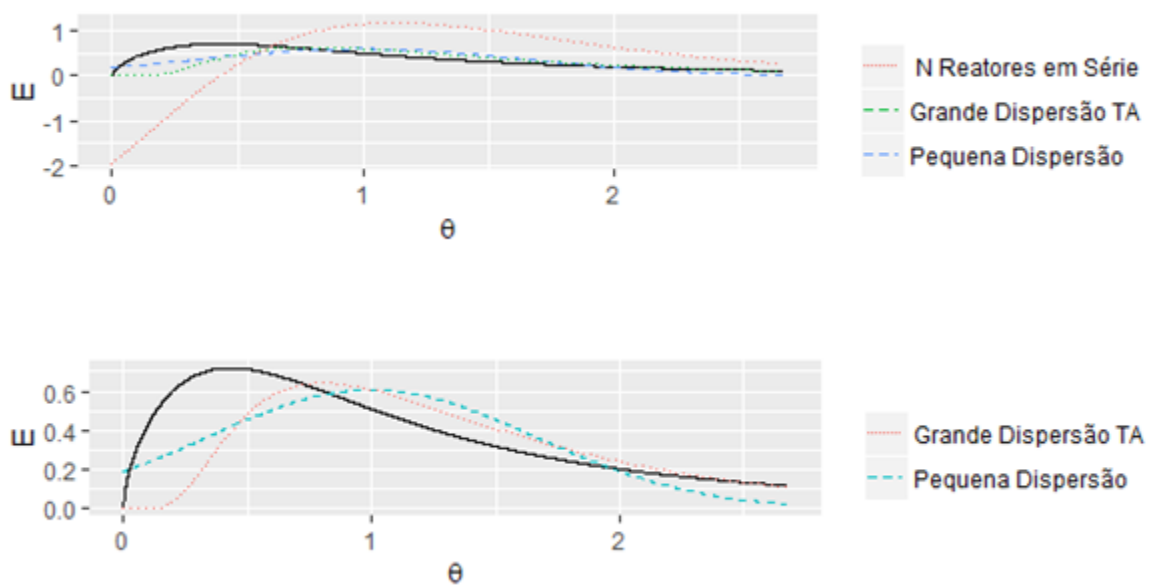
Fonte: do autor.

Figura 45 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA IV).



Fonte: do autor.

Figura 46 - Curvas (E) dos modelos de PD, GD-TA e N-CSTR (ETAPA V).



Fonte: do autor.

Para os modelos de Levenspiel, o modelo de N-reactores em série (N-CSTR) não se mostrou adequado em nenhuma etapa. Por isso o mesmo não foi avaliado nesse estudo. Esse comportamento também foi verificado o trabalho desenvolvido por Damasceno (2008). Ainda que o modelo de N-CSTR não tenha sido avaliado, o parâmetro N (número de reatores) foi estimado, e fornece uma importante informação a respeito do perfil de escoamento do biorreator.

Tabela 6 - Parâmetros estimados para os modelos de Levenspiel (2009).

(continua)

ETAPA I	
Parâmetro	
(TDH) (s)	159527 ± 3345.832
(TDH) (h)	44.3131 ± 0.929
Variância (σ^2) (s)	8637932 ± 140336.2
Variância adimensional (σ^2_{θ})	0.0339 ± 0.0005
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.0169 ± 0.0002
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.0159 ± 0.0002
Modelo N-CSTR	
Número de reatores (N)	29.4651 ± 0.4546
ETAPA II	
(TDH) (s)	89160.1 ± 1200.0440
(TDH) (h)	24.7667 ± 0.3330
Variância (σ^2) (s)	117107930 ± 1837804
Variância adimensional (σ^2_{θ})	0.0147 ± 0.0002
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.007 ± 0.0001
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.007 ± 0.0001
Modelo N-CSTR	
Número de reatores (N)	67.1883 ± 1.1242
ETAPA III	
(TDH) (s)	132476.9 ± 3745.0111
(TDH) (h)	36.7991 ± 1.0404
Variância (σ^2) (s)	4122375744 ± 25640256
Variância adimensional (σ^2_{θ})	0.2348 ± 0.0021
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.1174 ± 0.0008
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.0871 ± 0.0006
Modelo N-CSTR	
Número de reatores (N)	4.26 ± 0.0256

Tabela 6 - Parâmetros estimados para os modelos de Levenspiel (2009).

(conclusão)

Parâmetro	
ETAPA IV	
(TDH) (s)	109143.4 ± 4281.7284
(TDH) (h)	30.3176 ± 1.1893
Variância (σ^2) (s)	4929473724 ± 28803588
Variância adimensional ($\sigma^2\theta$)	0.4138 ± 0.0031
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.2069 ± 0.0017
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.1345 ± 0.0008
Modelo N-CSTR	
Número de reatores (N)	2.4165 ± 0.0137
ETAPA V	
(TDH) (s)	105165.7 ± 4068.8333
(TDH) (h)	29.2127 ± 1.1300
Variância (σ^2) (s)	4461636503 ± 31506973
Variância adimensional ($\sigma^2\theta$)	0.4034 ± 0.0038
Modelo de Pequena Dispersão (PD)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.2017 ± 0.0019
Modelo de Grande Dispersão Tanque Aberto (GD TA)	
Número de dispersão (D/ μ L)	0.1320 ± 0.0007
Modelo N-CSTR	
Número de reatores (N)	2.4788 ± 0.0126

Fonte: do autor.

A tabela 6 apresenta os valores estimados para os parâmetros do modelo Danckwerts (1953), que foram avaliados em todas as etapas.

Tabela 7 - Parâmetros estimados para os modelos de Danckwerts (1953).

ETAPA I	
Parâmetro	
TDH (s)	1613765 ± 2447.243
TDH (h)	44.8268 ± 0.6770
Modelo de Danckwerts	
Número de dispersão (D/μL)	0.0175 ± 0.0002
ETAPA II	
TDH (s)	87167.53 ± 557.0094
TDH (h)	24.2132 ± 0.1547
Modelo de Danckwerts	
Número de dispersão (D/μL)	0.007 ± 0.0001
ETAPA III	
TDH (s)	122802.9 ± 665.6956
TDH (h)	34.1119 ± 0.18491
Modelo de Danckwerts	
Número de dispersão (D/μL)	0.1256 ± 0.0008
ETAPA IV	
TDH (s)	106611.6 ± 474.2801
TDH (h)	29.6143 ± 0.1317
Modelo de Danckwerts	
Número de dispersão (D/μL)	0.2076 ± 0.0018
ETAPA V	
TDH (s)	103800.4 ± 552.5378
TDH (h)	28.8334 ± 0.1534
Modelo de Danckwerts	
Número de dispersão (D/μL)	0.2117 ± 0.0017

Fonte: do autor.

Para avaliação e comparação dos modelos, os mesmos critérios utilizados para seleção do melhor ajuste foram aplicados. Para evitar erros de escala, o tempo para o modelo de Danckwerts foi normalizado. A tabela 7 mostra o resultado obtido por meio do AIC, BIC e SQR.

Tabela 8 - Avaliação do modelo recomendado.

MODELO	PEQUENA DISPERSÃO			GRANDE DISPERSÃO – TANQUE ABERTO			DANCKWERTS		
	AIC	BIC	SQR	AIC	BIC	SQR	AIC	BIC	SQR
ETAPA I	-4987.298	-4975.03	45.9	-2375.55	-2363.38	98.9	-13453.4	-13441.18	3.81
ETAPA II	-20458	-20532.76	225	-11096.07	-11080.83	422	-57765.04	-57749.8	19
ETAPA III	-40266.51	-40250.13	342.90	-12274.58	-12258.20	981.93	-126720.8	-126704.4	13.3
ETAPA IV	-31813.02	-31796.63	474.37	-4888.02	-4871.63	1300.9	-81798.54	-81782.16	72.9
ETAPA V	-30113.47	-30097.10	497.6	-4201.13	-4184.76	1323.4	-77963.51	-77947.14	81.7

Fonte: do autor.

5.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PERFIL DE ESCOAMENTO DETERMINADO NO ESTUDO

A partir dos parâmetros estimados para os modelos propostos por Danckwerts (1953) e Levenspiel (2012), bem como os valores obtidos para parâmetro ($D/\mu L$), pode-se avaliar o perfil de escoamento durante todas as etapas que compõem o biorreator. Em todas as etapas, se verificou, através da metodologia proposta, que o modelo de Danckwerts é superior aos modelos propostos por Levenspiel no que diz respeito a previsibilidade de escoamento do reator em questão.

Tal fenômeno pode ser explicado, uma vez que, com o aumento da dispersão axial, torna-se altamente improvável que as previsões dos modelos de dispersão sejam satisfeitas no sistema real (LEVENSPIEL, 2012).

Outra explicação possível é que nos modelos de Levenspiel, a relação existente entre as curvas (E) e (F) por meio da derivação da curva (F), culmina na propagação maior de erros que influenciam diretamente na qualidade de ajuste.

Como pode ser verificado nos resultados das etapas I e II, os ajustes dos modelos de PD e GD-TA se mostraram satisfatórios por apresentarem uma dispersão intermediária ($D/\mu L < 0.025$). Esse comportamento não pode ser reproduzido nas etapas seguintes (III, IV e V) devido ao aumento do número de dispersão ($D/\mu L > 0.08$).

Um comportamento que pode ser observado no trabalho foi o maior espalhamento da curva, onde a curva tende a se torna mais larga e menos simétrica, em função do aumento do valor da variância adimensional (σ^2_θ). Esse comportamento pode ser explicado, pois de acordo com Levenspiel (2012) a variância diz respeito sobre como a curva de DTR se espalhou em função do tempo. Onde valores de até $\sigma^2_\theta = 0.02$ caracterizam um regime de escoamento com pequeno desvio ao fluxo de pistão. Esse comportamento foi observado apenas na ETAPA II.

Ainda que o modelo de Danckwerts tenha se mostrado superior, as curvas (E) geradas pelos modelos de pequena dispersão e grande dispersão tanque aberto são de grande valia para avaliação de anomalias presentes no equipamento em operação, por meio de inspeção visual e comparativa com os modelos propostos por Levenspiel.

O escoamento de cada etapa será exposto detalhadamente nos itens a seguir.

5.6.1 Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA I do reator

Durante a ETAPA I, a partir dos resultados aferidos pelos parâmetros dos modelos propostos, pode-se verificar que o perfil de escoamento se manteve similar ao de fluxo de pistão ($D/\mu L = 0.017$). De acordo com Levenspiel (2009), tal valor encontra-se entre as faixas de pequena dispersão e média dispersão ($0,002 < D/\mu L < 0,025$) sendo mais próximo do fluxo de média dispersão.

Esse comportamento também foi verificado por Pontes (2009), que realizou estudos hidrodinâmicos de um biorreator anaeróbio-aeróbio e tempo de detenção hidráulica de 6.7 horas para o tratamento de águas residuárias provenientes de abatedouros de aves, utilizando cloreto de sódio como traçador. Os módulos anaeróbios apresentaram características de fluxo próximo ao pistonado (PFR).

A partir da curva E, obtida com a derivação dos dados experimentais para essa etapa, conclui-se também que, ao compararmos por meio de uma inspeção visual com o modelo de escoamento ideal proposto por Levenspiel (2012), a curva não apresenta anomalias nessa etapa do reator, isso pode ser verificado a partir da figura 47.

Figura 47 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA I



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

O valor obtido para TDH ($TDH_{\text{CALCULADO}} = 45 \text{ h}$) mostrou-se bastante similar ao proposto pelo trabalho ($TDH_{\text{OBSERVADO}} = 48 \text{ h}$). Confirmando que essa etapa do reator aparentemente não apresenta nenhum problema em sua operação.

A partir das análises comparativas entre os modelos, o resultado também valida o uso dos modelos de PD e GD-TA para essa etapa do reator. Mesmo que PD tenha se mostrado superior nos critérios propostos para seleção do modelo, ele não atende aos requisitos para uso do mesmo, propostos por Levenspiel (2012) ($D/\mu L < 0,01$), por este motivo recomenda-se o uso de GD-TA para este módulo, uma vez que o seu ajuste aos dados experimentais também se mostrou satisfatório para a ETAPA I.

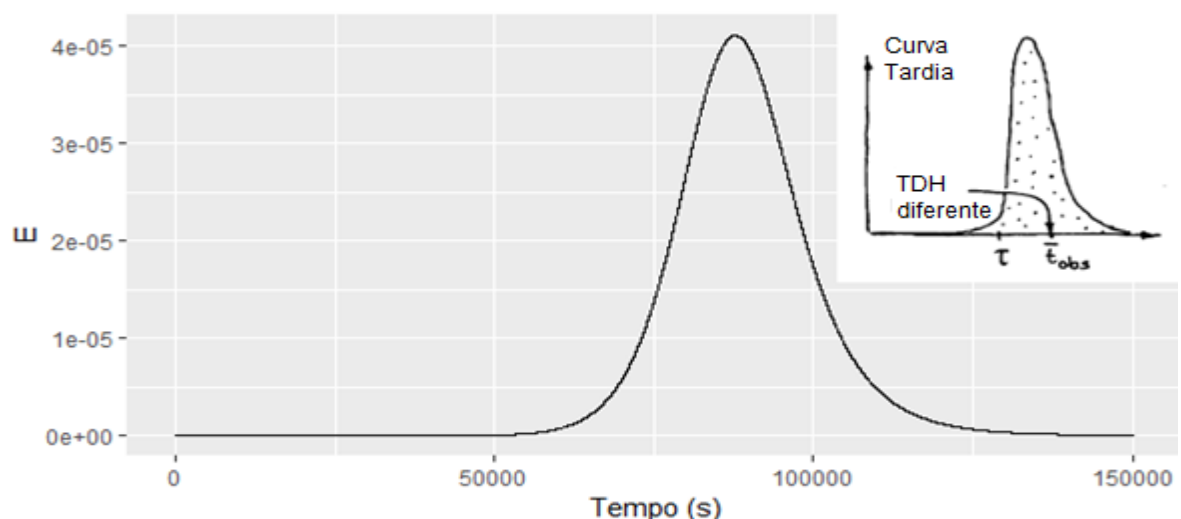
5.6.2 Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA II do reator

Na ETAPA II, com a variação da vazão ($Q_{\text{ETAPA II}} = 0,12 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) pode-se verificar que o perfil de escoamento se manteve similar ao de fluxo de pistão ($D/\mu L = 0.007$).

Houve maior aproximação da faixa de pequena dispersão ($D/\mu L = 0,002$) do que a etapa antecedente, o que indica que nesse trabalho o aumento da vazão influenciou diretamente nas condições de dispersão do fluido.

A curva obtida nessa etapa permitiu concluir que, ao compararmos a curva E da etapa II por meio de uma inspeção visual com o modelo proposto por Levenspiel (2012), foram identificadas a presença de anomalias no reator. Isso pode ser verificado a partir da figura 48.

Figura 48 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA II.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

Ainda que o valor obtido para TDH ($TDH_{\text{CALCULADO}} = 24.2$ h) seja próximo ao adotado teoricamente ($TDH_{\text{OBSERVADO}} = 24$ h), o aparecimento tardio da curva (deslocado para direita) de acordo com Levenspiel (2012) é um fenômeno intrigante, e pode ter apenas duas causas:

- A medição incorreta da vazão e/ou do volume;
- O Traçador não apresenta característica inerte (reação com a biomassa).

Young e Young (1988) avaliaram o comportamento hidráulico de filtro anaeróbio tubular de fluxo ascendente. Segundo os autores, o volume de zonas mortas aumentou com a diminuição do número de dispersão. Os autores reportaram volumes de zonas mortas variando de 50% a 75% do volume dos filtros.

Os modelos de PD e GD-TA também se mostraram satisfatórios nessa etapa. De acordo com Levenspiel (2012), para baixas dispersões ($D/\mu L < 0,01$) recomenda-se o uso do modelo de PD para a ETAPA II.

5.6.3 Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA III do reator

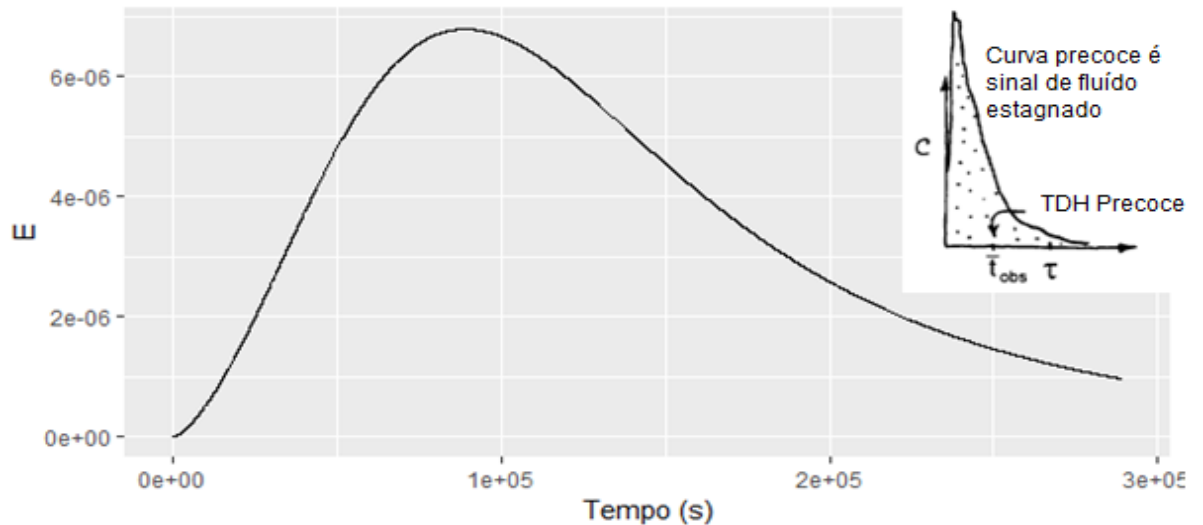
A partir da ETAPA III, o reator passou a operar como reator anaeróbio-aeróbio com a inserção de uma vazão de ar ($Q = 2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), a hidrodinâmica do reator sofreu alterações em regime de escoamento. De acordo com o número de dispersão calculado ($D/\mu L = 0,12$), obtemos um perfil intermediário entre fluxo de pistão e mistura completa. Esse comportamento permite concluir que, a adição de aeração tem forte influência sob o grau de mistura e a dispersão do fluido no reator.

Ao contrário das etapas I e II, o comportamento hidrodinâmico com maior dispersão devido à mistura causada pela zona aerada, também foi verificado por Pontes (2009). Conforme se aumenta a dispersão longitudinal, mais se afasta de um reator PFR e mais aproxima de um reator CSTR.

No que diz respeito sob a proximidade do fluxo de pistão ou do regime de escoamento de mistura completa, Von Sperling (1996) diz que valores de ($D/\mu L$) em torno de 0,2 ou menos se aproximam das condições de fluxo de pistão.

O comportamento hidrodinâmico obtido pela curva E da ETAPA III, pode ser verificado através da figura 49.

Figura 49 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA III.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

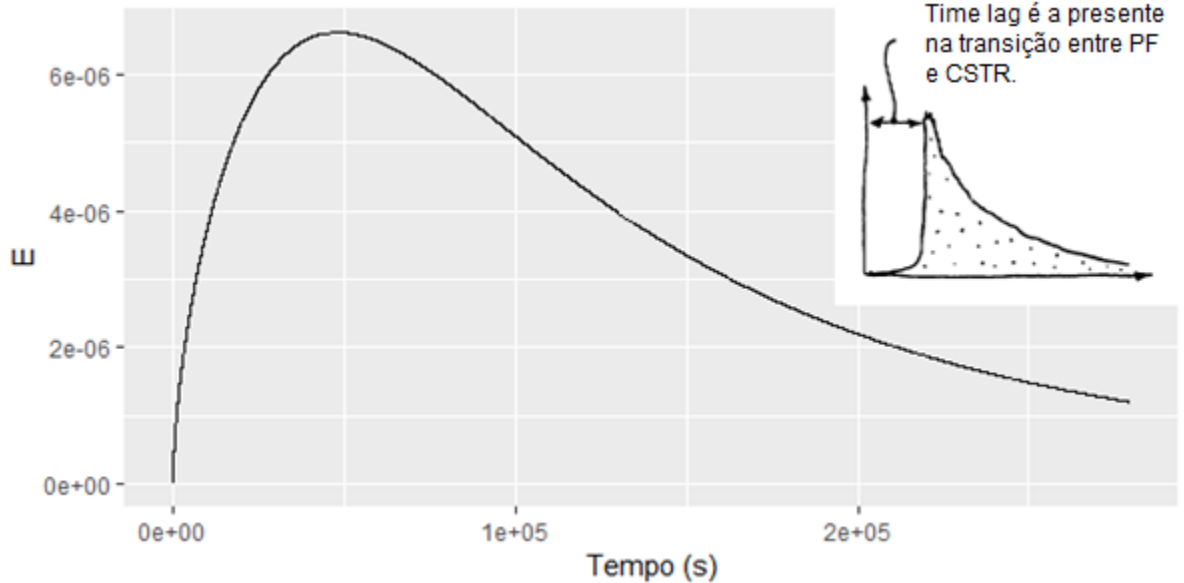
Ao verificar o comportamento da curva E na etapa III, observamos uma curva larga e não tão simétrica como as etapas anteriores, o que indica que o fluxo ainda se dá sob forma de fluxo de pistão, porém está em transição para outro regime de escoamento. Segundo Levenspiel (2012), o atraso (Time Lag) verificado na curva é característica de sistemas que se encontram em regime hidrodinâmico entre o fluxo de pistão e mistura perfeita.

Nessa etapa foi verificado um distanciamento considerável entre o TDH teórico (48h) e o calculado (36h), com uma antecipação na idade de saída do fluido (curva precoce), o que pode ser indício de existência de fluido estagnado dentro do reator devido a presença de zonas mortas.

5.6.4 Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA IV do reator

Na ETAPA IV, foi avaliado a influência da recirculação do fluido nas características hidrodinâmicas do reator. A princípio, foi verificado a taxa de recirculação de (1:1). Nessa etapa, o reator passou a operar de forma completamente diferente. Observando o parâmetro de número de dispersão ($D/\mu L = 0,21$) calculado, podemos afirmar que o escoamento se dá em concordância com o padrão estabelecido pela literatura como escoamento de mistura perfeita. Pode-se verificar que a medida que o fluxo se aproxima de um reator de mistura perfeita, o atraso (Time Lag) que pode ser observado na figura 50, tende a diminuir.

Figura 50 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA IV.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

O comportamento observado pode ser explicado, pois de acordo com Levenspiel (2009), para sistemas com recirculação, o sistema como um todo age como um grande tanque agitado.

Assim como na etapa antecedente, com a comparação dos TDH observados, essa etapa também apresenta indícios fortes de estagnação de fluido. A recirculação acentuou essa estagnação, uma vez que o $TDH_{CALCULADO} = 29.6h$ também difere do TDH teórico.

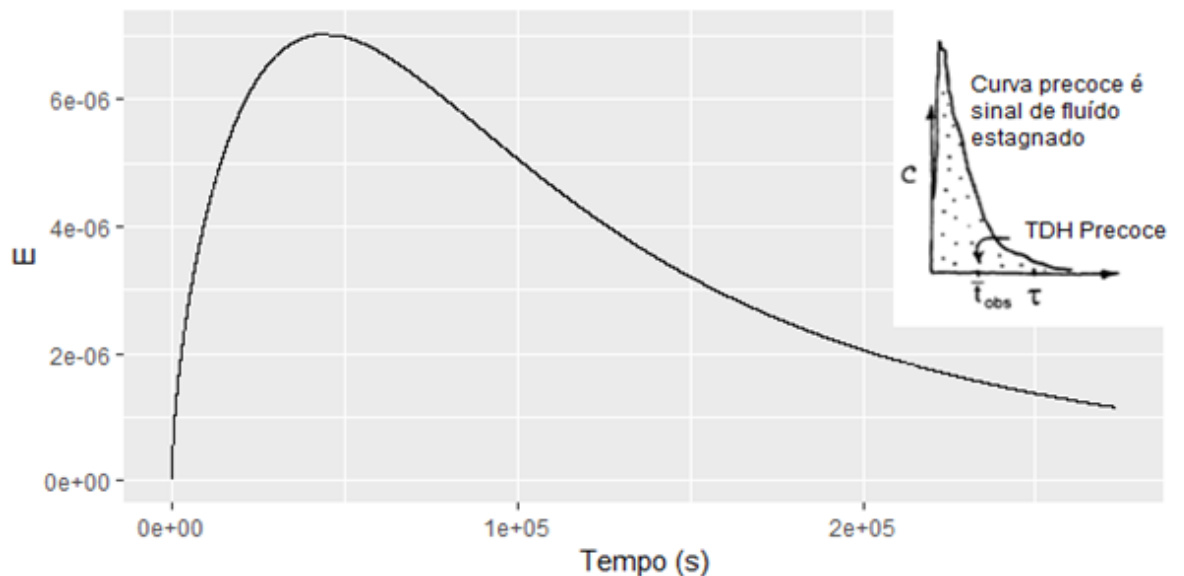
Cabe salientar que até então, na ETAPA IV, já foi possível identificar a presença de três comportamentos hidrodinâmicos distintos dentro do mesmo reator: fluxo pistonado (ETAPAS I e II), mistura imperfeita (ETAPA III) e mistura perfeita (ETAPA IV).

5.6.5 Diagnóstico do escoamento observado na ETAPA V do reator

Durante a ETAPA V objetivou-se avaliar que, ao provocar uma variação da recirculação, isso poderia influenciar o comportamento do fluido no interior do reator. A taxa de recirculação foi alterada para (2:1). Com a variação, o reator pouco alterou sua forma de operar. O parâmetro do número de dispersão manteve-se ($D/\mu L = 0,21$) igual ao da etapa anterior. Esse comportamento permite afirmar que o escoamento ainda se dá como mistura perfeita.

A Etapa V também não apresentou conformidade com a comparação dos TDH, apresentando o $TDH_{CALCULADO} = 28.8$ h. Esse comportamento é característico de estagnação de fluido. A figura 51 apresenta uma ilustração comparativa com o modelo proposto por Levenspiel (2012), que apresenta mesma características de estagnação.

Figura 51 - Comparação da curva E para identificação de anomalias na ETAPA V.



Fonte: adaptado de Levenspiel (2012).

Um comportamento observado nas etapas IV e V foi que mesmo sem variar o número de dispersão ($D/\mu L = 0,21$) para ambas as etapas, o $TDH_{CALCULADO}$ diminuiu. Esse fenômeno pode ser explicado, pois com o aumento da vazão de recirculação aumenta também a densidade de potência hidráulica, razão entre a potência de recirculação fornecida pela bomba no efluente e volume do biorreator.

O conceito de densidade de potência, segundo Von Sperling (1997), denota sobre a potência necessária para manter a biomassa suspensa em um biorreator. Uma densidade de potência superior ao necessário pode ocasionar a saída precoce da biomassa do interior do biorreator.

6 CONCLUSÕES

- O reator apresentou três comportamentos hidrodinâmicos distintos: fluxo pistonado (ETAPAS I e II), mistura imperfeita (ETAPA III) e mistura perfeita (ETAPA IV e V).
- O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Danckwerts (1953) se mostrou adequado em todas as etapas.
- Os modelos clássicos de Levenspiel de pequena dispersão e grande dispersão tanque aberto, se mostraram adequados apenas para números de dispersão baixo ($D/\mu L < 0,02$).
- A inserção de uma vazão de aeração a partir da ETAPA III, surtiu influência direta no perfil escoamento do interior do reator.
- A adição de uma vazão de recirculação também tende a alterar o regime de escoamento no reator.
- A variação nas razões de recirculação 1:1 e 2:1 aparentemente não tentem a variar o número de dispersão.
- O reator possui zonas mortas em seu interior, o que faz com que haja tomada de caminhos preferenciais e estagnação do fluido, comprometendo assim a eficiência do mesmo.

7 SUGESTÕES

- Avaliar o escoamento apenas nos módulos aeróbios, visando identificar o comportamento hidráulico e anomalias presentes nessas fases.
- Avaliar o perfil de escoamento do reator através de técnicas de fluido dinâmica computacional (CFD).
- Avaliar a utilização de outros traçadores, como: Azul de Bromofenol e Dextrana Azul; bem como o efeito desses traçadores no comportamento das curvas de DTR geradas pelos mesmos.

REFERÊNCIAS

- AKAIKE, H. A. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on automatic control**, Note Dame, v. 19. n. 6, p. 717-723, 1974.
- ALBUQUERQUE, A.; SANTANA, F. Hydroninamic behavior of a biological packed bed under diferent hydraulic and organic loading. In: Intercontinental of aplication of porous media, 2, 2004, Évora, Portugal. **Proceedings**, 2004.
- AMIRTHA, T. **Why the R programming language is good for business**. 2014. Disponível em: <<https://www.fastcompany.com/3030063/why-the-r-programming-language-is-good-for-business>>. Acesso no dia 02/07/2017>. Acesso em: 02 jul. 2017.
- BACHMANN, P.; TSOTSAS, E. Analysis of Residence Time Distribution Data in Horizontal Fluidized Beds. **Procedia Engineering**, Magdeburg, p.790-798, 2015.
- BALOCH, M.I. Methanogenic granular sludge as a seed in an anaerobic baffled reactor. **Water Environment Journal**, v. 25, p. 171-180, 2011.
- BASSANEZI, R. C. **Ensino-aprendizagem com modelagem matemática: uma nova estratégia**. Campinas: Contexto, 2002.
- BELINI, A. D.; CARVALHO, K. Q.; IKENO, D. S. **Avaliação do comportamento hidrodinâmico de um reator combinado anaeróbio-aeróbio tratando efluente de abatedouro bovino**. In: Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 17, Campo Mourão, 2012.
- BODÍK, I.; KRATOCHVÍL, K.; GASPARIKOVA, E.; MIROSLAV, H. Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter reactor with aerobic post-treatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 86, n. 1, p.79-84, jan. 2003.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding aic and bic in model selection. **Sociological Methods and Research**, Beverly Hills, v.33, n.2, p.261-304, May 2004.
- CALLADO, N. H; FORESTI, E. Removal of organic carbono, nitrogen and phosphorus in sequential batch reactors integrating the anaerobic/aerobic process. **Water Science Technology**. v. 44, p. 263-270. 2001.
- CASTRO, F.M.S. **Estudo do comportamento hidrodinâmico de uma nova proposta de configuração interna para reator UASB**. Dissertação. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- CAO, W.; MEHRVAR M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n.7, p.1136-1143. 2011.
- CHERNICHARO, C.A. de L.. Post-treatment options for anaerobic treatment of domestic wastewater. **Environmental Science and Biotechnology**, [s.l.], p. 101-110, 2005.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Brasília, 2011.

COUTO, P. T. **Métodos numéricos e estatísticos aplicados à modelagem de um reator em batelada anaeróbio, no tratamento de drenagem ácida de mina.** 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Ambiental), - Campus Avançado de Poços de Caldas, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

DANCKWERTS, P.T. Continuous flow system – distribution of residence times. **Chemical Engineering Science**, v.2, p.1-13, 1953.

DAMASCENO, L.H.S. **Degradação de aldicarbe em biorreator anaeróbio horizontal de leito fixo.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do estado de São Paulo, 2008.

DANTAS, M. A. R.; MELO, H. N. S.; NETO, C. O. A. **Aplicação de traçadores em filtros anaeróbios para avaliação das características hidrodinâmicas.** In: Congresso Interamericano de engenharia Sanitária e Ambiental, 18, ABES, 2008.

DELGENE'S, J. P.; RUSTRIAN, E.; BERNET, N; MOLETTA, R. Combined biodegradation of carbono, nitrogen and phosphorous from wastewaters. **Journal of Molecular Catalysis: B: Enzymatic**, p. 429-433. 1998.

DE NARDI, I. R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Respostas do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) nos ensaios hidrodinâmicos com diferentes traçadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p. 127-141.

DOMINGUES, L. M.; NOUR, E. A. A. Estudo hidrodinâmico de um sistema combinado filtro anaeróbio, biofiltro aerado submerso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2005. p. 1 - 6.

DU, R.; PENG, Y.; CAO, S.; WANG, S.; WU, C. Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 497-504, 2015.

EFRON, B. Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. **The Annals of Statistics**, v. 7(1), p. 1–26. 1979.

EFRON, B.; TIBSHIRANI, R. **An Introduction to the Bootstrap.** New York: Chapman & Hall, 1993.

ELZHOV, T.V, et al. Minpack.lm: R Interface to the Levenberg-Marquardt Nonlinear Least-Squares Algorithm Found in MINPACK, Plus Support for Bounds. R package version 1.2-1. Disponível em: <<https://www.CRAN.R-project.org/package=minpack.lm>>. Acesso em: 02 ago. 2016.

EMILIANO, P.C. **Fundamentos e aplicações dos critérios de informação: Akaike e Bayesiano.** 2009. Dissertação (Mestrado em estatística e experimentação Agropecuária) - Universidade Federal de Lavras. 2009.

FERREIRA, D. F. **Estatística básica**. 2. ed. rev. Lavras: Ed. UFLA, 2009.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determina da atividade metanognica específica – AME. **Rev. Bras. Biom.**, v.28, n.1, p.141-150, 2010.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia de reações químicas**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GRADY, C. P. L.; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment: theory and applications**. Nova York: Marcel Dekker, Inc. 1980. p. 963.

HALL, E. R. Non-intrusive estimation of active volume in anaerobic reactors. **War. Pollut. Res. J. Can**, v.20, p.44-51, 1985

HENZE, M.; HARREMÖES, P.; JANSEN, J. L. C.; ARVIN, E. **Wasterwater treatment: biological and chemical processes**. 2nd ed. Lyngby: Springer, 1997.

HINER, J. **Ford's Big data chief sees massive possibilities, but the tools need work**. 2012. Disponível em: <<http://www.zdnet.com/article/fords-big-data-chief-sees-massive-possibilities-but-the-tools-need-work/>> , Acesso em: 02 jul. 2017.

HU, Z.; LOTTI, T.; KREUK, M.; KLEERBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M; KRUIT, J.; JETTEN, M. S. M.; KARTAL, B. **Nitrogen removal by a nitrification-anammox bioreactor at low temperature**. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 8, p. 2807-2812, 2013

JORDÃO, E. P; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 7. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.

KREUTZ, C. **Comportamento de reator anaeróbio-aeróbio no tratamento de efluente bovino**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

LACALLE, M.L, et al. Combined Anaerobic/Aerobic (UASB + UBAF) system for organic matter and nitrogen removal from high strenght industrial wastewater. **Water Science and technology**, v. 44, n. 4, p. 255-262, 2001.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 4ª ed. New York: Blucher, 2009.

LEVENSPIEL, O. **Tracer Technology: Modeling the flow of fluids**. New York: Springer, 2012.

LIMA, F. **Biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente lácteo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Ambiental) - Campus Avançado de Poços de Caldas, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

LIU, R.; TIAN, Q.; CHEN J. The developments of anaerobic baffled reactor for wastewater treatment: A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n.11, p. 1535- 1542, 2010.

LIU, X, I.; REN, N, Q.; WAN, C, I. Hydrodynamic characteristics of a four-compartment periodic anaerobic baffled reactor. **Journal of Environment Sciences**, p. 1159-1165, 2007.

MA, B.; et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances. **Bioresource Technology**, p. 981-990, 2016.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Sumário Executivo do Leite**, Julho/2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/agroestatisticas/sumario-executivo-de-comercializacao-e-abastecimento/sumario-executivo-leite.pdf/view>> Acesso em: 04 dez. 2017.

MARTIN, A.D. Interpretation of residence time distribution data. **Chemical Engineering Science**, p. 5707 – 5917, 2000.

MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, p. 431–441, 1963.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. Nova York: Mcgraw-hill, 2005.

MONTAÑÉS ALONSO, R.; PÉREZ GARCÍA, M.; SOLERA DEL RÍO, R. Performance of up-flow anaerobic fixed bed reactor of the treatment of sugar beet pulp lixiviation in a thermophilic range. **Bioresource Technology**, p. 305-312, 2014.

MOTA, S.; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. vol. 1. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP. p. 430. 2009.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. **Journal Of Environmental Management**, São Carlos, p. 163-167, 2012.

NAGEL, R, S. **Comparação de alternativas de implementação de interface de usuários para aplicações em R**. Monografia (graduação em Ciências da computação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2015.

OLIVEIRA NETTO, A. P. **Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

OKAMOTO, V. H. T.; POLONI, T. S.; RIBEIRO, R. Caracterização hidrodinâmica de reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de laticínios. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA USP, 22, 2014, São Carlos, **Anais...** São Paulo, 2014.

- PONTES, A. F. V. **Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves**. 2009. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable Sustain Energy Ver**, 2000.
- RAMAKRISHNAN, M. Unavailability estimation of shutdown system of a fast reactor by Monte Carlo simulation. **Annals of Nuclear Energy**, v. 90, p. 264–274, 2016.
- R CORE TEAM (2017). A language and environment for statistical computing. Viena: R Foundation for statistical computing. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>. Acesso em: 9 de maio 2017.
- RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. Nova York: Mcgraw-hill, 2001.
- SCHWARZ, G. Estimating the dimensional of a model. **Annals os statistics**, Hayward, v. 6, n. 2, p. 461-464, 1978.
- SHAO, Y.; PEI, H.; HU, W.; CHANWAY, C.P.; MENG, P.; JI, Y.; LI, Z. Bioaugmentation in lab scale constructed wetland microcosms for treating polluted river water and domestic wastewater in northern China. *Int. Biodeter. Biodegr.* 95, p. 151-159. 2014.
- TEEFY, S. Tracer studies in water treatment facilities: a protocol and case studies. Denver: AWWA, 1996.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E.D. **Water quality: characteristics, modeling, modification**. Addison-Wesley: Reading. MA, 1985.
- VAN HAANDEL, A. VAN DER LUBE, J. **Handbook biological wastewater treatment design and optimization of activated sludge systems**. Leidschendam: Quist Publishing, 2007.
- VON SPERLING, M. **Estudo da modelagem da qualidade de água de rios**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2014. v.7.
- VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. Belo Horizonte: UFMG, 1997.
- VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996.
- WAN, T.;et al. Combined biologic aerated filter and sulfur/ceramisite autotrophic denitrification for advanced wastewater nitrogen removal at low temperatures. **Frontiers of Environmental Science Engineering**, p. 967-972, 2014

WANG, T.; ZHANG, H.; YANG, F.; LIU, S.; FU, Z.; CHEN, H. Start up of the Anammox process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, p.2501-2506, 2009.

YIANATOS, J.; et al. Residence time distribution measurements and modelling in industrial flotation columns, Santiago: Elsevier, p. 139-144, 2017.

YOUNG, H. W.; YOUNG, J. C. Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters. **Journal Environmental. Engineering**, Fayetteville, v. 114, n. 3, p. 621–638, dez. 1988.