

PÂMELA TALITA DO COUTO

**MÉTODOS NUMÉRICOS E ESTATÍSTICOS
APLICADOS À MODELAGEM DE UM REATOR EM
BATELADA ANAERÓBIO, NO TRATAMENTO DE
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Poços de Caldas/MG

2016

PÂMELA TALITA DO COUTO

**MÉTODOS NUMÉRICOS E ESTATÍSTICOS APLICADOS À
MODELAGEM DE UM REATOR EM BATELADA ANAERÓBIO,
NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de águas residuárias.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo do Amaral Valdiviesso.

Co-orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Poços de Caldas/MG

2016

C871m Couto, Pâmela Talita do.

Métodos numéricos e estatísticos aplicados à modelagem de um reator em batelada anaeróbio, no tratamento de drenagem ácida de mina / Pâmela Talita do Couto. – Poços de Caldas, 2016.

91 f. –

Orientador: Gustavo do Amaral Valdiviesso.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Minas – Drenagem. 2. Modelagem matemática. 3. Biorreatores. 4. Estatística. 5. Águas residuais – Purificação – Tratamento biológico. I. Valdiviesso, Gustavo do Amaral. II. Título.

CDD: 622.5

PÂMELA TALITA DO COUTO

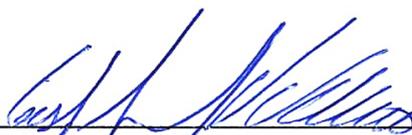
**MÉTODOS NUMÉRICOS E ESTATÍSTICOS APLICADOS À
MODELAGEM DE UM REATOR EM BATELADA ANAERÓBIO,
NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de águas residuárias.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo do Amaral Valdiviesso.

Co-orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Trabalho aprovado. Poços de Caldas/MG, 15 de julho de 2016:



Prof. Dr. Gustavo do Amaral Valdiviesso
Orientador



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Instituição: USP-SP



Prof. Dr. Daniel Juliano Pamplona da Silva
Instituição: UNIFAL-MG

Poços de Caldas/MG

2016

*Dedico este trabalho à Deus por ter guiado meus passos,
me dado força e sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente por ter me dado força e sabedoria para chegar até aqui:

"Quando Javé mudou a sorte de Sião,

Parecíamos sonhar:

a nossa boca encheu de riso,

e a nossa língua de canções.

Até entre as nações se comentava:

‘Javé foi grande com eles!’

Sim, Javé foi grande conosco,

E por isso estamos alegres.

Que Javé mude a nossa sorte,

como as torrentes de Negueb.

Os que semeiam com lágrimas,

Ceifam em medo as canções.

Vão andando e chorando

Ao levar a semente.

Ao regressar, voltam cantando,

Trazendo seus feixes."

Salmo 126: Bíblia Sagrada

Aos meus orientadores, Gustavo e Rogers, por terem sido exemplos de bons profissionais e demonstrarem amor pela profissão. Com vocês cresci, não só profissionalmente, mas também pessoalmente e posso dizer que graças a vocês este mestrado foi um divisor de águas na minha vida, pois hoje tenho plena convicção que quero ser pesquisadora e professora para o resto de minha vida. Gustavo, muito obrigada por acreditar em mim e ter me possibilitado conhecer lugares e pessoas que nunca imaginei conhecer. Por ter me dado a possibilidade de ministrar os cursos de Redação científica e Latex que foi muito enriquecedor. Quando te convidei para ser meu orientador avisei que não seria fácil porque dou trabalho, hoje acredito que você tem certeza disto. Rogers, como você mesmo me disse: "Cachorro com dois donos ou passa fome ou apanha duas vezes", eu apanhei duas vezes, ou seja, estudei muito. Sendo assim, faço minhas as

palavras de Isaac Newton: “Se eu vi mais longe é por estar de pé sobre ombros de gigantes”.

Aos meus pais, Aparecida e Carlos, que me ensinaram que com esforço, trabalho, dedicação e honestidade podemos chegar a qualquer lugar.

Aos meus irmãos, Carlos Henrique e João Carlos, e a minha cunhada Roberta por estarem sempre ao meu lado mesmo quando estamos distantes.

Aos meus sobrinhos afilhados mais lindos do mundo, João Francisco e Carla, por me fazer sorrir e me ensinar que a melhor coisa da vida é a família.

Ao meu noivo, Paulo Henrique, que me ajuda incondicionalmente em tudo que preciso e está do meu lado em todas as ocasiões sempre com uma palavra para me alegrar, me motivar e/ou criticar, buscando me tornar uma pessoa melhor. E a toda a sua família pelo carinho.

À Professora Renata Piacentini que me orientou na fase experimental deste trabalho e a minha colega Bárbara que dividiu comigo a operação deste reator em batelada.

Aos professores, Rogers, Gustavo, Patrícia Mendes, Luiz Felipe, Daniel Pamplona, Renata Rodriguez, Marcelo Zaiat, Cinthia Soares, Rafael Perna e Gisele Sancinetti, pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas do mestrado.

À todos os membros do colegiado, foi ótimo fazer parte de cada uma das reuniões.

Aos meus colegas de mestrado, sentirei saudades de vocês.

À Kênia por me ajudar tanto e ser uma pessoa tão especial, sempre alegre e otimista.

Às minhas colegas de trabalho do Instituto Federal, Patrícia, Tereza e Cris, muito obrigada pela amizade, pelos conselhos, por serem pacientes comigo e sempre ter uma palavra amiga.

À Mirabelle, minha grande amiga e agora companheira de congressos, tomara que possamos ir juntas a muitos outros e que sejam tão bons quanto foi a AD14 no Chile.

À Dona Lurdes, minha querida vizinha, e a Bia, minha colega de república por sempre compreenderem meus momentos difíceis e compartilharem comigo os momentos felizes.

Um agradecimento especial aos professores Renata, Giselle e Marcos, vocês são muito especiais para mim! Muito obrigada pelos conhecimentos transmitidos e por todo carinho durante estes anos de graduação e pós graduação e também pela companhia na viagem ao Chile, com certeza ela se tornou mais alegre com vocês, principalmente com o Espanhol impecável do Marcos!

À todos os funcionários da Unifal Poços de Caldas.

Ao Programa de Pós graduação em Ciências e Engenharia Ambiental pela oportunidade.

À FAPEMIG pela bolsa de amparo tornando possível a realização deste trabalho.

Finalmente, meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram direta ou indiretamente na concretização de mais este sonho.

*Tente uma, duas, três vezes e se possível tente a quarta,
a quinta e quantas vezes for necessário. Só não desista nas primeiras tentativas,
a persistência é amiga da conquista. Se você quer chegar aonde a maioria não chega,
faça o que a maioria não faz.*

(Bill Gates)

RESUMO

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é um dos mais graves problemas ambientais decorrentes da extração mineral, porque se não for tratada de forma correta afeta a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, o solo e, conseqüentemente, a saúde humana. Esta água residuária é formada pela oxidação de minerais sulfetados quando expostos a intempéries, como água e oxigênio, gerando, assim, ácido que com as chuvas são carregados lixiviando os elementos presentes no minério e desta forma, caracteriza-se por sua baixa concentração de matéria orgânica e baixo valor de pH, alta condutividade, altas concentrações de sulfato e de metais pesados. Convencionalmente, na indústria, essa água residuária é tratada pelo processo de neutralização usando óxidos de cálcio, porém uma alternativa a este processo é o tratamento biológico da DAM em reatores anaeróbios contendo bactérias redutoras de sulfato (BRS), que reduzem o sulfato a sulfeto consumindo íons (H^+) neste processo. Conseqüentemente, há um aumento do pH final e este sulfeto reage com os metais presentes em solução, precipitando na forma de sulfetos metálicos. Todavia, além de saber como se procede o tratamento desta água residuária nos reatores anaeróbios, é importante o desenvolvimento de modelos matemáticos a partir dos dados para se compreender com detalhes o processo como um todo, visto que os modelos nos permitem ver claramente a influência de uma variável sobre as demais. Diante disto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a aplicação de modelos matemáticos aos dados experimentais do tratamento anaeróbio da DAM de um reator em batelada em escala de bancada, previamente operado. Propôs-se o modelo de Malthus-Monod-Fick para verificar quais grupos de micro-organismos estavam atuando no sistema e também avaliar o efeito da transferência de massa interna no grânulo sobre a ordem global da reação. E para isto especificamente, foram exploradas ferramentas de inferência estatística pouco usadas nesta área de modelagem de reator, tais como o Método da Máxima Verossimilhança e o teste de hipótese Chi-quadrado, buscando, portanto, obter o máximo de informações do experimento por meio do modelo desenvolvido. O modelo proposto foi implantado em linguagem de programação usando C++ com a biblioteca Root, usada principalmente para processar grandes volumes de dados e realizar análises estatísticas, partindo da premissa mais simples que avalia a atuação de apenas um grupo bacteriano atuando no sistema até a mais complexa que leva em consideração restrição da difusão de substrato no grânulo. Concluiu-se neste trabalho que mais de um grupo bacteriano atuaram no sistema: as BRS e as bactérias fermentativas (neste grupo inclui todos os tipos de micro-organismos que competem com as BRS pelo doador de elétrons, etanol), que com o passar do tempo a

comunidade microbiana tornou-se mais selecionada devido as condições operacionais do reator escolhidas para favorecer as BRS e que em decorrência desta seleção houve o crescimento do biofilme que atuou como uma restrição a transferência de massa interna. Finalmente, provou-se matematicamente, com validação estatística do modelo, que esta restrição a difusão de massa no grânulo com o passar do tempo era a responsável por um comportamento global de primeira ordem mesmo usando valores dos coeficientes de Monod (K_S e K_A) muito pequenos, típicos de uma cinética de ordem zero, no qual a velocidade de consumo de substrato é independente da concentração do mesmo.

Palavras-chave: Modelagem. Reator batelada. Tratamento anaeróbio. Drenagem ácida de mina. Estatística.

ABSTRACT

The acid mine drainage (AMD) is one of the most serious environmental problems in mining industry, because it affects the quality of groundwater and surface water, soil and, consequently, human health. This wastewater is formed by the oxidation of sulphide minerals when exposed to weathering, such as water and oxygen, thus causing acid that with the rain is loaded leaching the elements present in the area. This wastewater is characterized by its low concentration of organic material and low pH, high conductivity, high concentrations of sulphate and heavy metals. Conventionally in industry, the AMD is treated by the process of neutralization using calcium oxides, but an alternative to this process is the anaerobic treatment of the AMD in anaerobic reactors containing sulfate reducing bacteria (SRB), which reduce sulfate to sulfide consuming ions (H^+), consequently there is an increased of the pH effluent and this sulfide reacts with the metals present in solution, precipitating in the form of metal sulfides. However, in addition to know how to proceed the treatment of wastewater in anaerobic reactors it is important to realize the modeling of data to understand in detail all the process, since the model allows us to clearly see the influence of one variable on the others. So, the main objective of this study was to model the experimental data from anaerobic treatment of the AMD in a batch reactor in bench scale, previously operated. It was proposed the model of Malthus-Monod-Fick to determine which groups of microorganisms were active in the system and also to evaluate whether there was any effect of internal mass transfer in the granule over the overall order of the reaction. And for this specifically, it was explored statistical tools little used in reactor modeling area, such as Maximum Likelihood Method and the Chi-square test of hypothesis, looking for this way to obtain the maximum information through the developed model. The proposed model was implemented in programming language using C ++ with the Root library, used mainly to process large volumes of data and perform statistical analysis, based on the simple premise that evaluates the performance of only one bacterial group working in the system to the most complex premise that takes into account restriction of substrate diffusion inside the granule. It was concluded in this study that more than one bacterial group acted in the system, the SRB and the fermentative bacteria (this group includes all kinds of microorganisms that compete with SRB by electron donor, ethanol), that a long the time the microbial community became more selected because the reactor operating conditions chosed to favor SRB and due to this selection was the growth of a biofilm which acted as a restriction to intern mass transfer. Finally, it has been proven mathematically, with statistical validation model, this mass diffusion restriction

over time was responsible for a overall behavior of the first order even using values Monod coefficients small (K_S e K_A), typical a zero-order kinetics, in which the substrate consumption rate is independent of the concentration of this same substrate.

Keywords: Modeling. Batch reactor. Anaerobic treatment. Acid mine drainage. Statistic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática do reator batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética.	33
Figura 2 – Foto da montagem utilizada no estudo do tratamento da drenagem ácida de mina sintética.	34
Figura 3 – Gráficos dos resultados das análises experimentais de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação do reator batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética para os perfis:	39
Figura 4 – Representação gráfica do modelo de crescimento de Malthus no qual assume-se que a população aumenta infinitamente.	42
Figura 5 – Representação gráfica do modelo de crescimento de Verhust.	43
Figura 6 – Representação gráfica da Equação de Monod, Eq. 4.6.	45
Figura 7 – Representação esquemática de coordenadas esféricas.	57
Figura 8 – Primeira previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.	62
Figura 9 – Segunda previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.	64
Figura 10 – Terceira previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.	65
Figura 11 – Quarta previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.	66
Figura 12 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais do perfil d_0 assumindo como hipótese nula (H_0): (i) presença de apenas um grupo de micro-organismos atuando no sistema (BRS); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.	73
Figura 13 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais do perfil d_0 assumindo como hipótese alternativa (H_1): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.	74

Figura 14 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais dos perfis (a) d_0 , (b) d_{20} , (c) d_{77} , (d) d_{99} , (e) d_{114} e (f) d_{119} assumindo como hipótese alternativa (H_1): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.	76
Figura 15 – Evolução da razão entre as populações de bactérias redutoras de sulfato (X_d^{BRS}) e bactérias fermentativas (X_d^{FERM}) para os perfis temporais d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} e d_{114}	79
Figura 16 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais dos perfis d_{114} (a) e d_{119} (b) assumindo como nova hipótese alternativa (H_2): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) com resistência à transferência de massa interna.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases de operação do reator em batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética	35
Tabela 2 – Composição da drenagem ácida de mina sintética para cada uma das fases de operação do reator	35
Tabela 3 – Valores das análises de sulfato obtidos experimentalmente no tratamento anaeróbio da drenagem ácida sintética em reator batelada anaeróbio para cada um dos perfis temporais: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} e d_{119} . As incertezas experimentais são de 12%.	37
Tabela 4 – Valores das análises de demanda química de oxigênio (DQO) obtidos experimentalmente no tratamento anaeróbio da drenagem ácida sintética em reator batelada anaeróbio para cada um dos perfis temporais: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} e d_{119} . As incertezas associadas a cada medida são de 15%.	38
Tabela 5 – Valores dos parâmetros usados no processo de modelagem.	61
Tabela 6 – Valores dos graus de liberdade (ν), valores críticos Q_1 e Q_2 para um nível de significância $\alpha = 0,10$ e χ_{\min}^2 para o ajuste da hipótese alternativa (H_1) para cada um dos perfis: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} , d_{119}	75
Tabela 7 – Concentração de biomassa (em $\text{mgVSS } \ell^{-1}$) obtidas pelos estimadores de máxima verossimilhança e o resultado da razão entre os valores de BRS e Fermentativas (η) para um intervalo de confiança é de 68,3% para os perfis em que o teste Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese H_1	78
Tabela 8 – Valores dos graus de liberdade (ν), valores críticos Q_1 e Q_2 para um nível de significância $\alpha = 0,10$ e χ_{\min}^2 para o ajuste da nova hipótese alternativa (H_2) para os perfis d_{114} e d_{119} . Além das concentrações de BRS e bactérias fermentativas (em $\text{mgVSS } \ell^{-1}$) e o coeficiente de difusividade (em mm^2h^{-1}) obtidos pelos estimadores de máxima verossimilhança.	80
Tabela 9 – Adaptações do Modelo de Monod com inserções fatores como a inibição por substrato e produtos, inibição por pH, inclusão de termos como difusão e permeabilidade, dentre outros. (Continua)	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
C_2H_5OH	Etanol
CH_3COO^-	Íon acetato
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
$CuCl_2$	Cloreto de cobre
$CuFeS_2$	Calcopirita
Cu_2S	Calcocita
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
EMV	Estimadores de Máxima Verossimilhança
FERM	Bactérias Fermentativas
Fe	Ferro
$Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ e Ag^{2+}	Cátion de: ferro, zinco, cobre, níquel, cobalto, mercúrio, chumbo, cádmio e prata
$FeAsS$	Arsenopirita

FeS_2	Pirita
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de ferro penta hidratado
H^+	Íon hidrogênio
H_2	Gás hidrogênio
HCO_3^-	Íon carbonato
H_2O	Água
HS^-	Íon sulfeto
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
IC	Intervalo de confiança
$MgSO_4$	Sulfato de magnésio
MMF	Método de Malthus-Monod-Fick
MMV	Método da Máxima Verossimilhança
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NH_4Cl	Cloreto de Amônio
NH_2PO_4	Hidrogeno Fosfato de sódio
NC	Nível de confiança
P.A.	Padrão analítico
pH	Potencial hidrogeniônico
PVI	Problema de Valor Inicial
rpm	Rotação por minuto
SO_4^{2-}	Sulfato
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

Zn

Zinco

ZnCl

Cloreto de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

χ^2	Chi-quadrado
χ_{\min}^2	Chi-quadrado mínimo
D	Coefficiente de difusividade
$D_{\text{água}}$	Coefficiente de difusão de substrato em água
a_i	Coefficiente estequiométrico da substância i
OH^-	Concentração de íons hidroxila
S_i	Concentração de inibição
P^*	Concentração de inibição crítica do produto, onde o crescimento celular para
C_A	Concentração de substrato adsorvido
C_S	Concentração de substrato na Equação de Michaelis-Menten
S	Concentração de substrato
S_0	Concentração de substrato inicial
K_S	Concentração de substrato (etanol) correspondente a metade do valor de μ_{\max}
K_A	Concentração de sulfato correspondente a metade do valor de μ_{\max}
K_C	Concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{\max} levando em consideração a concentração de biomassa
K_b	Concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{\max} levando em consideração a produção de gás
K_P	Concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{\max} para produto

K_{OH^-}	Concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{max} para íons hidroxila
K_{H^+}	Concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{max} para íons hidrogênio
S_0	Concentração de substrato inicial
S_b	Concentração de substrato no bulk
θ_j	Conjunto de parâmetros instrumental p
σ_{BF}^2	Co-variância entre os termos das BRS e das Fermentativas
K_I	Concentração de inibição onde o crescimento bacteriano é reduzido em 50% da taxa máxima de crescimento específica devido a inibição
C	Constante de normalização
K	Da Equação de Langmuir: Constante de equilíbrio da adsorção
K_M	Constante de Michaelis-Menten correspondente a concentração de substrato para metade do valor de r_{max}
r_1	Equação de Malthus-Monod para BRS
r_2	Equação de Malthus-Monod para FERM
R^z	Erro atribuído por truncar uma série infinita em uma determinada ordem z
$\hat{\theta}_j$	Estimadores de máxima verossimilhança
S	Etanol (substrato)
θ	Fração da superfície sólida coberta por moléculas de gás na Equação de Langmuir
v	Graus de liberdade
H_1	Hipótese alternativa
H_0	Hipótese nula
σ_i	Incerteza instrumental

Δx	Intervalo de espaço
Δt	Intervalo de tempo
k_n	k do método Runge Kutta de 4 ^a ordem
M_S	Massa de substrato no grânulo
M_i	Massa molar da substância i
α	Nível de significância
N_g	Número de grânulos
n	Números de pontos experimentais
O	Ordem de truncamento para um série infinita
L	Parâmetro de difusão e permeabilidade
p	Parâmetros livres
d_0	Perfil do dia 136
d_{20}	Perfil do dia 156
d_{77}	Perfil do dia 213
d_{99}	Perfil do dia 235
d_{114}	Perfil do dia 250
d_{119}	Perfil do dia 255
X^{FERM}	População de bactérias fermentativas
X^{BRS}	População de BRS
X_t	População de micro-organismos após um período de tempo t
X	População de micro-organismos em um dado instante
X_0	População de micro-organismos inicial
P	Probabilidade

G_S	Produção de gás
r	Raio
R_g	Raio do grânulo
η_d	Razão entre as BRS e FB no respectivo dia d
A	Sulfato
x	Tamanho do passo
μ	Taxa de crescimento específica de Monod
μ_{max}	Taxa de crescimento específica máxima de Monod
r	Taxa de crescimento populacional da equação de Malthus
λ	Taxa de crescimento relativo
b	Taxa de morte celular
r_p	Taxa de reação enzimática
r_{max}	Taxa máxima de reação enzimática
t	Tempo
T	Tempo de duração da fase lag
Q_2	Valor crítico máximo para Chi-quadrado mínimo
Q_1	Valor crítico mínimo para Chi-quadrado mínimo
y_i	Valor do ponto experimental
μ_i	Valor do ponto teórico
X_∞	Valor finito da população
σ_i^2	Variância
\mathcal{L}	Verossimilhança
V_g	Volume do grânulo

Y_i Yield da substância i- coeficiente de rendimento da substância i

Y Yield específico - coeficiente de rendimento específico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	TRATAMENTO ANAERÓBIO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA	28
2.1	BRS e outros micro-organismos envolvidos no tratamento da DAM	28
2.2	Reações metabólicas	28
2.3	Condições de operação	30
2.4	Precipitação de metais	30
3	TRATAMENTO DA DAM SINTÉTICA EM REATOR EM BATELADA ANAERÓBIO	32
3.1	O problema a ser modelado	32
3.2	Aparato Experimental	32
3.3	Operação	33
3.4	Conjunto de dados	35
3.5	Discussão dos resultados da fase experimental do tratamento da DAM	36
4	DESENVOLVIMENTO DO MODELO	40
4.1	O que é Modelagem?	40
4.2	Modelos de Crescimento Populacional	40
4.2.1	Modelo de Malthus	41
4.2.2	Modelo Verhust	42
4.2.3	Modelo de Gompertz	43
4.3	Modelo Cinético de Monod	44
4.4	Modelo de Malthus-Monod	45
4.5	Transferência de Massa Interna	48
5	MÉTODOS NUMÉRICOS	50
5.1	Por que métodos numéricos?	50
5.2	Método Runge-Kutta de 4ª ordem	50
5.2.1	Aplicação do Método Runge-Kutta de 4ª ordem ao Modelo de Malthus-Monod	51
5.3	Método das Diferenças Finitas	52

5.4	O Algoritmo Malthus-Monod-Fick	54
6	PREVISÕES DO MODELO	60
6.1	O poder das previsões	60
6.2	1ª previsão: Apenas BRS atuando no sistema e sem restrição à transferência de massa interna	60
6.3	2ª previsão: BRS e Fermentativas atuando no sistema e sem restrição à transferência de massa interna	62
6.4	3ª previsão: Apenas BRS atuando no sistema e com restrição à transferência de massa interna	63
6.5	4ª previsão: BRS e Fermentativas atuando no sistema e com restrição à transferência de massa interna	65
7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	67
7.1	A relação entre o modelo e o mundo real	67
7.2	Método da Máxima Verossimilhança	67
7.3	Teste de Chi-Quadrado	70
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
8.1	Hipótese nula: Apenas BRS atuando no sistema	72
8.2	Hipótese alternativa: BRS e bactérias fermentativas atuando no sistema	72
8.2.1	Aplicando a hipótese alternativa para os demais perfis temporais	75
8.2.2	Determinação do grau de seleção das BRS	77
8.3	Efeitos da transferência de massa interna no grânulo sobre a ordem global da reação	78
9	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A – OBTENÇÃO DA REAÇÃO DA DAM	89
	APÊNDICE B – ADAPTAÇÕES DO MODELO DE MONOD	90

1 INTRODUÇÃO

A mineração desempenha um papel de destaque nas relações de comércio, no âmbito nacional e mundial, gerando benefícios econômicos e sociais em todas as escalas. Todavia, o impacto ambiental desta indústria não pode ser negligenciado. Dentre os muitos resíduos gerados por suas atividades está a drenagem ácida de mina (DAM): uma água residuária que, se não tratada de maneira adequada, leva à depreciação da qualidade das águas e do solo [1, 2]. A DAM tem origem na oxidação de minerais sulfetados, quando expostos a intempéries. O contato destes minerais com água e oxigênio levam à produção de ácidos que, carregados pelas chuvas, causam a lixiviação de outros elementos presentes nos minérios. Este processo natural de formação da DAM pode ser agravado na presença de bactérias oxidadoras de sulfato, comuns na natureza, acelerando a oxidação destes minerais e aumentando a extensão geral de seu impacto no ambiente, quando em contato com locais ricos em matéria orgânica[3].

A DAM é caracterizada principalmente por seus baixos valores da concentração de matéria orgânica e de pH, enquanto as altas concentrações iônicas lhe conferem uma condutividade elétrica significativa. Dentre os íons presentes destaca-se o sulfato (SO_4^{2-}) e inúmeros metais, sendo que estes variam conforme o minério extraído. Tais íons metálicos contribuem para a manutenção do baixo pH por sofrerem reações de hidrólise [4, 1, 2]. Os sulfetos mais propensos à ocorrência de hidrólise são: pirita (FeS_2), calcocita (Cu_2S), calcopirita ($CuFeS_2$) e arsenopirita ($FeAsS$) [3].

Algumas recomendações podem atuar de forma a mitigar, e talvez evitar, os efeitos negativos da DAM. Entre elas estão o emprego de desvios para a passagem da água superficial, para que não atinja a região já contaminada pela DAM; a impermeabilização da região afetada para que não ocorram infiltrações e contaminações das águas subterrâneas; o controle do destino dos resíduos geradores de ácido, armazenando-os em local adequado, sem a presença de matéria orgânica [1]. Uma vez que a extensão dos danos é confinada, o tratamento e remediação da DAM torna-se possível. Convencionalmente, a indústria trata esta água residuária neutralizando seu pH com o uso de óxido de cálcio ou carbonato de cálcio (CaO e $CaCO_3$, respectivamente). Porém, este tratamento físico-químico leva a produção de lama, deslocando o foco e a fonte de impactos, mas não os eliminando. Desta forma, este tratamento apresenta pelo menos duas desvantagens: os custos elevados associados aos agentes neutralizadores e a possibilidade de

futuros acidentes ambientais graves, caso a lama resultante deste processo não seja descartada adequadamente[1]. Como alternativa ao físico-químico há o processo biológico, no qual a DAM é tratada em reatores anaeróbios com o emprego de bactérias redutoras de sulfato (BRS). As BRS são capazes de reduzir o sulfato a sulfeto na presença de um doador de elétrons, sendo que este sulfeto formado reage com os íons metálicos presentes na solução, levando à formação de sulfetos metálicos. Os sulfetos se precipitam e, durante este processo, há o consumo de íons hidrogênio (H^+), fazendo com que haja um aumento do pH final [5, 6].

Estudos anteriores mostram que o tratamento anaeróbio de DAM sintética, usando BRS em um reator operado em batelada é bastante promissor. Foram observadas remoções de sulfato, de matéria orgânica (adicionada ao meio como fonte de carbono e doadora de elétrons) e de metais, os quais se precipitaram na forma de sulfetos metálicos, como esperado. Observou-se, também, um aumento significativo do pH efluente, que passou de ácido ($pH = 4$) para valores próximos a neutralidade [7].

A chamada *modelagem matemática*, a descrição do comportamento de um sistema por meio de equações, é fundamental para a compreensão das relações de causa e efeito entre os parâmetros de operação de qualquer sistema. Os modelos possibilitam fazer previsões sobre o funcionamento e resultado final de um processo, através do uso de simulações computacionais, sendo recomendados nos estudos de aumento de escala e na otimização e desenvolvimento de novos processos [8]. Inúmeros modelos para tratamentos anaeróbios estão disponíveis na literatura [2], variando amplamente em nível de detalhamento e fundamentação teórica. Ressalta-se, porém, que a literatura atual parece ser bipolarizada entre o emprego de modelos simplificados de cinética de reações e o uso de modelos complexos que tentam simular a física, a química e a microbiologia destes sistemas, simultaneamente, sendo o ADM1 (*Anaerobic digestion model No 1*) o mais difundido dentre estes[9]. Entretanto, a mesma literatura é pobre no uso de ferramentas estatísticas adequadas, as quais poderiam oferecer uma real discriminação entre os diversos modelos existentes. O chamado *ajuste de modelos* é empregado indiscriminadamente na tentativa de obter os parâmetros de operação de cada reator estudado, embora seu emprego pouco possa dizer sobre os fenômenos fundamentais por trás do seu funcionamento. Conceitos como estimadores, inferência e limites de confiança, bem como suas relações com as incertezas aleatórias e sistemáticas, são substituídos por conceitos equivocados como R^2 (Coeficiente de determinação do Método dos Mínimos Quadrados), utilizados inapropriadamente como parâmetro de avaliação da qualidade do ajuste, visto que não apresentam informações estatísticas

acerca da qualidade do ajuste, sendo uma informação basicamente geométrica [10].

Diante deste cenário, este trabalho ilustrou o emprego de ferramentas estatísticas adequadas, visando responder perguntas sobre o sistema em estudo. Como objetivo principal, desenvolveu-se um modelo de complexidade intermediária para descrever o comportamento de um reator em batelada, utilizado no tratamento anaeróbio de DAM. Este desenvolvimento baseou-se em elementos conceituais reconhecidos pela literatura, como a descrição populacional de Malthus, a interação microbiana com substratos de Monod, e a lei de difusão de Fick. Tal modelo, aqui referido como o modelo de Malthus-Monod-Fick, tem o potencial de responder perguntas como: Qual é a população microbiana dominante no processo? Quais condições de operação podem favorecer determinada população? Qual o efeito da transferência de massa interna sobre a ordem global da reação? Estas e outras respostas serão obtidas através de ferramentas de inferência estatística, em particular o Método da Máxima Verossimilhança e o teste de hipótese Chi-quadrado, buscando extrair a maior quantidade de informações possível do conjunto de dados experimentais disponível.

2 TRATAMENTO ANAERÓBIO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

2.1 BRS e outros micro-organismos envolvidos no tratamento da DAM

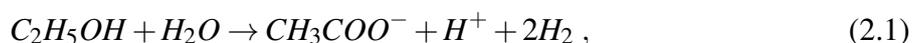
As Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) desempenham papel de destaque no tratamento anaeróbio da DAM, uma vez que estes micro-organismos consomem sulfato como um aceptor de elétrons ao degradar compostos orgânicos (como por exemplo açúcares, alcoóis e ácidos carboxílicos) e hidrogênio, utilizados como doadores de elétrons, sob condições anaeróbias [11, 12, 4]. O grupo denominado BRS compreende não apenas bactérias, mas também Aqueias (ou *Archea*) que se utilizam do sulfato como aceptor de elétrons. A presença indevida destes micro-organismos na indústria causam a corrosão dos equipamentos. Contudo, quando usados de maneira controlada, auxiliam no tratamento de águas residuárias ricas em sulfato e metais pesados [11, 12].

No tratamento anaeróbio, os micro-organismos não aparecem de forma isolada. São usados consórcios microbianos, que se formam naturalmente, onde outros tipos de bactérias e arqueias acabam competindo com as BRS pelo consumo de substrato (doador de elétrons). Embora esta situação não seja a ideal do ponto de vista do processo, é vantajosa quanto à praticidade de obtenção de inóculos. Como participantes do consórcio, podemos citar as bactérias fermentativas, bactérias acetogênicas e as arqueias metanogênicas [12, 13]. Como exemplo, assumindo como doador de elétrons o etanol (C_2H_5OH) [13, 12], tem-se o consumo deste substrato pelas bactérias acetogênicas, arqueias metanogênicas e BRS. Para outros doadores de elétrons, tais como lactato, butirato e propionato as equações de metanogênese e sulfetogênese podem ser encontradas em [13, 12, 14].

2.2 Reações metabólicas

Como neste trabalho utilizou-se exclusivamente o etanol como doador de elétrons e fonte de carbono, a seguir, apresenta-se uma descrição detalhada do metabolismo e reações associadas à acetogênese, metanogênese e sulfetogênese, relacionadas à este substrato.

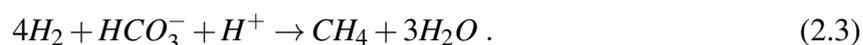
Iniciamos a sequência observando a acetogênese a partir do etanol:



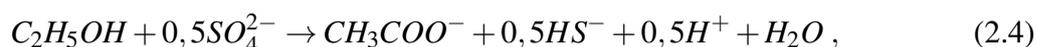
sendo a Eq. 2.1 uma representação estequiométrica da rota metabólica apresentada pelas bactérias acetogênicas. O íon acetato (CH_3COO^-) aqui formado é então convertido em metano (CH_4) e bicarbonato (HCO_3^-) pelas arqueais metanogênicas:



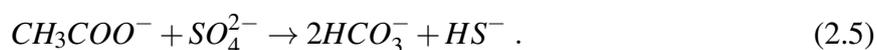
Na presença de um meio ácido, o íon bicarbonato (HCO_3^-) é combinado com hidrogênio (H_2) indo também a metano, ainda pela ação das metanogênicas (Eq. 2.3):



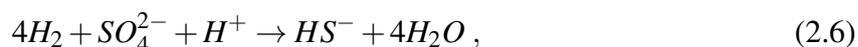
O etanol inicial também pode ser consumido pelas BRS na presença de sulfato (SO_4^{2-}) que atua como acceptor de elétrons, obtendo como produto os íons sulfeto (HS^-) e acetato (CH_3COO^-) [5, 15]:



e, ainda pela ação das BRS, o acetato e o sulfato são consumidos, produzindo bicarbonato e sulfeto parcialmente ionizado:



Na presença de um meio ácido o sulfato novamente se reduz a sulfeto parcialmente ionizado:

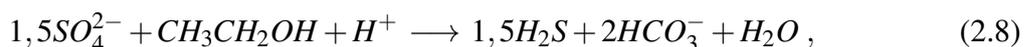


onde este sulfeto pode reagir com o hidrogênio resultando em uma forma mais estável, não ionizada [16]:



O sulfeto, além das duas formas apresentadas (H_2S e HS^-), também pode ser encontrado no estado duplamente ionizado (S^{2-}) dependendo da temperatura e do pH do meio [17].

No caso de interesse, poderemos quantificar apenas o sulfeto que se encontra em solução. Levando em conta esta limitação metodológica, a Eq. 2.4 deve ser representada com o sulfeto na forma de H_2S , levando a uma nova estequiometria:



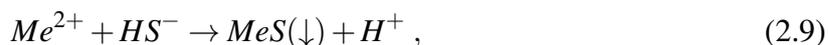
onde uma dedução detalhada deste balanço é apresentada no Apêndice A, sem perdas de elementos para discussão. A Eq. 2.8, na forma aqui apresentada, é aquela que deve ser descrita pelo modelo de Malthus-Monod-Fick e será usada como base para todos os cálculos referentes ao consumo de substratos e geração de produtos pelas BRS.

2.3 Condições de operação

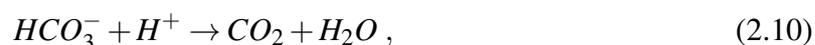
A existência de outros grupos de micro-organismos competindo com as BRS, exige que algumas estratégias devam ser adotadas para favorecer as reações de redução de sulfato (Eq. 2.4 ou 2.8), já que esta é uma das exigências no tratamento da DAM. Dentre estas técnicas há o uso de proporções específicas entre o doador de elétrons, medido em demanda química de oxigênio (DQO) e o aceptor. Uma relação DQO/SO_4^{2-} próxima a razão estequiométrica, $2/3 \cong 0,67$, favorece a sulfetogênese, enquanto o uso de uma razão muito maior que 1 causa um favorecimento da metanogênese [13, 11, 18]. Condições de temperatura também são relevantes: a redução de sulfato é mais eficiente sob condições mesofílicas (25 a 35°C) e termofílicas (35 a 70°C), embora a menor demanda energética com aquecimento, no caso mesofílico, faz com que este seja empregado com maior frequência [13]. Por fim, a metanogênese é fortemente inibida em pH abaixo de 6,2 [14] e tem sua faixa ótima entre pH 6,5 e 7,5 [19].

2.4 Precipitação de metais

Uma das vantagens do tratamento aqui descrito é a precipitação de metais. O sulfeto produzido pelas reações nas Eqs. 2.4, 2.5 e 2.6, reage com os íons metálicos presentes na DAM formando sulfetos metálicos [5, 12, 4]:



em que Me^{2+} corresponde aos cátions metálicos em solução, os mais comuns sendo: Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ag^{2+} . Nota-se pela Eq. 2.9 que a formação do sulfeto metálico deveria aumentar o pH do meio. Contudo, os cátions H^{+} reagem com os ânion bicarbonatos da Eq. 2.5, formando gás carbônico e água:



isto garante a manutenção do pH. Em resumo, o tratamento anaeróbio sulfetogênico tem o potencial para a recuperação dos metais precipitados. Mesmo que tal característica não constitua um atrativo comercial, o aprimoramento da recuperação de metais pode vir a ser relevante no abatimento dos custos totais de emprego desta técnica. Na seção à seguir, será apresentada em detalhes a metodologia por trás do processo e como os micro-organismos e suas rotas são empregados na tecnologia anaeróbia.

3 TRATAMENTO DA DAM SINTÉTICA EM REATOR EM BATE-LADA ANAERÓBIO

3.1 O problema a ser modelado

O experimento cujo comportamento será estudado neste trabalho, seus objetivos, condições e medidas resultantes, foi documentado pelos autores em publicações anteriores [7, 20]. O objetivo do experimento foi estudar a influência do pH do afluente e da concentração de metais na remoção de sulfato e na precipitação destes metais. A operação foi dividida em seis etapas com adição progressiva de controle de pH e íons metálicos. No que se segue, será apresentado o aparato experimental e metodológico em linhas gerais, com atenção nos pontos relevantes para o desenvolvimento de um modelo. Todos os pormenores relativos à operação, aquisição de dados e sua interpretação livre de modelo podem ser consultadas nas referências citadas.

3.2 Aparato Experimental

Utilizou-se um reator em batelada, em condição anaeróbia, para tratar drenagem ácida de mina sintética. A geometria do reator tem simetria cilíndrica (ver Fig. 1) e foi preenchido com 5ℓ de drenagem sintética e 1ℓ de lodo granular, totalizando um volume útil de 6ℓ. Este volume útil foi determinado após ensaios hidrodinâmicos em que se avaliou a capacidade de homogeneização no reator para diferentes volumes de biomassa, sem que houvesse a destruição da mesma. Desta forma, definiu-se que a melhor rotação deveria ser 50 rpm. Vale destacar que o reator usado (Fig. 2) era do tipo encamisado, o que possibilitou manter a temperatura constante em 30°C em seu interior, acoplado para isto um banho-maria. Cabe ressaltar que os reatores bateladas operados anaerobiamente para o tratamento da DAM apresentam as seguintes vantagens: controle adequado do processo de tratamento; admitem um controle da qualidade do efluente; operação simples; e garantia de altas taxas de remoção de substrato e matéria orgânica. Já como desvantagens tem-se a dificuldade de manter o sistema completamente anaeróbio; a presença de zonas mortas; e a necessidade de longos períodos de adaptação da comunidade microbiana [21, 22].

Como fonte de diferentes tipos de micro-organismos foi usado um inóculo granular

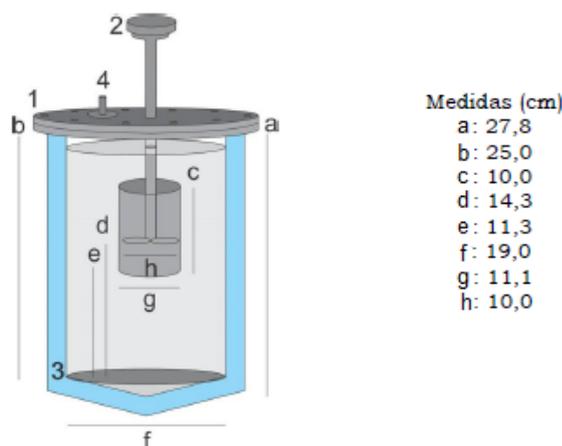


Figura 1 – Representação esquemática do reator batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética.

- (1) Tampa do reator batelada;
- (2) Agitação mecânica;
- (3) Encamisamento com circulação de banho térmico;
- (4) Saída de gás.

Fonte: [20]

proveniente de um reator UASB usado no tratamento de águas residuárias do abatedouro de aves da Avícola Dacar, situada na cidade de Tietê, São Paulo. Como fonte de energia e de carbono adotou-se o Etanol P.A., por ser um reagente acessível economicamente, de fácil obtenção e por ser facilmente convertido pelas BRS [2]. A concentração inicial foi de $500 \text{ mg } \ell^{-1}$, quando medida em termos da sua DQO. O reator foi alimentado com a drenagem ácida sintética e biomassa granular e, após o período de reação, o reator era descarregado e uma nova drenagem adicionada. A mesma biomassa permaneceu dentro do reator ao longo de todas as etapas. O procedimento de reposição ocorria três vezes por semana e eram feitas as análises de monitoramento das reações bioquímicas pH, sulfato, sulfeto, DQO bruta e centrifugada do afluente e do efluente do reator a cada troca de drenagem sintética, de acordo com as metodologias de análise descritas por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [23]. Já para o monitoramento de um ciclo completo foram feitos perfis temporais, em que estas análises foram feitas sequencialmente em intervalos de 2 horas, até a estabilização do reator.

3.3 Operação

O reator foi operado por 255 dias ininterruptos, em duas diferentes etapas. Na primeira etapa, que compreende as fases I, II e III, avaliou-se a influência do pH afluente sobre o

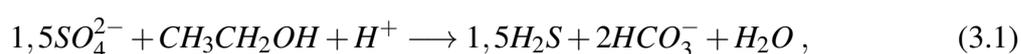


Figura 2 – Foto da montagem utilizada no estudo do tratamento da drenagem ácida de mina sintética.

À esquerda, o banho-maria. À direita, o reator batelada com vedação própria para o estabelecimento de processos anaeróbios.

Fonte: Da autora.

tratamento, mantendo as outras variáveis do processo constantes. Na primeira fase não houve correção do pH ($\text{pH} \approx 7$), na segunda o pH foi corrigido para 5 e na terceira fase foi corrigido para 4. Resultados mais satisfatórios foram obtidos para o tratamento da drenagem em pH 4, no qual houve melhores consumos de sulfato e de DQO e porque trata-se do pH mais próximo ao da DAM real. Diante disto, na etapa seguinte, o pH foi fixado em 4 e iniciou-se a inserção de metais para avaliar formação de sulfetos metálicos. A Tab. 1 sintetiza cada uma das fases do reator. A fim de manter a concentração de sulfato uniforme entre todas as fases, sua composição em termos de sais foi ponderada levando em consideração a adição gradativa dos metais, na forma de sulfatos, como indicado na Tab. 2. Adotou-se em todas as fases experimentais uma relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ igual a 1, maior que a razão estequiométrica $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 2/3$, obtida a partir da Eq. 2.8, aqui repetida para facilitar a leitura:



sendo que esta favorece a sulfetogênese em detrimento a metanogênese e a ação de outros tipos de bactérias, resultando em remoção satisfatória de matéria orgânica e de sulfato [24]. A concentração inicial de etanol e sulfato na solução do reator foi de $500 \text{ mg } \ell^{-1}$.

Tabela 1 – Fases de operação do reator em batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética

Etapa	Fase	pH	Adição de Metais	Concentração de Metais ($\text{mg } \ell^{-1}$)
	I	Sem correção	-	-
1	II	5	-	-
	III	4	-	-
	IV	4	Fe	100
2	V	4	Fe e Zn	100, 20
	VI	4	Fe, Zn e Cu	100, 20, 5

Fonte: Da autora.

Tabela 2 – Composição da drenagem ácida de mina sintética para cada uma das fases de operação do reator

Reagentes	Quantidade (g)			
	Fases I, II e III	Fase IV	Fase V	Fase VI
<i>MgSO₄</i>	0,550	0,550	0,550	0,550
<i>FeSO₄.7H₂O</i>	0,245	2,491	2,491	2,491
<i>ZnCl</i>	0,075	0,075	0,208	0,208
<i>NH₄Cl</i>	0,577	0,577	0,577	0,577
<i>NaH₂PO₄</i>	0,341	0,341	0,341	0,341
<i>Na₂SO₄</i>	3,300	1,778	1,778	1,778
<i>CuCl₂</i>	-	-	-	0,065

Fonte: Da autora.

3.4 Conjunto de dados

Com o intuito de verificar se a conversão de sulfato a sulfeto e consumo de etanol pelas BRS realmente estava ocorrendo, foram feitos seis perfis temporais após a estabilização do reator em pH 4. Nestes perfis foram analisadas a cada duas horas o sulfato e a DQO, por um

período que variou de 12 a 38 horas dependendo da estabilização do perfil. Por estável definiu-se a condição em que os valores de sulfato e DQO ficaram praticamente constantes, portanto já não se verificava mais a ação das BRS. Cada perfil foi denominado pelos dias que passaram após a estabilização do reator em pH 4. O dia d_0 , por exemplo, corresponde ao dia 136 após o *start up* do reator. Os demais perfis, denominados d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} e d_{119} , correspondem aos dias 156, 213, 235, 250 e 255 de operação do reator, respectivamente. As Tabs. 3 e 4 mostram as medidas de sulfato e DQO, respectivamente. Os mesmos também estão representados graficamente na Fig. 3.

3.5 Discussão dos resultados da fase experimental do tratamento da DAM

Nota-se ao analisar as Tabs. 3 e 4 e os gráficos da Fig. 3 que a DQO é rapidamente consumida pelos micro-organismos presentes no consórcio microbiano e que há sempre um excedente de sulfato em todos os perfis. Além disso, verifica-se também que nem sempre as concentrações iniciais de sulfato e de DQO são iguais a $500\text{mg}\ell^{-1}$, fato que deve-se a um residual destes substratos dentro do reator a cada troca de meio (etapas de descarregamento e carregamento do reator batelada). Esta última observação terá consequências sobre a análise do modelo, como veremos em breve. Com base na discussão promovida pelos autores deste experimento, [20, 7] os resultados do tratamento da DAM neste reator batelada mostraram-se satisfatórios, pois houve um aumento do pH efluente de aproximadamente 4 para valores entre 5,8 e 6,96; a remoção de sulfato atingiu até 82,2% e a remoção de metais chegou a 92,2% para remoção de ferro e 100% para a remoção de cobre e zinco. Entretanto, houve um longo período de adaptação da biomassa e também notou-se a dificuldade de manter o meio anaeróbio, uma vez que para a troca do meio (drenagem), o reator precisava ser completamente aberto.

De posse da descrição aqui apresentada, tanto do experimento quanto de seus resultados, será descrita a seguir a aplicação dos conceitos de modelagem, buscando identificar as relações de causa e efeito neste sistema.

Tabela 3 – Valores das análises de sulfato obtidos experimentalmente no tratamento anaeróbio da drenagem ácida sintética em reator batelada anaeróbio para cada um dos perfis temporais: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} e d_{119} . As incertezas experimentais são de 12%.

Tempo (h)	Concentração de Sulfato ($\text{mg } \ell^{-1}$)					
	d_0	d_{20}	d_{77}	d_{99}	d_{114}	d_{119}
0,0	507	598	402	440	413	438
2,0	410	555	292	255	467	265
4,0	316	518	249	209	351	164
6,0	236	418	274	206	306	134
8,0	258	306	249	177	169	104
10,0	231	290	252	169	164	111
12,0	214	324	244	148	148	-
14,0	249	-	249	-	134	-
14,5	-	-	-	-	-	137
16,0	-	-	248	-	153	-
16,5	-	-	-	-	-	107
18,0	-	-	-	-	153	-
18,5	-	-	-	-	-	107
20,0	-	-	-	-	120	-
22,0	-	-	-	-	134	-
23,0	-	-	-	110	-	-
25,0	-	-	-	126	-	-
26,0	-	-	-	-	118	-
27,0	-	-	-	193	-	-
37,5	-	-	-	-	-	63

Fonte: Da autora

Tabela 4 – Valores das análises de demanda química de oxigênio (DQO) obtidos experimentalmente no tratamento anaeróbio da drenagem ácida sintética em reator batelada anaeróbio para cada um dos perfis temporais: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} e d_{119} . As incertezas associadas a cada medida são de 15%.

Tempo (h)	Concentração de DQO ($\text{mg } \ell^{-1}$)					
	d_0	d_{20}	d_{77}	d_{99}	d_{114}	d_{119}
0,0	546	493	691	585	572	572
2,0	161	307	0	572	228	108
4,0	42	95	0	0	0	108
6,0	0	82	0	0	0	0
8,0	0	0	0	0	0	0
10,0	0	0	0	0	0	0
12,0	0	0	0	0	0	-
14,0	0	-	0	-	0	-
14,5	-	-	-	-	-	0
16,0	-	-	0	-	0	-
16,5	-	-	-	-	-	0
18,0	-	-	-	-	0	-
18,5	-	-	-	-	-	0
20,0	-	-	-	-	0	-
22,0	-	-	-	-	0	-
23,0	-	-	-	0	-	-
25,0	-	-	-	0	-	-
26,0	-	-	-	-	0	-
27,0	-	-	-	0	-	-
37,5	-	-	-	-	-	0

Fonte: Da autora.

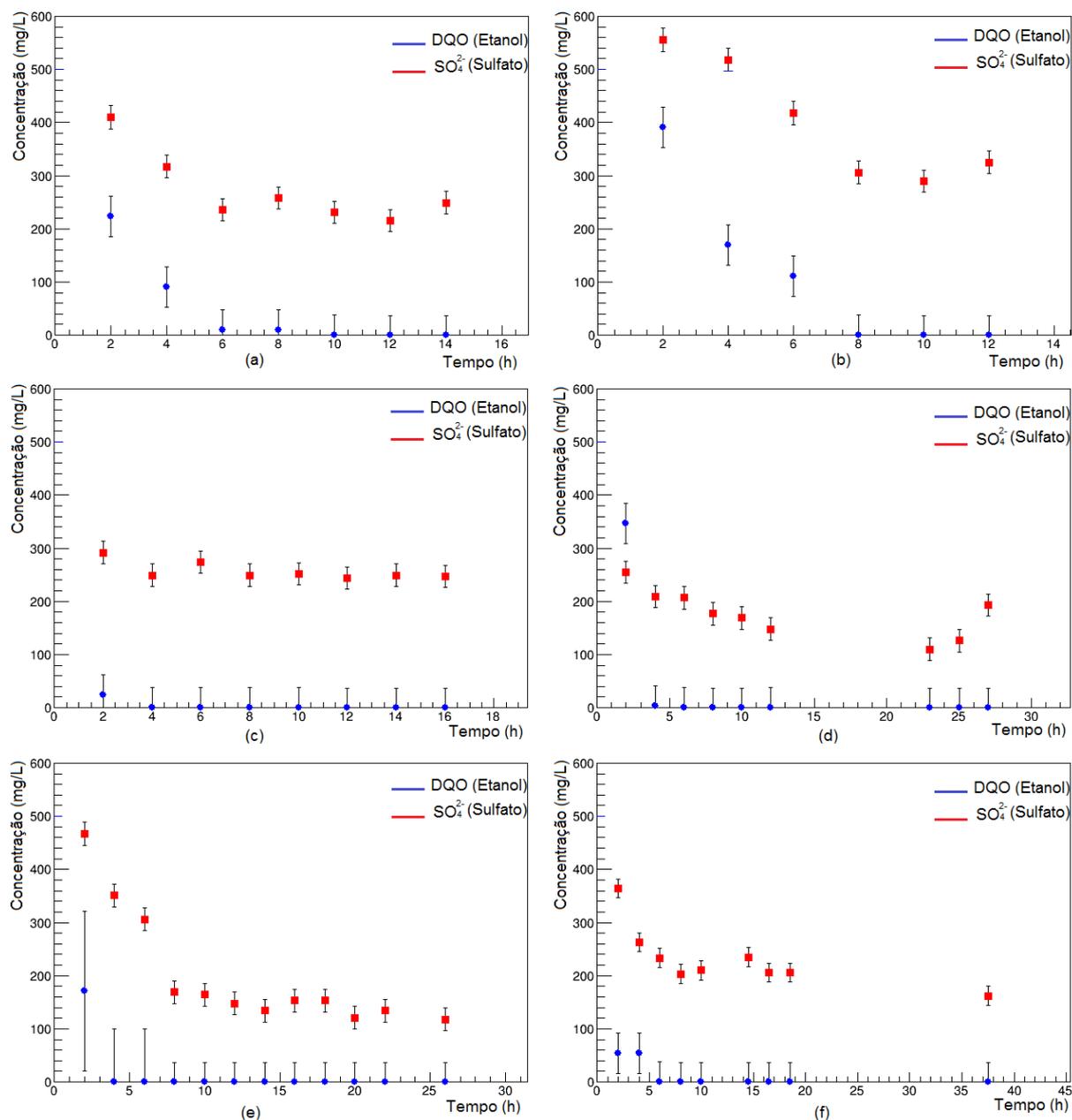


Figura 3 – Gráficos dos resultados das análises experimentais de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação do reator batelada anaeróbio usado no tratamento da drenagem ácida de mina sintética para os perfis:

- (a) d_0 ;
- (b) d_{20} ;
- (c) d_{77} ;
- (d) d_{99} ;
- (e) d_{114} ;
- (f) d_{119} .

Fonte: Da autora.

4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

4.1 O que é Modelagem?

A modelagem matemática, ou simplesmente modelagem, é a ciência de representar relações naturais de causa e efeito através de expressões matemáticas. Tais relações recebem o nome de *hipótese*, do grego antigo significando algo pré determinado. Outro significado é do papel dos atores nas famosas tragédias gregas. Apesar do primeiro ser tecnicamente relacionado com o formalismo matemático da modelagem, o segundo significado retrata melhor a filosofia do pensamento modelista: escrever (ou identificar) o roteiro ou papel seguido pelo atores da peça em questão, uma metáfora para o estudo do papel que as grandezas física devem desempenhar na natureza [25]. Desta forma, de acordo com Bassanezi (2002, p.16) [26]: "... 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".

Em nosso caso, necessita-se de três tipos específicos de modelos: os modelos cinéticos são modelos propostos para descrever como ocorre a cinética de uma reação química, sendo capazes portanto de fazer previsões de como ocorre o consumo de substratos e formação de produtos dentro do reator; os modelos populacionais, que buscam descrever o crescimento, declínio e prosperidade de uma população em decorrência do ambiente em que se insere; e os modelos de transporte de massa, que descrevem a forma natural como os nutrientes difundem através dos materiais, tornando-se acessíveis aos micro-organismos. Dos muitos modelos disponíveis na literatura, cabe ao pesquisador escolher qual melhor representa as hipóteses assumidas. A seguir, alguns modelos são discutidos, em cada categoria.

4.2 Modelos de Crescimento Populacional

Os modelos de crescimento populacional foram desenvolvidos com o propósito de entender e fazer previsões a cerca de uma determinada população com passar do tempo. Como todo modelo, são limitados por idealizações necessárias para obter uma descrição matemática minimalista. Quando discutirmos populações, cabe lembrar que estão sujeitas a inúmeras variações que interferem não somente no número de indivíduos como também nas taxas de crescimento (pros-

peridade *versus* declínio). Os primeiros modelos de crescimento populacional foram propostos por Thomas Robert Malthus em 1798, Pierre François Verhulst em 1838 e Benjamin Gompertz em 1825, denominados respectivamente por Modelo de Malthus, Modelo de Verhulst e Modelo de Gompertz, os quais serão explicados com mais detalhes a seguir [27, 28, 29].

4.2.1 Modelo de Malthus

O modelo de crescimento populacional de Malthus, também chamado de Teoria Malthusiana, foi proposta em 1798 pelo demógrafo e economista inglês Thomas Robert Malthus. Este modelo simples nos informa que a taxa de variação de crescimento populacional em um dado instante é proporcional ao tamanho da população naquele momento [27, 30]. A Eq. 4.1 representa a Teoria Malthusiana que graficamente é representada pela Fig.4:

$$\frac{dX}{dt} = rX, \quad (4.1)$$

onde X representa a população. O modelo pressupõe que X é uma variável contínua, de forma que sua taxa de variação temporal pode ser representada por dX/dt . Se identificamos uma população como um conjunto de indivíduos, fica óbvia a primeira limitação do modelo (um valor de $X = 0,5$ não faria sentido pois não pode haver meio indivíduo). Entretanto a variável X é melhor definida como sendo uma medida da densidade populacional (ou concentração volumétrica, no nosso caso), podendo assim ser tratada como contínua desde que exista um número suficientemente grande de indivíduos. A taxa de variação instantânea da população é denominada r e representa o crescimento (ou decréscimo) de X em um dado instante. O valor de r pode ser intrínseco ou extrínseco à população, sendo a diferença entre a taxa de natalidade (b) e a taxa de mortalidade (d), ou seja, $r = b - d$. Se $b > d$ a população cresce exponencialmente; se $b < d$ a população decresce exponencialmente até a extinção [28, 31]. Integrando a Eq. 4.1 temos:

$$X_t = X_0 e^{rt} \quad (4.2)$$

onde X_0 é a população inicial. A descrição de um crescimento ilimitado não é realista principalmente quando levamos em consideração a conservação da massa. Outras limitações, como o suporte do ambiente, podem ser ignoradas inicialmente, mas tornam-se cada vez mais severas, eventualmente invalidando o modelo. Todavia, a descrição malthusiana de uma população é válida para intervalos de tempo pequenos[32]. O limite de validade deste modelo pode ser esten-

dido, a princípio indefinidamente, se a taxa r for parametrizada de forma a acomodar condições de contorno adequadas, compassando tanto situações de prosperidade ($r > 0$) quanto declínio ($r < 0$), em função de parâmetros externos. Antes disso, por questão de completude, vejamos outros modelos alternativos de crescimento populacional.

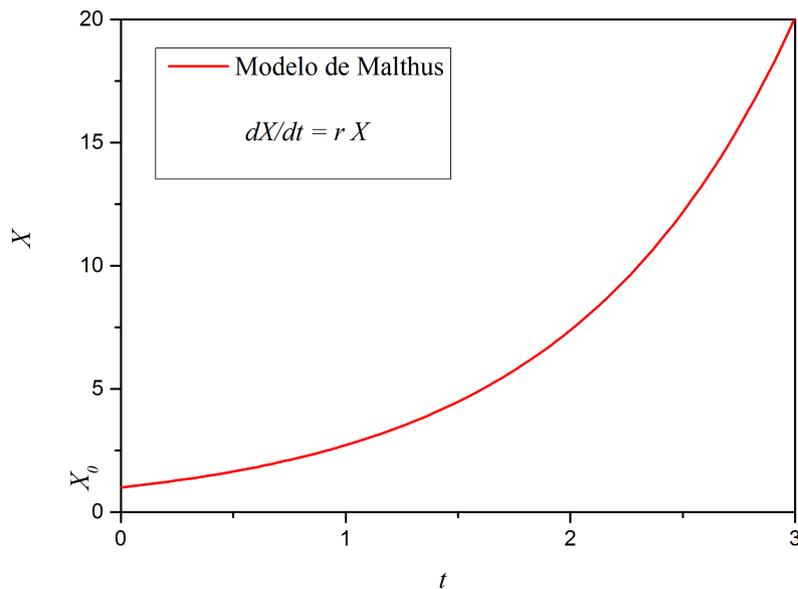


Figura 4 – Representação gráfica do modelo de crescimento de Malthus no qual assume-se que a população aumenta infinitamente.

Fonte: Da autora.

4.2.2 Modelo Verhust

Em 1838, Pierre François Verhulst adicionou uma limitação ao modelo de Malthus para que levasse em consideração o fato de que a população não cresce indeterminadamente. O modelo de Verhust, também conhecido como modelo logístico, é dado pela Eq. 4.3 e pode ser representado pela Fig.5 [28, 31]:

$$\frac{dX}{dt} = rX(1 - X/K). \quad (4.3)$$

Neste modelo, o termo adicional $(1 - X/K)$ refere-se a taxa de natalidade *per capita*, sendo K uma constante positiva que representa o número máximo de indivíduos que o sistema pode comportar devido aos recursos necessários para sobrevivência estarem disponíveis. Para $X(0) = X_0$ a integração da Eq. 4.3 resulta em:

$$X_t = \frac{X_0 K e^{rt}}{K + X_0 (e^{rt} - 1)} \rightarrow K \text{ e } t \rightarrow \infty. \quad (4.4)$$

Nesta equação, se $X_0 < K$, haverá um crescimento de $X(t)$ até o valor de K . Porém se $X_0 > K$ haverá um declínio de $X(t)$ até K , como pode ser visto na Fig.5 [28]. Não importando qual seja a condição inicial, a população de equilíbrio será sempre $X = K$.

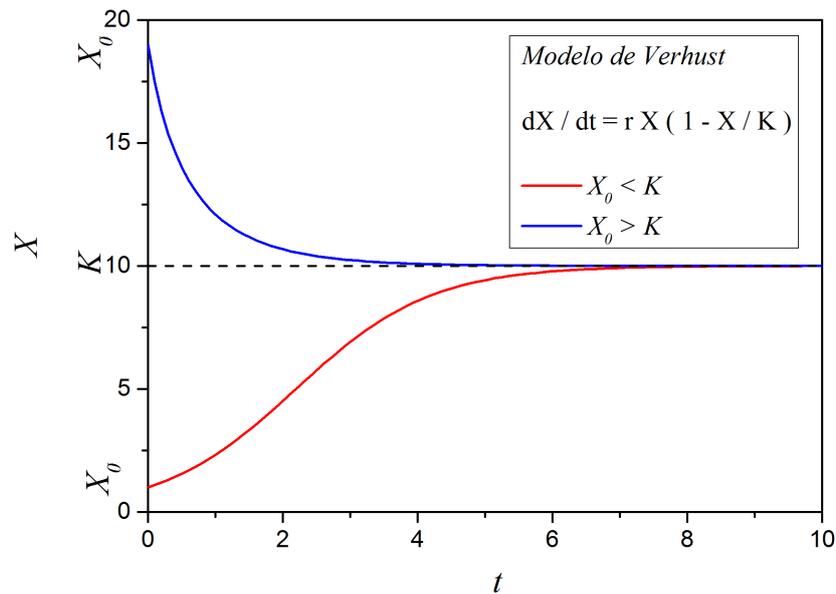


Figura 5 – Representação gráfica do modelo de crescimento de Verhust.

Se a população inicial é menor que o número máximo de indivíduos que o sistema pode suportar ($X_0 < K$), haverá um acréscimo da população, $X(t)$, até o valor de K , porém se a população inicial é maior que o número máximo de indivíduos que o sistema suporta ($X_0 > K$) haverá um decréscimo da população, $X(t)$, até o valor de K .

Fonte: Adaptado de [28].

4.2.3 Modelo de Gompertz

Proposto pelo matemático inglês Benjamin Gompertz em 1825, o modelo Gompertz também aparece com frequência na literatura. Neste modelo há um crescimento rápido da população no início, porém ao longo do tempo vai se tornando mais lento este aumento. Assim como Verhust, Gompertz descreve a evolução de uma população naturalmente limitada[29]:

$$\frac{dX}{dt} = \lambda X \ln \left(\frac{X_\infty}{X} \right), \quad (4.5)$$

onde λ é a taxa de crescimento relativo quando a população X é pequena e X_∞ trata-se de um valor finito de uma população, em um tempo infinito. O modelo de Gompertz se assemelha graficamente ao modelo de Verhust representado na Fig. 5 [29].

4.3 Modelo Cinético de Monod

Nos voltamos agora para o estudo da cinética de uma população microbiana. Em 1942 Jacques Lucien Monod propôs um modelo que relaciona a taxa de crescimento de micro-organismos e as concentrações essenciais de compostos necessários para a reação bioquímica, conhecido como Modelo de Monod. Este modelo é análogo ao proposto por Henri em 1902 e Michaelis e Menten em 1913 para reações catalizadas por enzimas e ao proposto por Langmuir em 1918 para isoterma de adsorção ¹, pois estas reações bioquímicas são catalisadas por micro-organismos [33, 34, 27].

O modelo de Monod para um único substrato é descrito matematicamente por[33, 34, 27]:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_S}, \quad (4.6)$$

onde μ é a taxa de crescimento específica (com dimensão de T^{-1}), μ_{\max} é o valor máximo para esta taxa, S é a concentração de substrato (com dimensão de ML^{-3}) e K_S representa a concentração de substrato que causa a taxa de crescimento a assumir um valor correspondente à metade do valor máximo (se $S = K_S$, então $\mu = \mu_{\max}$). A Fig. 6 ilustra graficamente a relação entre a velocidade μ e a concentração de substrato S .

Já para múltiplos substratos, a Eq. 4.6 assume a seguinte forma [27, 34]:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_1}{S_1 + K_1} \frac{S_2}{S_2 + K_2} \cdots \frac{S_n}{S_n + K_n}, \quad (4.7)$$

¹ Equação de Michaelis-Menten:

$$r_p = \frac{r_{\max} C_S}{K_M + C_S}$$

sendo r_p a taxa de reação enzimática, r_{\max} a máxima taxa de reação enzimática, C_S a concentração de substrato e K_M a constante de Michaelis-Menten correspondente a concentração de substrato para metade do valor de r_{\max} .
Equação da isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{C_A}{K + C_A}$$

sendo θ a fração da superfície sólida envolvida por moléculas de gás, C_A a concentração de substrato adsorvido e K a constante de adsorção no equilíbrio.

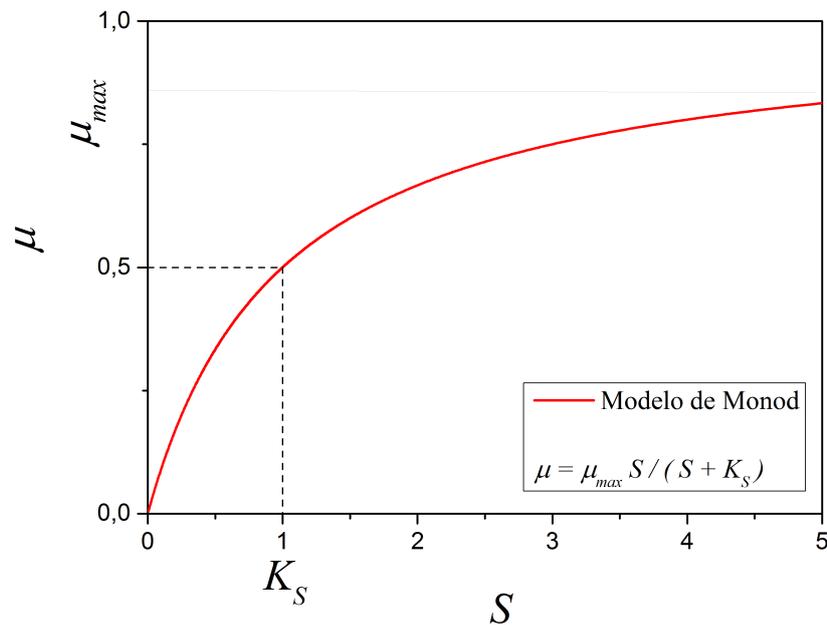


Figura 6 – Representação gráfica da Equação de Monod, Eq. 4.6.

Este modelo relaciona a taxa de crescimento de micro-organismos e as concentrações essenciais de compostos necessários para a reação bioquímica. Sendo μ a taxa de crescimento específica, μ_{\max} a máxima taxa de crescimento específica, K_S a concentração de substrato correspondente a metade do valor de μ_{\max} e S a concentração de substrato requerida para o crescimento dos micro-organismos.

Fonte: Adaptado de [27]

onde S_1 , S_2 e S_n correspondem aos substratos 1, 2 e n , respectivamente. Neste caso quando todas as concentrações encontram-se equiparadas com seus respectivos K 's, a taxa passa a ser $\mu = \mu_{\max}/2^n$.

Seguindo os passos de Michaelis e Menten, é possível inserir modificações na Equação de Monod 4.6 com o objetivo de levar em consideração fatores como a inibição por substrato e produtos, inibição por pH, inclusão de termos como difusão e permeabilidade, dentre os quais aparecem resumidos no Anexo B [8].

4.4 Modelo de Malthus-Monod

Como não estaremos lidando com populações próximas ao seu limite intrínseco (e não há nenhuma razão experimental para pensar o contrário), os modelos de Verhust e Gompertz não são interessantes em nosso caso. Eles simplesmente introduziram um parâmetro (seja K ou X_{∞}) para o qual nossos dados não oferecem informação alguma. Desta forma, escolhemos para este

trabalho o modelo de crescimento de Malthus, Eq. 4.1, principalmente por este ser o mais simples para descrever uma cultura em batelada[27], já que cada grânulo atua independentemente dos demais como se fosse pequenos reatores em si e supõe-se para reatores em batelada que a taxa de aumento da massa celular é uma função apenas da massa celular ($dX/dt = f(x)$). Entretanto, para vencermos a limitação temporal do modelo malthusiano, a taxa de crescimento da população (r) será parametrizada pela taxa de crescimento específica de Monod (μ), que atuará como uma restrição ao crescimento indeterminado proposto pelo modelo de Malthus.

Buscando relacionar o consumo tanto do doador como do acceptor de elétrons, será usada a equação de Monod para dois substratos (Eq. 4.7, com $n = 2$) uma vez que avaliaremos o consumo de sulfato e etanol e não será levado em consideração no modelo a presença de inibição de qualquer natureza. Assim, a Equação de Malthus-Monod resultante é:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S_1}{S_1 + K_1} \frac{S_2}{S_2 + K_2} X . \quad (4.8)$$

A taxa de consumo de um dado substrato ao longo do tempo é dado por:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{a_i}{Y_i} \frac{dX}{dt} , \quad (4.9)$$

onde a_i é o coeficiente estequiométrico da substância i ; Y_i é o Yield (coeficiente de rendimento) para a respectiva substância ($Y_i = YM_i$), M_i é a massa molar da substância i e Y é o Yield específico. A taxa de crescimento da biomassa é:

$$\frac{dX}{dt} = Yr - bX , \quad (4.10)$$

onde $r = -dS/dt$ e b é a taxa de morte celular. Denominando i por 1 e 2 na Eq. 4.9, temos:

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{a_1}{Y_1} \frac{dX}{dt} \text{ e} \quad (4.11)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{a_2}{Y_2} \frac{dX}{dt} , \quad (4.12)$$

sendo que também pode-se colocar dS_2/dt em função de dS_1/dt :

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{a_2}{M_2} \frac{dS_1}{dt} . \quad (4.13)$$

Substituindo a Eq. 4.8 na Eq.4.9 obtemos uma equação que será usada para avaliar o consumo de um substrato em relação ao outro:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{a_i \mu_{\max}}{Y_i} \frac{S_1}{S_1 + K_1} \frac{S_2}{S_2 + K_2} X . \quad (4.14)$$

Na etapa de modelagem, o doador de elétrons etanol (CH_3CH_2OH), será identificado por S (substrato) e o sulfato (SO_4^{2-}) será identificado por A (acceptor de elétrons). Desta maneira, a descrição completa do sistema em termos de evolução temporal está apresentada nas funções matemáticas $S(t)$ e $A(t)$ e sua variação ao longo do tempo.

Para o consumo de etanol e sulfato, temos respectivamente as seguintes equações:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}}{Y_i} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X \text{ e} \quad (4.15)$$

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\mu_{\max}}{Y_i} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X . \quad (4.16)$$

Cabe ressaltar que dS/dt e dA/dt são negativos porque eles estão sendo consumidos na reação biológica e também que o Y_i e o X variam conforme o grupo de micro-organismos atuante no sistema.

Se levarmos em consideração a atuação de apenas um grupo bacteriano no sistema, no caso as bactérias redutoras de sulfato, as Eqs. 4.15 e 4.16, se tornam:

$$-\frac{dS}{dt} = r = \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X^{BRS} , \quad (4.17)$$

sendo que, pela estequiometria, o consumo de sulfato é dado por:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X^{BRS} . \quad (4.18)$$

O termo subscrito em μ_{\max} foi omitido das equações acima.

A situação em que um único grupo de micro-organismos está atuando no sistema é irreal, uma vez que já foi definida a existência de um consórcio microbiano. Em particular, os dados apresentados mostram que o sulfato nunca é totalmente consumido, mesmo com excesso de etanol. Na situação hipotética em que apenas as BRS existissem no reator, isto não seria

possível. Assim, assumimos que mais de um grupo de micro-organismos está atuando no sistema, competindo com as BRS pelo doador de elétrons. Este grupo será denominado pelo nome genérico de bactérias fermentativas (FERM), podendo ser de fato bactérias ou arqueias. À luz desta nova hipótese, as Eqs. 4.15 e 4.16 se tornam:

$$-\frac{dS}{dt} = r_1 + r_2 = \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X^{BRS} + \frac{\mu^{FERM}}{Y^{FERM}} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X^{FERM}, \quad (4.19)$$

sendo r_1 advindo da equação de Malthus-Monod para BRS e r_2 para FERM. Já para o cálculo do consumo de sulfato temos a Eq. 4.20, note que ela é dependente somente da parcela correspondente as BRS, pois somente este grupo bacteriano o consome:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{3}{2} r_1 = \frac{3}{2} \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{S + K_S} \frac{A}{A + K_A} X^{BRS}. \quad (4.20)$$

Até aqui, o modelo deve descrever bem duas populações microbianas disputando o doador de elétrons disponível no sistema, onde apenas uma delas requer o sulfato. Porém, nada se falou sobre a disponibilidade destas substâncias no meio, uma vez que este não é homogêneo em certa escala: os micro-organismos estão organizados em grânulos, enquanto os substratos estão dissolvidos em um meio aquosos. Esta característica demanda a adição de alguma hipótese acerca do transporte de massa entre estes dois meios.

4.5 Transferência de Massa Interna

Vamos assumir que, com o passar do tempo, a comunidade microbiana vai se tornando mais selecionada devido as condições operacionais impostas no sistema para favorecer as BRS, visto que o principal objetivo do tratamento da DAM é a redução do sulfato. Sendo assim, estes micro-organismos prosperam e formam uma camada de biofilme que atua como uma barreira a transferência de massa interna, fazendo a difusividade mássica dos substratos dentro do grânulo se tornar menor. Esta difusão é uma etapa que ocorre simultaneamente à reação química no reator e, modelando o grânulo como uma esfera, ela pode ser determinada pela Lei de Difusão de Fick:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right) \right], \quad (4.21)$$

aqui escrita em coordenadas esféricas devido à simetria do grânulo. O coeficiente D representa a difusividade do substrato através do grânulo (dimensões L^2T^{-1}). Considerando esta nova hipótese simultaneamente com o modelo Malthus-Monod, o consumo de substrato total no sistema pode ser determinado pela seguinte equação:

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_{Total} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{Dif} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{Rea}, \quad (4.22)$$

a qual leva em consideração o consumo de substrato devido às reações bioquímica e também sua variação devido aos processos difusivos. Aqui, $(dS/dt)_{Dif}$ e $(dS/dt)_{Rea}$ correspondem às taxas de variação de um determinado substrato em alguma região do grânulo, em decorrência da difusão e da reação, respectivamente. Denominamos este modelo de Malthus-Monod-Fick (MMF), o qual foi a base para os estudos que serão apresentados neste trabalho e que caracteriza o ineditismo desta pesquisa. No caso em que não há restrição a transferência de massa, o termo referente a difusão não afeta a velocidade de consumo de substrato e a etapa limitante do consumo será a reação. Em contrapartida, se houver a restrição a transferência de massa os dois termos devem ser levados em consideração.

5 MÉTODOS NUMÉRICOS

5.1 Por que métodos numéricos?

O modelo MMF desenvolvido no Cap. 4, mais especificamente o conjunto de quatro equações (4.19 a 4.22), não pode ser resolvido de forma analítica. Além de representarem um conjunto de equações acopladas e com derivadas parciais, as funções incógnitas são multivariadas: $S(r,t)$, $A(r,t)$, $X^{SRB}(r,t)$ e $X^{FERM}(r,t)$, onde r representa uma posição radial no grânulo (modelado como uma esfera) e t é o tempo de operação. Nas seções seguintes, revisamos alguns dos métodos que são comumente aplicados a este tipo de problema, culminando na construção da metodologia específica para a solução do modelo MMF.

5.2 Método Runge-Kutta de 4ª ordem

O método Runge-Kutta de 4ª ordem trata-se de um método numérico desenvolvido pelo matemático e físico alemão Carl David Runge e pelo matemático alemão Martin Wilhelm Kutta em 1895 para resolução de problemas de valor inicial (PVI). Este método baseia-se na comparação de um polinômio de Taylor para eliminar o cálculo da derivada em equações diferenciais ordinárias (EDO), vindo a ser um dos mais precisos e populares para obtenção de solução de PVI [35].

De acordo com [35] o Runge-Kutta de 4ª ordem é relativamente simples de usar e apresenta uma precisão adequada para solucionar eficientemente muitos problemas. Esta precisão se deve ao fato deste método ter uma magnitude de precisão três vezes maior que o Método de Euler e duas vezes maior que o Método de Euler Melhorado, isto é, este método apresenta um erro de truncamento proporcional a quinta ordem e um erro global de quarta ordem.

A Equação 5.1 que descreve o método envolve o peso médio dos valores de $f(t, X)$ em pontos diferentes do intervalo $t_n \leq t \leq t_{n+1}$ [35]:

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t \left(\frac{k_{n1} + 2k_{n2} + 2k_{n3} + k_{n4}}{6} \right) \quad (5.1)$$

sendo:

$$k_{n1} = f(t_n; X_n) \quad (5.2)$$

$$k_{n2} = f(t_n + 0,5 \Delta t; X_n + 0,5 \Delta t k_{n1}) \quad (5.3)$$

$$k_{n3} = f(t_n + 0,5 \Delta t; X_n + 0,5 \Delta t k_{n2}) \quad (5.4)$$

$$k_{n4} = f(t_n + \Delta t; X_n + \Delta t k_{n3}) \quad (5.5)$$

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t \quad (5.6)$$

Para o modelo de Malthus-Monod, que leva em consideração o consumo de substrato ao longo apenas do tempo (biomassa suspensa), seus cálculos podem ser realizados usando o método Runge-Kutta de 4ª ordem, pois apresentam como variável apenas o tempo, ou seja, a equação a ser calculada trata-se de uma EDO. Porém, se a variação de substrato além de variar com o tempo também variar ao longo do raio do grânulo (caso em que a difusividade no grânulo é avaliada) a equação a ser calculada é uma equação diferencial parcial (EDP) que deve ser resolvida numericamente usando o método das diferenças finitas descrito na seção 5.3.

5.2.1 Aplicação do Método Runge-Kutta de 4ª ordem ao Modelo de Malthus-Monod

Como exemplo de aplicação do Método Runge-Kutta de 4ª ordem, será feito seu desenvolvimento para o Modelo de Malthus-Monod com atuação para somente um tipo de micro-organismo que consome dois substrato. Calculando os k do método:

$$\begin{aligned} k_{n1} &= f(t_n, X_n) \\ k_{n1} &= \mu_{\max} \left(\frac{S_1}{S_1 + K_1} \right) \left(\frac{S_2}{S_2 + K_2} \right) X \end{aligned} \quad (5.7)$$

Note que esta função é independente do tempo, conseqüentemente nos k de Runge Kutta de 4ª ordem, Eqs.5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, novamente descritos a seguir não haverá acréscimo no tempo e desta maneira este será omitido.

$$\begin{aligned} k_{n2} &= (X_n + 0,5 \Delta t k_{n1}) \\ k_{n2} &= \mu_{\max} \left(\frac{S_1}{S_1 + K_1} \right) \left(\frac{S_2}{S_2 + K_2} \right) X + 0,5 \Delta t k_{n1} \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned}
 k_{n3} &= (X_n + 0,5 \Delta t k_{n2}) \\
 k_{n3} &= \mu_{\max} \left(\frac{S_1}{S_1 + K_1} \right) \left(\frac{S_2}{S_2 + K_2} \right) X + 0,5 \Delta t k_{n2}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned}
 k_{n4} &= (X_n + \Delta t k_{n3}) \\
 k_{n4} &= \mu_{\max} \left(\frac{S_1}{S_1 + K_1} \right) \left(\frac{S_2}{S_2 + K_2} \right) X + \Delta t k_{n3}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Com os valores de k podemos recalculer dX/dt assumindo as seguintes relações:

$$\Delta X = X_{n+1} - X_n = \Delta t \left(\frac{k_{n1} + 2k_{n2} + 2k_{n3} + k_{n4}}{6} \right) \tag{5.11}$$

$$\Delta t = t_{n+1} - t_n = \Delta t \tag{5.12}$$

Dividindo a Eq.5.11 pela Eq. 5.12, encontramos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{1}{6}(k_{n1} + 2k_{n2} + 2k_{n3} + k_{n4}) \approx \frac{dX}{dt} \tag{5.13}$$

Com os valores de dX/dt podemos encontrar os valores de dS_1/dt pela Eq. 4.9, já os demais valores de dS_2/dt calculamos pela relação estequiométrica.

Agora para darmos um novo passo no tempo, com $t_{n+1} = t_n + \Delta t$, devemos calcular o novo tamanho da população para aquele dado instante, usando a equação a seguir:

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t \frac{dX}{dt} \tag{5.14}$$

Na sequência podemos calcular novos k do método Runge-Kutta de 4ª ordem e obter novos valores de dX/dt , dS_1/dt e dS_2/dt , assumindo os novos valores de k . Esta iteração continua até atingir o tempo máximo desejado.

5.3 Método das Diferenças Finitas

O método das diferenças finitas é baseado na série de Taylor (Eq. 5.15) na qual um ponto qualquer pode ser expresso em função de seus pontos próximos [36]:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} \Delta x + \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \frac{\Delta x^2}{2!} + \frac{d^3 f(x)}{dx^3} \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (5.15)$$

que trata-se de uma série infinita.

A primeira derivada pode ser aproximada da seguinte forma, de acordo com a série de Taylor:

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (5.16)$$

Agora, para calcular a primeira derivada a partir de derivadas parciais, os seguintes passos deverão ser seguidos. Primeiramente, imaginemos a determinação do ponto $f(x + \Delta x)$ a partir da série de Taylor, com espaçamento de Δx entre cada um dos pontos [36]:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{\Delta x^2}{2!} + \left. \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \right|_i \frac{\Delta x^3}{3!} + O(\Delta x^4) \quad (5.17)$$

Como a série é infinita podemos truncá-la em qualquer lugar, neste caso da Eq. 5.17 foi um truncamento de quarta ordem.

Na sequência, devemos considerar outro ponto, porém na direção oposta ($-\Delta x$):

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{\Delta x^2}{2!} - \left. \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \right|_i \frac{\Delta x^3}{3!} + O(\Delta x^4) \quad (5.18)$$

Subtraindo a Eq. 5.18 da Eq. 5.17, obtemos a primeira derivada considerando os termos de até segunda ordem, ou seja, reescrevendo estas duas equações temos:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{\Delta x^2}{2!} + R^2$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{\Delta x^2}{2!} - R^2$$

Obtemos:

$$f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x) = 2 \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + 2R^2 \quad (5.19)$$

sendo R^2 o erro atribuído por truncar a série na segunda ordem.

Que rearranjando a equação para primeira derivada levando em consideração termos de até segunda ordem, a Eq.5.19 fica da seguinte forma:

$$\left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} - \frac{R^2}{\Delta x} \quad (5.20)$$

Podemos obter também uma expressão para a segunda derivada, porém para isto devemos somar as Eqs. 5.17 e 5.18, da seguinte maneira [36]:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{(\Delta x)^2}{2!} + R^4$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_i \Delta x + \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{(\Delta x)^2}{2!} + R^4$$

Que resulta em:

$$f(x + \Delta x) + f(x - \Delta x) = 2f(x) + 2 \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i \frac{(\Delta x)^2}{2!} + 2R^4 \quad (5.21)$$

sendo R^4 o erro atribuído por truncar a série na quarta ordem, já que este termo de terceira ordem foi cancelado ao se somar as equações.

Rearranjando a Eq. 5.21 obtemos uma equação para derivada de segunda ordem:

$$\left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_i = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} - \frac{2R^4}{(\Delta x)^2} \quad (5.22)$$

5.4 O Algoritmo Malthus-Monod-Fick

O algoritmo usado na construção do modelo de Malthus-Monod-Fick, apresentado pela primeira vez neste trabalho, leva em consideração todas as possibilidades exploradas para o modelo, desde as suposições mais simples, como a existência de apenas um grupo bacteriano atuando no sistema, até suposições mais complexas em que se avalia a resistência a transferência de massa que o substrato enfrenta ao se difundir no grânulo.

Para este estágio da modelagem algumas considerações foram feitas para simplificar os cálculos, as quais são:

- Os grânulos são do tipo auto-imobilizados, então foi assumido que cada grânulo se comporta como um micro reator batelada, sendo que a difusão e reação que ocorre em cada grânulo é independente dos demais;
- O Modelo de Malthus-Monod foi adotado para descrever o consumo de substrato (etanol) e do acceptor de elétrons (sulfato);
- Os grânulos foram assumidos como sendo perfeitamente esféricos e de igual tamanho [37], raio do grânulo = 2mm;
- A lei de difusão de Fick foi usada para descrever a transferência de massa interna [38] e a transferência de massa externa neste trabalho será admitida como desprezível, podendo ser avaliada em futuros trabalhos;
- O coeficiente de difusão da Lei de Difusão foi assumido como constante para este caso, porque o reator foi operado a pressão e temperatura constante [39];
- Supôs uma homogeneização eficiente no reator, em que não há presença de zonas mortas, gradientes de concentração e trocas de concentração angular no grânulo, assim, a transferência de massa foi assumida em apenas uma direção, na direção do raio do grânulo [38].

Após assumir estas suposições, o modelo pode ser implementado em C++ na biblioteca Root, usada principalmente para processar grandes volumes de dados e realizar análises estatísticas [40], de acordo com o seguinte algoritmo:

1. **Determinar a situação do grânulo:** Primeiramente é importante calcular quanto de massa de substrato está presente dentro do grânulo. Isto pode ser determinado pela multiplicação da concentração de substrato pelo volume do grânulo (o volume é dado pela seguinte equação $V_g = 4\pi \int_0^{R_g} r^2 dr$), usando a Eq.5.23.

$$M_s = 4\pi \int_0^{R_g} S(r)r^2 dr \quad (5.23)$$

onde M_s é a massa de substrato no grânulo, R_g é o raio do grânulo ($R_g = 2mm$) e $S(r)$ é a concentração de substrato em uma determinada posição no raio do grânulo.

O cálculo da massa de substrato é importante para saber qual a quantidade de substrato deixa o *bulk* (fase líquida externa ao grânulo que contém a drenagem ácida de mina sintética) e penetra no grânulo por transferência de massa. A concentração de substrato não poderia ser usada neste contexto haja vista que a concentração do *bulk* não seria afetada significativamente pela difusão de substrato em cada grânulo, porque eles são muito pequenos em relação a capacidade total do reator. Portanto, o valor da massa se apresenta mais adequado.

Para implementar a Eq. 5.23 em linguagem de programação foi usado o Método de Simpson, que calcula integrais fazendo uso de parábolas para aproximar os seguimentos da curva [41] Eq. 5.24:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{\Delta x}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots + 2f(x_{n-2}) + 4f(x_{n-1}) + f(x_n)] \quad (5.24)$$

Onde $\Delta x = \frac{(b-a)}{n}$ e n é par.

Finalmente, substituindo os valores da Eq. 5.23 na Eq. 5.24 tem-se que $a = 0$, $b = R_g$, $f(x) = S(r)r^2$ e escolhendo $n = 2$, obtemos a Eq. 5.25:

$$M_S = \frac{4\pi\Delta x}{3} \left\{ S(R_g)R_g^2 + 4 \left[S(R_g - 1)(R_g - 1)^2 \right] + S(R_g - 2)(R_g - 2)^2 \right\} \quad (5.25)$$

2. **Condições iniciais e de contorno:** Depois de verificar a situação do grânulo, faz-se necessário conhecer as condições iniciais e de contorno.

Sabendo que a concentração de substrato é uma função do raio e do tempo $S = f(r,t)$, as concentrações iniciais são dadas pelas Eqs. 5.26 e Eq.5.27:

$$S(r,0) = S_0 \quad (5.26)$$

$$X(r,0) = X_0. \quad (5.27)$$

Sendo S_0 e X_0 as concentrações iniciais de substrato e biomassa, respectivamente, em uma determinada posição no raio do grânulo r e no tempo inicial 0. O valor de S_0 , como

mencionado anteriormente é igual a $500 \text{ mg } \ell^{-1}$ e o valor de X_0 é um parâmetro livre do modelo a ser determinado.

Já para condições de contorno, uma condição de estado estacionária que indica que a velocidade de transferência de massa na fase líquida é igual a velocidade de transferência de massa na partícula sólida, assumiu-se que a concentração de substrato no raio do grânulo é igual a concentração de substrato no *bulk*, negligenciando portanto a resistência a transferência de massa externa na fase líquida [42]:

$$S(R_g) = S_b \tag{5.28}$$

Sendo R_g o raio do grânulo e S_b a concentração de substrato no *bulk*.

3. **Transferência de Massa pela Lei de Difusão de Fick:** Depois, a transferência de massa do substrato presente na fase líquida para a fase sólida (interior do grânulo) pode ser calculada usando a Lei de Difusão de Fick para coordenadas polares, porque o grânulo trata-se de uma partícula esférica. A Eq. 4.21 está descrita novamente a seguir e a Fig.7 faz uma representação esquemática das coordenadas esféricas:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right) \right]$$

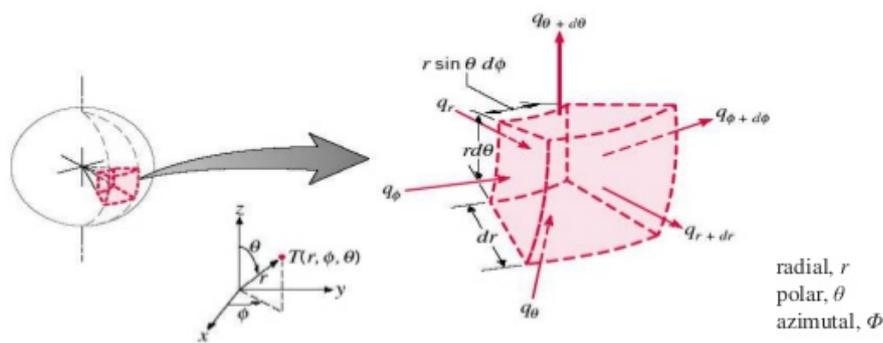


Figura 7 – Representação esquemática de coordenadas esféricas.

Fonte: [43]

Todavia, uma vez assumido que não há difusão angular no grânulo e apenas difusão radial, os dois últimos termos da Eq. 4.21 podem ser cancelados e Equação de Fick para o presente estudo se torna, Eq. 5.29 [42]:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{Dif} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial S}{\partial r} + \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} \right] \quad (5.29)$$

Sendo que o termo $-\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{Dif}$ corresponde a consumo de substrato no tempo decorrente a difusão.

Entretanto, para implementar a Eq. 5.29 em linguagem de programação faz-se necessário discretizá-la o que pode ser feito usando o Método das Diferenças Finitas descrito na seção 5.3 [36], já que trata-se de uma equação diferencial parcial.

Para isto, substitui-se na Eq.5.29, as Eqs.5.16, 5.20 e 5.22, substituindo os termos Δx por Δt , onde o diferencial estiver relacionado com o tempo, e por Δr , onde estiver relacionado com o raio do grânulo. O sobrescrito j será usado para se referir a concentração de substrato em um determinado período no tempo, sendo por exemplo $j+1$ e $j-1$ o valor da concentração de substrato em um ponto no futuro e um ponto no passado, respectivamente. Já o subscrito i fará referência a concentração de substrato em uma determinada posição no grânulo e analogamente a j , os termos $i+1$ e $i-1$ irão se referir a uma posição em um ponto adiante e um ponto atrás ao longo do raio do grânulo.

$$\frac{S_{j+1}^i - S_j^i}{\Delta t} = -D \left[\frac{2}{r} \left(\frac{S_j^{i+1} - S_j^{i-1}}{2\Delta r} \right) + \left(S_j^{i+1} - 2S_j^i + S_j^{i-1} \right) \right]$$

Substituindo agora $r = i\Delta r$ e rearranjando chegamos a Eq.5.29 discretizada:

$$S_{j+1}^i = S_j^i - \frac{D\Delta t}{\Delta r^2} \left[S_j^{i+1} \left(1 + \frac{1}{i} \right) - 2S_j^i + S_j^{i-1} \left(1 - \frac{1}{i} \right) \right] \quad (5.30)$$

Observação: Equações análogas são obtidas para difusividade de sulfato (A) no grânulo, levando em consideração apenas as relações estequiométricas.

4. **Reação dentro do grânulo usando o modelo de Malthus-Monod:** Finalmente, a taxa de consumo de substrato devido a reação $-\left(\frac{dS}{dt}\right)_{Rea}$ é dada pela Eq. 5.31 quando houver somente BRS atuando no sistema e pela soma das Eqs.5.31 e 5.32 quando BRS e bactérias fermentativas competirem pelo doador de elétrons, conforme descrito na Seção 4.3.

$$r = \frac{\hat{\mu}^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{K_S + S} \frac{A}{K_A + A} X^{BRS} \quad (5.31)$$

$$r = \frac{\hat{\mu}^{FERM}}{Y^{FERM}} \frac{S}{K_S + S} X^{FERM} \quad (5.32)$$

Assim, na presença apenas de BRS:

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_{Rea} = \frac{\hat{\mu}^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{K_S + S} \frac{A}{K_A + A} X^{BRS} \quad (5.33)$$

E na presença de BRS e Fermentativas.

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_{Rea} = \frac{\hat{\mu}^{BRS}}{Y^{BRS}} \frac{S}{K_S + S} \frac{A}{K_A + A} X^{BRS} + \frac{\hat{\mu}^{FERM}}{Y^{FERM}} \frac{S}{K_S + S} X^{FERM} \quad (5.34)$$

5. **Determinação da taxa de consumo de substrato total:** Como os fenômenos da difusão e da reação ocorrem paralelamente, a variação substrato total pelo tempo é dado pela soma das parcelas correspondentes a cada um deles, como pode ser visto na Eq.4.22 escrita novamente a seguir:

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_{Total} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{Dif} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{Rea}$$

6. **Atualização do bulk:** Após calcular quanto de substrato foi consumido pela difusão e pela reação é fundamental atualizar o valor da concentração de substrato no *bulk* visto que houve conseqüentemente um decréscimo em seu valor. Isto pode ser calculado da seguinte forma:

$$S'_b = S_b - N_g \left(\frac{dS}{dt}\right)_{total}$$

Em que S'_b é a nova concentração de substrato no bulk e N_g é o número de grânulos presentes no reator. Substituindo novamente a taxa de consumo de substrato total em cada grânulo pela taxa de consumo de massa de substrato no grânulo, $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{total} = \left(\frac{dM_S}{dt}\right)_{total} \frac{1}{V_g}$, temos:

$$S'_b = S_b - \frac{N_g}{V_g} \left(\frac{dM_S}{dt}\right)_{total} \quad (5.35)$$

7. **Retornar ao passo 2:** Uma vez atualizado o *bulk*, o algoritmo retorna ao passo 2 e assume uma nova condição de contorno, e realiza os cálculos de todos os outros passos novamente. Este procedimento deve ser feito sucessivamente até que se atinja o tempo máximo de simulação desejado.

6 PREVISÕES DO MODELO

6.1 O poder das previsões

A principal, muitas vezes única, razão para o desenvolvimento de um modelo é explorar suas previsões. Quando olhamos para um modelo matemático como sendo a representação de determinadas relações de causa e efeito, suas previsões passam a ser vistas como a realização destas relações. Em outras palavras, explorar exhaustivamente o conjunto de previsões oferecidas por um modelo é compreender o modelo em si. Por outro lado, a não observância de qualquer previsão significa negar alguma(s) hipótese(s) do modelo.

A seguir serão exploradas algumas previsões feitas a partir do modelo MMF no qual foram estudados a atuação de dois grupos bacterianos, BRS e as bactérias fermentativas, e também a interferência da transferência de massa interna. Para isto os valores de coeficiente de rendimento (Y), coeficiente de morte celular (b) e coeficientes de Monod encontrados na literatura e que foram usados nos cálculos estão presentes na Tab. 5 para cada tipo de micro-organismo [44]. Além disto, usou-se também com referência nas considerações um coeficiente de difusão de substrato em água igual a $D_{\text{água}} = 5,4 \text{ mm}^2\text{h}^{-1}$ [45, 38]. A difusividade mássica no grânulo D na prática nunca é maior que este valor, por este motivo ele foi assumido como uma referência na simulação, e se este coeficiente de difusão de substrato no grânulo for muito menor que o coeficiente de difusão de substrato na água $D < D_{\text{água}} = 5,4 \text{ mm}^2\text{h}^{-1}$ trata-se de um indício a restrição a transferência de massa interna.

6.2 1ª previsão: Apenas BRS atuando no sistema e sem restrição à transferência de massa interna

Primeiramente, supôs-se que apenas as BRS atuam no sistema sem restrição à transferência de massa interna ($D > D_{\text{água}}$). Isto significa que apenas um grupo de micro-organismos consomem o substrato e que, quando a difusão de substrato no grânulo é maior que a difusão de substrato na água, não há uma limitação na transferência de massa, desta forma, a difusão não é a etapa limitante do processo e sim a reação.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros usados no processo de modelagem.

Os valores de $\hat{\mu}$ estão disponíveis na literatura, enquanto os valores de Y foram calculados assumindo o modelo de máquina térmica celular, com eficiência de Carnot (0,60). A taxa de decaimento populacional b foi considerada desprezível e os valores de K_S e K_A são muito pequenos no caso do metabolismo anaeróbio[44].

Parâmetro	BRS	FERM
$\mu_{\max}(h^{-1})$	0,013	0,05
$Y(\text{mgVSS}/\text{mgDQO})$	0,10	0,13
$b(h^{-1})$	0	0
$K_S(\text{mgDQO } \ell^{-1})$	< 0,001	< 0,001
$K_A(\text{mgSO}_4^{2-} \ell^{-1})$	< 0,001	

Fonte: [44].

Portanto, o consumo de substrato (etanol) da equação de Malthus-Monod (Eq. 4.15), para valores de K_S e K_A muito pequenos $S \gg K_S$ e $A \gg K_A$ (Tab. 5), se torna:

$$-\frac{dS}{dt} = r = \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} X^{BRS} \quad (6.1)$$

O termo subscrito em μ_{\max} foi omitido.

E pela estequiometria, o consumo de sulfato é dado por:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{3}{2} \frac{dS}{dt} \quad (6.2)$$

Assumindo que o sulfato A seja totalmente consumido em $10h$, podemos calcular qual foi o consumo de etanol da seguinte forma:

$$-\frac{\Delta S}{\Delta t} = r = \frac{500}{10} = 50 \text{ mg } \ell^{-1} \text{ DQO}/h \quad (6.3)$$

Porém, como DQO foi inserida em excesso (1/3 a mais que a razão estequiométrica, ou seja, $16,67 \text{ mg } \ell^{-1} \text{ DQO}/h$ em excesso), temos que as BRS consomem $33,33 \text{ mg } \ell^{-1} \text{ DQO}/h$ do valor apresentado na Eq.6.3. Substituindo este valor e os valores presentes na Tab. 5 na Eq. 4.17 encontramos um valor de $X^{BRS} = 2561,5 \text{ mgVSS } \ell^{-1}$.

O gráfico resultante da atuação apenas das BRS no sistema sem restrição a transferência de massa interna pode ser visto na Fig.8:

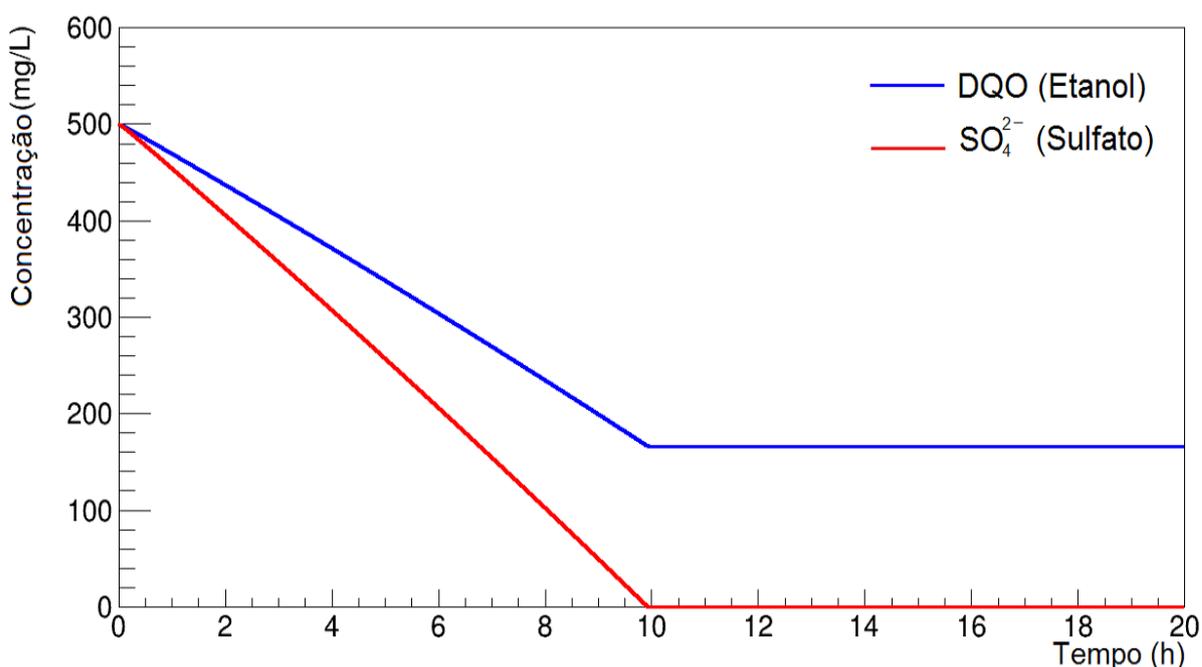


Figura 8 – Primeira previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.

As relações indicam a evolução das concentrações de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação. As condições impostas sobre este sistema são: (i) apenas um tipo de micro-organismo ativo (BRS); (ii) ausência de restrições à transferência de massa interna; (iii) as concentrações iniciais são idênticas. Em um reator ideal, estas condições levam ao consumo completo do sulfato com um excedente de etanol uma vez que este foi adicionado em excesso em relação à estequiometria da Eq. 2.8, em estudo. Nota-se um consumo dos substratos constante ao longo do tempo típico de uma cinética de ordem zero.

Fonte: Da autora.

De acordo com a Fig.8 vemos claramente uma cinética de ordem zero, já que o consumo de substrato ao longo do tempo é constante.

6.3 2ª previsão: BRS e Fermentativas atuando no sistema e sem restrição à transferência de massa interna

Agora supondo a atuação das BRS e das bactérias fermentativas no reator sem restrição à transferência de massa interna, temos o consumo de substrato (etanol) dado pela Eq. 6.4, pois novamente $S \gg K_S$ e $A \gg K_A$:

$$-\frac{dS}{dt} = r_1 + r_2 = \frac{\mu^{BRS}}{Y^{BRS}} X^{BRS} + \frac{\mu^{FB}}{Y^{FB}} X^{FB} \quad (6.4)$$

Sendo r_1 advindo da equação de Malthus-Monod para BRS e r_2 para Fermentativas, haja vista que os dois grupos consomem o etanol. E novamente o subscrito μ_{max} foi omitido.

Já para o cálculo do consumo de sulfato temos a Eq. 6.5. Note que esta equação é dependente somente da parcela correspondente as BRS, pois somente este grupo bacteriano consome o sulfato.

$$\frac{dA}{dt} = \frac{3}{2} \frac{dS}{dt} = \frac{3}{2} r_1 \quad (6.5)$$

Aqui, o substrato (etanol) será totalmente consumido mesmo estando em excesso em relação à estequiometria, porque os dois grupos atuantes no sistema o consomem.

Sendo assim, sabendo o valor de X^{BRS} encontrado para a primeira previsão do modelo e assumindo este mesmo valor inicial para X^{FERM} , juntamente com os valores da Tab. 5, podemos substituí-los na Eq. 4.19, encontrando, portanto, um $\Delta t = 3,8h$, isto indica que em 3,8 horas todo o etanol será consumido e haverá um excesso de sulfato no reator.

O consumo de sulfato pelo sistema pode ser obtido substituindo os valores conhecidos na Eq. 6.5. O valor resultante é de $\Delta A = 190 \text{ mg } \ell^{-1}$ sulfato. Consequentemente, o sulfato excedente do sistema será $310 \text{ mg } \ell^{-1}$ sulfato como pode ser visto na Fig. 9.

Novamente, podemos ver pela Fig.9 uma cinética de ordem zero, já que o consumo de substrato e de sulfato ao longo do tempo também foi constante para esta previsão.

6.4 3ª previsão: Apenas BRS atuando no sistema e com restrição à transferência de massa interna

Se na primeira previsão assumirmos agora uma restrição à transferência de massa interna no grânulo, ou seja, a difusão de substrato no grânulo é menor que a difusão de substrato na água ($D < D_{\text{água}}$), e novamente mantermos a suposição de apenas BRS atuando no sistema, para os mesmos valores de coeficientes de Monod expressos na Tab.5, chegaremos a valores iguais para X^{BRS} e mais uma vez teremos o consumo total do sulfato e um excedente de etanol, pois este foi

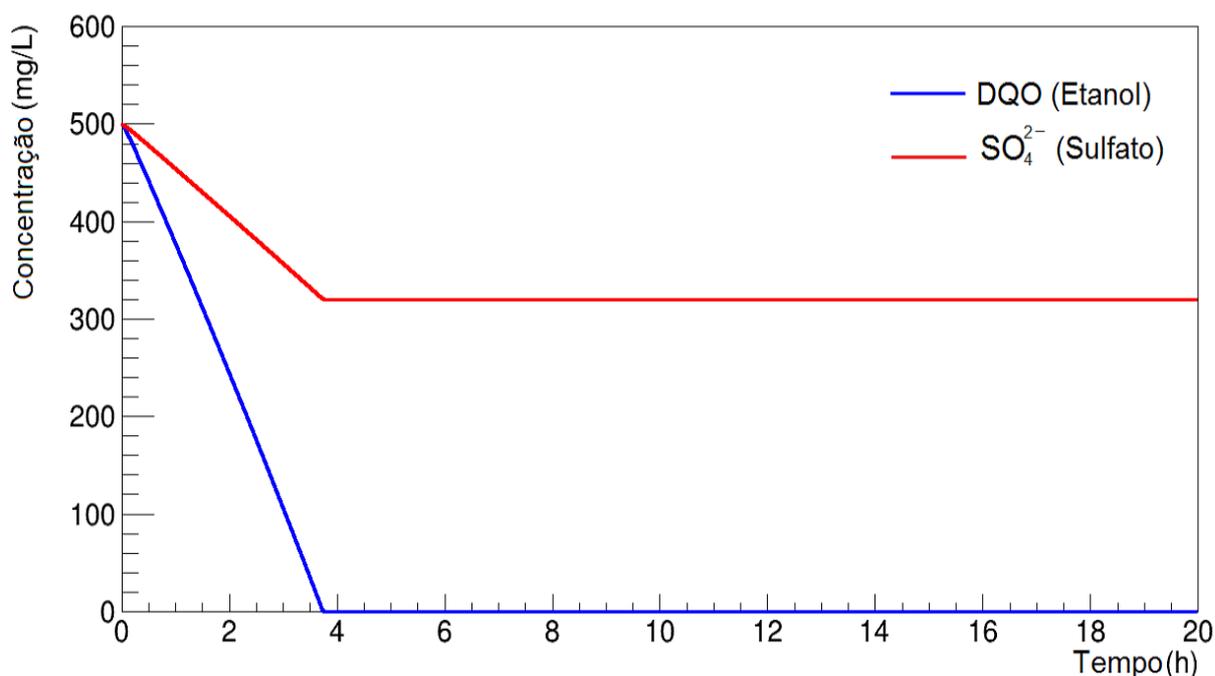


Figura 9 – Segunda previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.

As relações indicam a evolução das concentrações de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação. As condições impostas sobre este sistema são: (i) dois tipos de micro-organismos ativos (BRS e bactérias fermentativas); (ii) ausência de restrições à transferência de massa interna; (iii) as concentrações iniciais são idênticas. Em um reator ideal, estas condições levam ao consumo completo de etanol com um excedente de sulfato uma vez que ambos os grupos bacterianos competem pelo doador de elétrons (etanol) seguindo a Eq. 2.8, em estudo. Nota-se um consumo dos substratos constante ao longo do tempo típico de uma cinética de ordem zero.

Fonte: Da autora.

adicionado em excesso. Entretanto, como pode ser visto na Fig. 10, o consumo de substrato ao longo do tempo não é mais constante, consequência desta barreira a transferência de massa.

Pela Fig.10, vemos o consumo de sulfato e etanol típicos de uma cinética de 1^a ordem, porque este consumo não é constante ao longo do tempo. Entretanto, foi atribuído nos cálculos valores de coeficientes de Monod (K_S e K_A) muito pequenos típicos de uma cinética de ordem zero, sendo assim, é possível inferir que com o aumento da restrição a transferência de massa, a diminuição ocasionada no coeficiente de difusividade é capaz de imitar um comportamento de cinética de 1^a ordem.

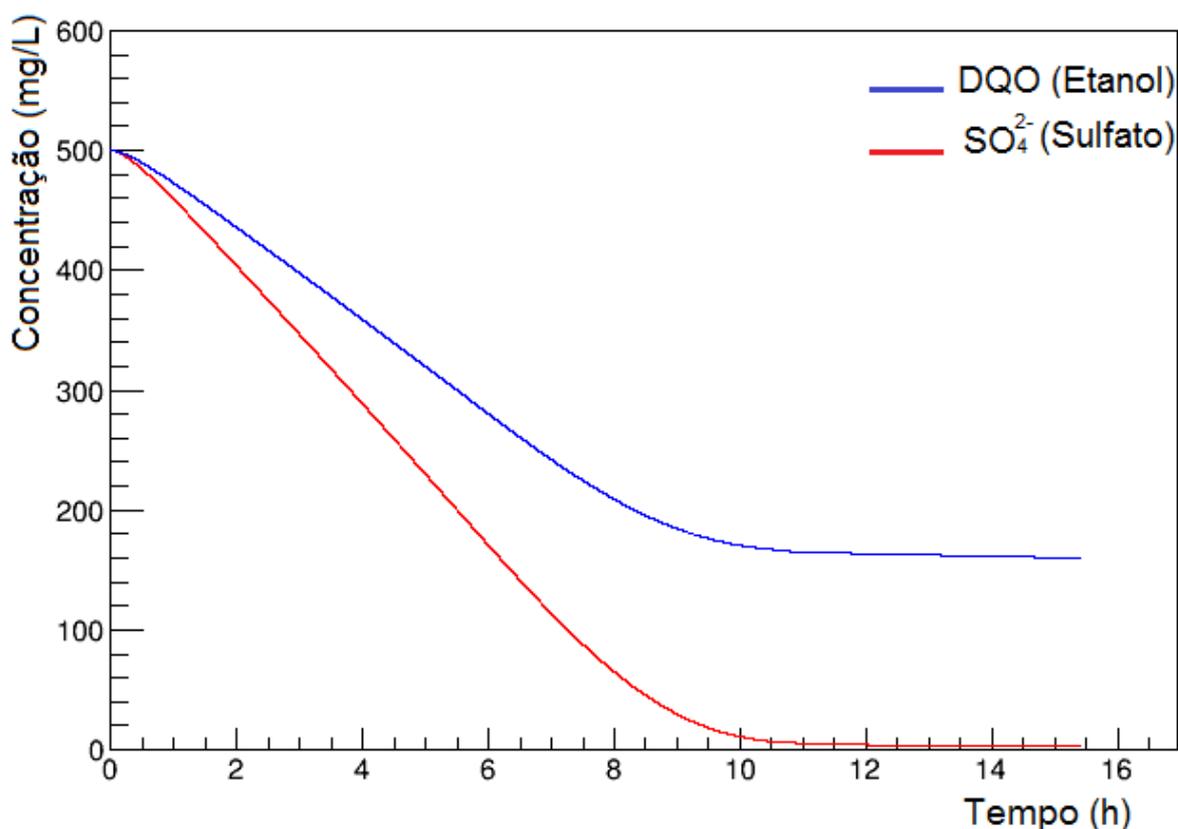


Figura 10 – Terceira previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.

As relações indicam a evolução das concentrações de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação. As condições impostas sobre este sistema são: (i) apenas um tipo de micro-organismo ativo (BRS); (ii) restrições à transferência de massa interna; (iii) as concentrações iniciais são idênticas. Em um reator ideal, estas condições levam ao consumo completo do sulfato com um excedente de etanol uma vez que este foi adicionado em excesso em relação à estequiometria da Eq. 2.8, em estudo. Nota-se um consumo dos substratos não-linear ao longo do tempo com aparência de cinética de primeira ordem.

Fonte: Da autora.

6.5 4ª previsão: BRS e Fermentativas atuando no sistema e com restrição à transferência de massa interna

Se supormos que na segunda previsão há a restrição à transferência de massa no grânulo ($D < D_{\text{água}}$) e novamente mantermos a suposição de BRS e fermentativas atuando no sistema, para os mesmos valores de coeficientes de Monod expressos na Tab.5, chegaremos a valores iguais para X^{BRS} e X^{FERM} e teremos o consumo total do etanol e um excedente de sulfato, pois o substrato (etanol) foi consumido pelos dois grupos bacterianos. Contudo, como pode ser visto na Fig. 11 o consumo de substrato e sulfato ao longo do tempo não são mais constantes,

consequência desta barreira a transferência de massa.

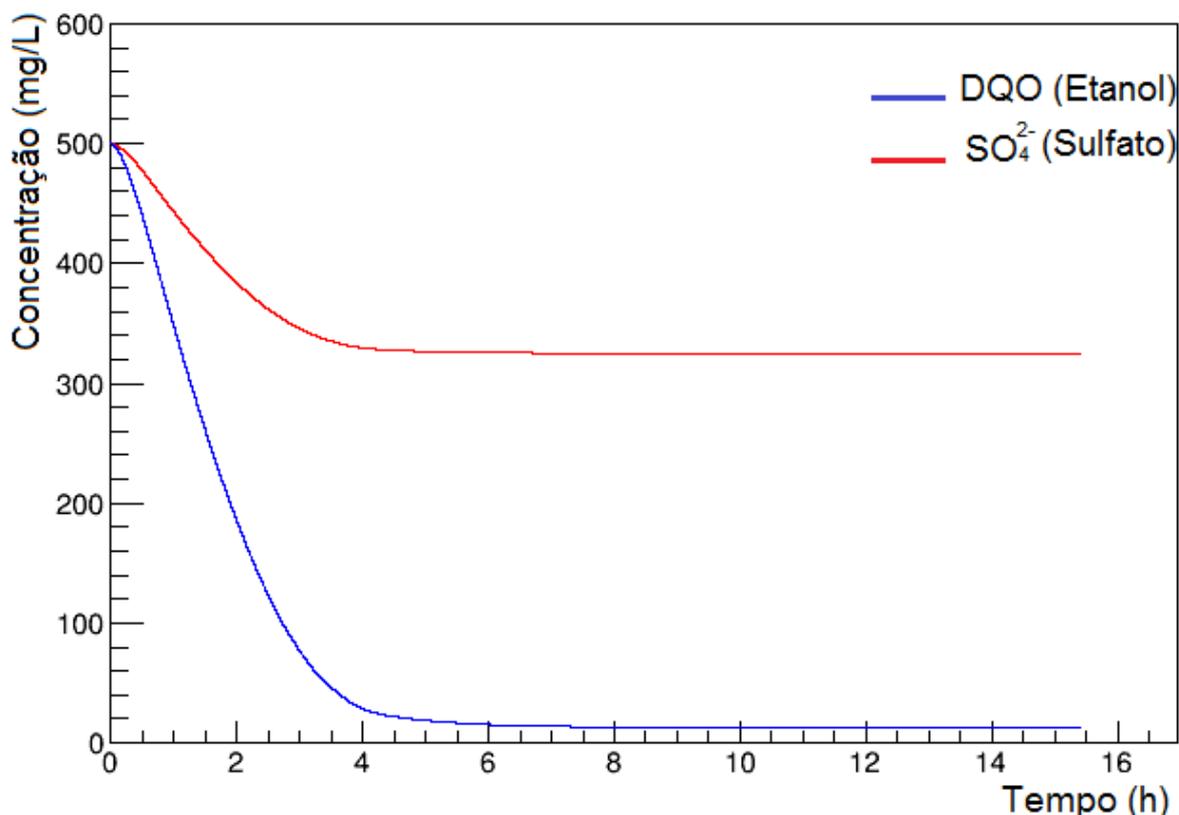


Figura 11 – Quarta previsão do modelo de Malthus-Monod para o consumo de substratos em um reator tipo batelada.

As relações indicam a evolução das concentrações de DQO (etanol, em azul) e SO_4^{2-} (sulfato, em vermelho) ao longo do tempo de operação. As condições impostas sobre este sistema são: (i) dois tipos de micro-organismos ativos (BRS e bactérias fermentativas); (ii) restrições à transferência de massa interna; (iii) as concentrações iniciais são idênticas. Em um reator ideal, estas condições levam ao consumo completo do etanol com um excedente de sulfato uma vez que ambos os grupos de micro-organismos competem pelo doador de elétrons (etanol) seguindo a Eq. 2.8, em estudo. Nota-se um consumo dos substratos não-linear ao longo do tempo com aparência de cinética de primeira ordem

Fonte: Da autora.

Novamente podemos notar um comportamento de cinética de primeira ordem ao analisar a Fig.11. Todavia, mais uma vez foi atribuído nos cálculos valores de coeficientes de Monod (K_S e K_A) muito pequenos típicos de um cinética de ordem zero, sendo assim, é possível verificar novamente que com o aumento da restrição a transferência de massa, a diminuição ocasionada no coeficiente de difusividade é capaz de imitar um comportamento de uma cinética de primeira ordem.

7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

7.1 A relação entre o modelo e o mundo real

Todo modelo é apenas um conjunto de equações, nada mais. O mundo real é completamente independente do modelo desenvolvido e o grau de concordância entre eles está relacionado à inúmeros fatores, como as hipóteses adotadas e as limitações experimentais. Quando buscamos validar um modelo, estamos buscando critérios para decidir se acreditamos ou não em suas hipóteses. Assim como em outros assuntos na vida, a confiança em uma dada informação aumenta gradativamente conforme não conseguimos desmenti-la. Em outras palavras, o 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 teste de hipóteses e o nível de confiança em um modelo. Neste cenário surge a estatística: um ferramental especializado em derrubar hipóteses e aferir valores, levando-se em conta a variabilidade natural que a situação exhibe. Nas seções seguintes, abordaremos os métodos utilizados para a validação do modelo MMF.

7.2 Método da Máxima Verossimilhança

Depois de propor o modelo que descreva o comportamento dos dados experimentais do tratamento da DAM no reator em batelada é necessário realizar o ajuste do modelo com os dados reais de operação, variando os parâmetros livres com intuito de encontrar os mais adequados. Neste sentido o método dos mínimos quadrados (MMQ) é muito usado como critério de otimização, no qual calcula-se a mínima distância elevada ao quadrado entre os valores reais e os valores teóricos. Todavia, este método é basicamente geométrico, porque não oferece informações estatísticas, ele não é capaz de levar em consideração que cada um dos dados apresenta sua própria incerteza [46]. Por este motivo, o MMQ deve vir acompanhado por outros métodos que oferecem estas informações estatísticas fundamentais na modelagem [47].

Na fase de modelagem dos dados, dois passos são de crucial importância:

1. É importante tentar refutar o modelo com dados reais, usando para isto um teste de hipótese;

2. Uma vez que o teste de hipótese falhar ao refutar o modelo, uma faixa de valores deve ser calculada para cada um dos parâmetros livres, nesta faixa a validade do modelo é assegurada para o nível de significância adotado [48].

Um método capaz de ligar estes dois passos é o Método da Máxima Verossimilhança (MMV), que encontra os parâmetros mais verossímeis (melhores) que maximizam a probabilidade de ter observado o conjunto de dados em mãos, dado que o modelo é verídico, Eq. 7.1 [48]:

$$\mathcal{L} = P(\text{dados} | \text{teoria}) \quad (7.1)$$

A Verossimilhança \mathcal{L} , representada pela letra \mathcal{L} pois vem do inglês *Likelihood*, representa a probabilidade de se obter os dados observados como flutuações ao mero acaso (*chance probability*), porém geradas por uma natureza que é bem descrita pelo modelo. Contudo, esta proposição vai de encontro ao nosso objetivo que é verificar se o modelo é verossímil em primeiro lugar. Em outras palavras, queremos saber o quão expressiva é a probabilidade $P(\text{teoria} | \text{dados})$, informação que é impossível obter sem algum conhecimento prévio acerca da probabilidade do modelo existir, independente dos dados, a chamada probabilidade *a priori*, $P(\text{teoria})$. O Teorema de Bayes[10] resolve este problema, relacionando a probabilidade buscada, $P(\text{teoria} | \text{dados})$, com aquela que podemos calcular, $P(\text{dados} | \text{teoria})$, demonstrando que:

$$P(\text{teoria} | \text{dados}) = \frac{P(\text{dados} | \text{teoria}) P(\text{teoria})}{P(\text{dados})}, \quad (7.2)$$

onde $P(\text{dados})$ é a probabilidade total de se obter o conjunto de dados atual, independente do modelo. Por não depender do modelo, esta probabilidade atua apenas como fator de normalização e é desnecessário obtê-la em qualquer circunstância. Ao reconhecermos a verossimilhança \mathcal{L} na Eq. 7.2, podemos reescrevê-la como:

$$P(\text{teoria} | \text{dados}) \propto \mathcal{L} P(\text{teoria}), \quad (7.3)$$

onde vemos que a probabilidade do modelo ser verdadeiro (ou de não ser refutado) é proporcional ao produto da verossimilhança pela probabilidade total do modelo existir. Esta última, $P(\text{teoria})$, é aquela sobre a qual não temos informação alguma. Isto significa que é mais justo assumir tal probabilidade como sendo *uniforme*, ou seja, todos os modelos são equiprováveis *a priori*[48].

Este tipo de probabilidade, conhecida como não-informativa, representa um grau de ignorância máximo sobre a situação. Neste caso, onde todos os modelos são equiprováveis, a Eq. 7.3 simplesmente se torna:

$$P(\text{teoria} | \text{dados}) \propto \mathcal{L} , \quad (7.4)$$

de forma que um máximo de probabilidade em \mathcal{L} também representa um máximo de probabilidade $P(\text{teoria} | \text{dados})$, mesmo que não conheçamos seu valor exato. Esta informação é suficiente para decidir se o modelo é ou não verossímil e para definir estimadores para seus parâmetros livres.

Assumindo que as medidas experimentais em questão apresentam uma distribuição de probabilidade Gaussiana [47], temos que:

$$dP_i \propto \exp - \left(\frac{y_i - \mu_i}{2\sigma_i} \right)^2 \quad (7.5)$$

onde y_i o valor do ponto experimental; μ_i o valor do ponto teórico; e σ_i a variação da distribuição. Cabe ressaltar que $\mu_i \equiv f(x_i; \theta_1, \theta_2, \dots)$ trata-se da predição do modelo para os pontos (x_i, y_i, σ_i) , sendo que σ_i é o valor da incerteza instrumental e que $\{\theta_j\}$ descreve o conjunto dos parâmetros livres (p) e f é a representação funcional do modelo.

Sendo assim, a Verossimilhança de uma distribuição de probabilidade Gaussiana é encontrada pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \prod_{i=1}^n dP_i \\ &= C \prod_{i=1}^n \exp - \frac{(y_i - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2} \end{aligned} \quad (7.6)$$

onde C é uma constante de normalização.

Calculando o logaritmo dos dois lados da Eq. 7.6, obtemos:

$$\begin{aligned} \log \mathcal{L} &= \log \left[C \prod_{i=1}^n \exp - \frac{(y_i - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \\ &= \log C - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \mu_i)^2}{\sigma_i^2} . \end{aligned} \quad (7.7)$$

Verifica-se que pela maximização do logaritmo da Verossimilhança ($\log \mathcal{L}$), encontramos por consequência a minimização do segundo termo da Eq. 7.7, denominado χ^2 [10]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \mu_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (7.8)$$

Finalmente,

$$\log \mathcal{L} = \log C - \chi^2/2.$$

Os parâmetros que minimizam o Chi-quadrado são chamados de Estimadores de Máxima Verossimilhança (EMV) ou estimadores verossímeis $\{\hat{\theta}_j\}$.

7.3 Teste de Chi-Quadrado

O teste de hipótese, Chi-quadrado, deriva do Método da Máxima Verossimilhança, que oferece uma forma de ajuste baseada em probabilidades, por este motivo o MMV é vantajoso pois fundamenta o grau de confiabilidade do modelo em probabilidades, isto é, se o teste de hipótese falhar ao refutar o modelo ele é assumido como confiável.

No teste de Chi-quadrado primeiramente escolhe um nível de significância α (os valores frequentemente assumidos são 10 ou 5%, sendo que quanto menor este valor mais rigoroso o teste se torna), que trata-se da probabilidade de que outros modelos terão um bom ajuste com o mesmo conjunto de dados [47, 10].

Depois, o χ^2 é minimizado calculando a derivada primeira igualada a zero para todos os parâmetros, $d\chi^2/d\theta_j = 0$, para obter os Estimadores de Máxima Verossimilhança $\{\hat{\theta}_j\}$.

O resultado do χ_{\min}^2 , $\chi_{\min}^2 \equiv \chi^2(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \dots, \hat{\theta}_p)$ finalmente é comparado com uma região de valores correspondentes ao nível de significância assumido e ao número de graus de liberdade $v = n - p$, onde n é o número de número de pontos experimentais e p é o número de parâmetros livres:

$$Q_1 \leq \chi_{\min}^2 \leq Q_2, \quad (7.9)$$

sendo Q_1 e Q_2 os valores críticos do teste, que correspondem aos valores mínimo e máximo de χ_{\min}^2 , respectivamente. Para a distribuição de probabilidade do Chi-quadrado [10], tem-se

os valores definidos como $P_1 = P(0 < \chi^2 < Q_1)$ e $P_2 = P(Q_2 < \chi^2 < \infty)$ com $P_1 + P_2 = 1$ e $P_2 - P_1 = 1 - \alpha$, resultando em:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{\alpha}{2} \text{ e} \\ P_2 &= 1 - \frac{\alpha}{2}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Os valores Q_1 e Q_2 podem ser determinados de duas maneiras, por tabelas específicas [49] ou por integração numérica, sendo necessário para os dois casos os valores do nível de significância α e o número de graus de liberdade v .

O teste de Chi-quadrado refuta o modelo (hipótese) se o valor de χ^2_{\min} cair fora do intervalo da inequação 7.9, porém, o teste falha ao refutar o modelo se esta inequação for atendida.

Quando o teste de Chi-quadrado falhar ao refutar o modelo, um intervalo de confiança (IC) deve ser atribuído a cada um dos parâmetros, representado por $\hat{\theta}_j \pm \sigma_{\theta_j}$. Este intervalo está baseado na distribuição gaussiana, em que a unidade de 1σ ou 68,3% (desvio padrão) é obtido quando $\chi^2_l = \chi^2_{\min} \pm 1^2$. O IC é a probabilidade, ou o nível de confiança de 68,3%, de que o valor verdadeiro do parâmetro, $\tilde{\theta}$, está dentro do intervalo $\hat{\theta} - 1\sigma_{\theta_j} \leq \tilde{\theta} \leq \hat{\theta} + 1\sigma_{\theta_j}$. Além disso, para as unidades gaussianas de 2σ , $\chi^2_l = \chi^2_{\min} \pm 2^2$ e 3σ , $\chi^2_l = \chi^2_{\min} \pm 3^2$, têm-se as probabilidades de 95,4% e 99,7%, respectivamente.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 Hipótese nula H_0 : Apenas BRS atuando no sistema

Assumido primeiramente a suposição mais simples para o modelo de Malthus-Monod-Fick na qual há atuação apenas das BRS dentro do sistema consumindo o substrato (etanol), temos como hipótese nula (H_0) que as BRS predominam no reator, $X_0^{\text{FERM}} = 0$ e sem resistência à transferência de massa interna ($D > D_{\text{água}}$). Aplicando esta hipótese ao dia d_0 , no qual foram realizadas 16 análises, e adotando para isto um nível de significância $\alpha = 0,10$ podemos calcular o número de graus de liberdade por $\nu = n - p$, em que n é o número de pontos experimentais (neste caso 16) e p é o número de parâmetros livres (neste caso 1, pois somente o valor de X_0^{BRS} é um parâmetro livre). Com o nível de significância assumido e o número de graus de liberdade ($\nu = 15$), encontramos como valores críticos para o Chi-quadrado $Q_1 = 7,26$ e $Q_2 = 25,0$. Realizando o ajuste desta hipótese, o Chi-quadrado mínimo obtido foi $\chi_{\text{min}}^2 = 778,05$, que está fora do intervalo de aceitação, ou seja, não atendeu a inequação 7.9, provando assim que a hipótese nula H_0 foi refutada, como pode ser visto na Fig.12.

Ao observar os dados experimentais na Fig.12 verifica-se que o etanol é completamente consumido rapidamente e desta forma há um residual de sulfato no reator, justamente o oposto quando assume-se no modelo a presença de apenas BRS no sistema, isto comprova, portanto, matematicamente a existência de mais de um grupo de micro-organismos atuando dentro do reator, ou seja, mais de um grupo de micro-organismos competem com as BRS pelo doador de elétrons (substrato). Além disso, ao observar os dados experimentais dos demais perfis presentes na Fig. 3 verifica-se que estes apresentam um comportamento análogo ao do perfil d_0 (o etanol é completamente consumido e há um excedente de sulfato), isto indica que, assim como neste primeiro perfil, a suposição de apenas BRS (H_0) no sistema é refutada para todos os perfis.

8.2 Hipótese alternativa (H_1): BRS e bactérias fermentativas atuando no sistema

Como hipótese alternativa (H_1) assumiu-se a presença de dois grupos de micro-organismos, as BRS e as bactérias Fermentativas, por isso temos para este modelo dois parâmetros livres a

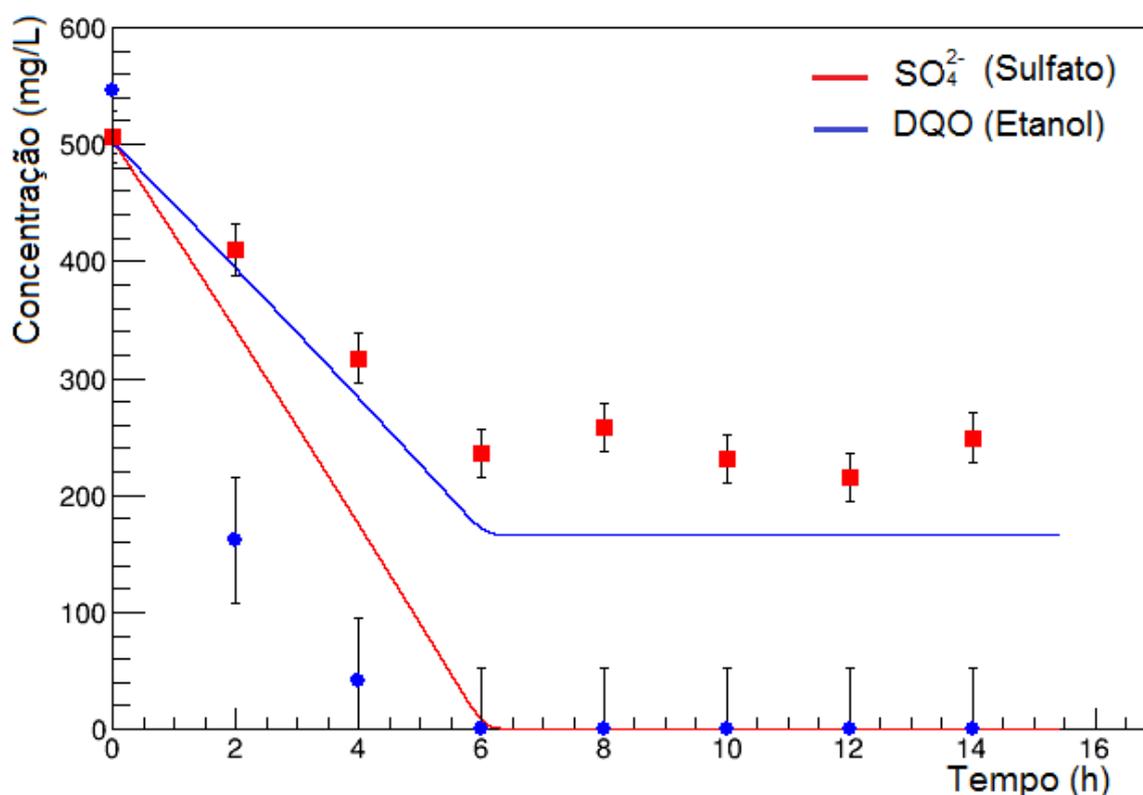


Figura 12 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais do perfil d_0 assumindo como hipótese nula (H_0): (i) presença de apenas um grupo de micro-organismos atuando no sistema (BRS); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.

Nota-se, pelos dados experimentais (pontos no gráfico), que a DQO (etanol, em azul) foi rapidamente consumida por completo e que há um residual de sulfato no reator (SO_4^{2-} , em vermelho), justamente o oposto do que é indicado pelo modelo (linhas contínuas). Portanto, a hipótese nula foi refutada, o que comprova, matematicamente a existência de mais de um grupo de micro-organismos atuando dentro do reator.

Fonte: Da autora.

serem determinados, as concentrações iniciais de BRS e Fermentativas (X_0^{BRS} e X_0^{FERM} , respectivamente). Novamente será desconsiderada a resistência à transferência de massa interna, isto é, a difusão não se trata da etapa limitante do processo.

Aplicando esta hipótese alternativa novamente para o perfil d_0 , temos agora um número de graus de liberdade a menos, porque são dois parâmetros livres ($\nu = 16 - 2 = 14$). Para o mesmo nível de significância previamente adotado, obtemos como valores críticos $Q_1 = 6,57$ e $Q_2 = 23,7$. Calculando o Chi-quadrado mínimo para a hipótese (H_1) obtemos $\chi_{\text{min}}^2 = 13,99$ que encontra-se entre os valores críticos, satisfazendo consequentemente a Inequação 7.9. Portanto, o teste de Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese H_1 para o perfil d_0 , como pode ser visto na

Fig. 13.

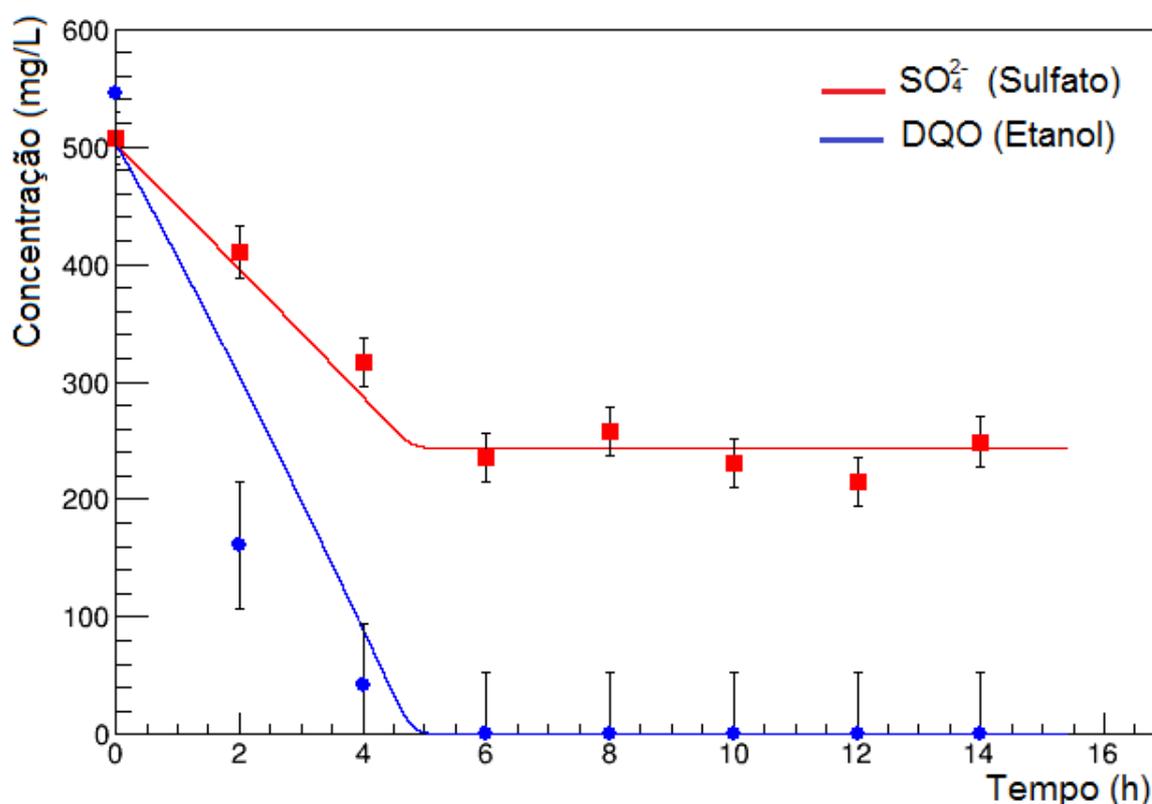


Figura 13 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais do perfil d_0 assumindo como hipótese alternativa (H_1): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.

Nota-se, pelos dados experimentais (pontos no gráfico), que a DQO (etanol, em azul) foi rapidamente consumida por completo e que há um residual de sulfato no reator (SO_4^{2-} , em vermelho) assim como o que é indicado pelo modelo (linhas contínuas). Portanto, o teste de Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese alternativa, pois atendeu a inequação 7.9, fato que reafirma, matematicamente, a existência de mais de um grupo de micro-organismos atuando dentro do reator.

Fonte: Da autora.

Ao observar o gráfico da Fig. 13, nota-se que o consumo de etanol foi completo porque dois grupos bacterianos competiam pelo mesmo substrato e houve um residual de sulfato, decorrência da falta de substrato que cessou a ação das BRS. Portanto, a hipótese H_1 confirma novamente a coexistência de pelo menos dois grupos bacterianos no reator. Os valores para os parâmetros livres (Estimadores de Máxima Verossimilhança) obtidos pelo ajuste são $X_0^{BRS} = (1800 \pm 90)$ e $X_0^{FERM} = (1260 \pm 63) \text{ mgVSS } \ell^{-1}$, para um intervalo de confiança de 1σ .

8.2.1 Aplicando a hipótese alternativa (H_1) para os demais perfis temporais

Como o teste falhou ao refutar a hipótese alternativa (H_1), esta hipótese agora será aplicada aos demais perfis temporais usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para o perfil d_0 . Porém, como o sistema precisava de um tempo para estabilizar e os pontos experimentais iniciais nem sempre ofereceriam um ajuste fidedigno, estes foram desprezados nos cálculos a seguir, o que acarreta na perda de dois graus de liberdade para cada um dos perfis, os pontos iniciais de sulfato e DQO. Os valores de graus de liberdade, valores críticos e Chi-quadrado mínimo obtidos para os perfis estão sintetizados na Tab. 6 e a Fig. 14 mostra o ajuste do modelo para cada um destes perfis temporais.

Tabela 6 – Valores dos graus de liberdade (ν), valores críticos Q_1 e Q_2 para um nível de significância $\alpha = 0,10$ e χ_{\min}^2 para o ajuste da hipótese alternativa (H_1) para cada um dos perfis: d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} , d_{114} , d_{119} .

Perfil	ν	Q_1	Q_2	χ_{\min}^2
d_0	12	5,23	21,0	10,16
d_{20}	10	3,94	18,3	17,89
d_{77}	14	6,57	23,7	6,92
d_{99}	16	7,96	26,3	26,10
d_{114}	22	12,3	33,9	25,38
d_{119}	16	7,96	26,3	41,10

Fonte: Da autora.

Observa-se pela Tab. 6 e pela Fig. 14 que o teste falhou ao refutar a hipótese H_1 para os perfis d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} e d_{114} , porém esta hipótese não foi capaz de descrever os dados do perfil d_{119} para um nível de confiança de 90%, porque o Chi-quadrado mínimo deste perfil não satisfaz a Inequação 7.9.

Comparando os gráficos dos perfis (a) d_0 , (b) d_{20} , (c) d_{77} , (d) d_{99} e (e) d_{114} da Fig.14, em que o teste de hipótese falhou ao refutar o modelo, com os gráficos do perfil (f) d_{119} , em que a hipótese alternativa foi refutada, podemos notar que os pontos experimentais dos primeiros cinco perfis apresentam um comportamento de cinética de ordem zero, visto que o substratos foram consumidos de forma constante ao longo do tempo. Entretanto, os dados do perfil d_{119} exhibe um comportamento não-linear, característico de uma cinética de primeira ordem.

Uma possível interpretação para este comportamento de cinética de primeira ordem, após

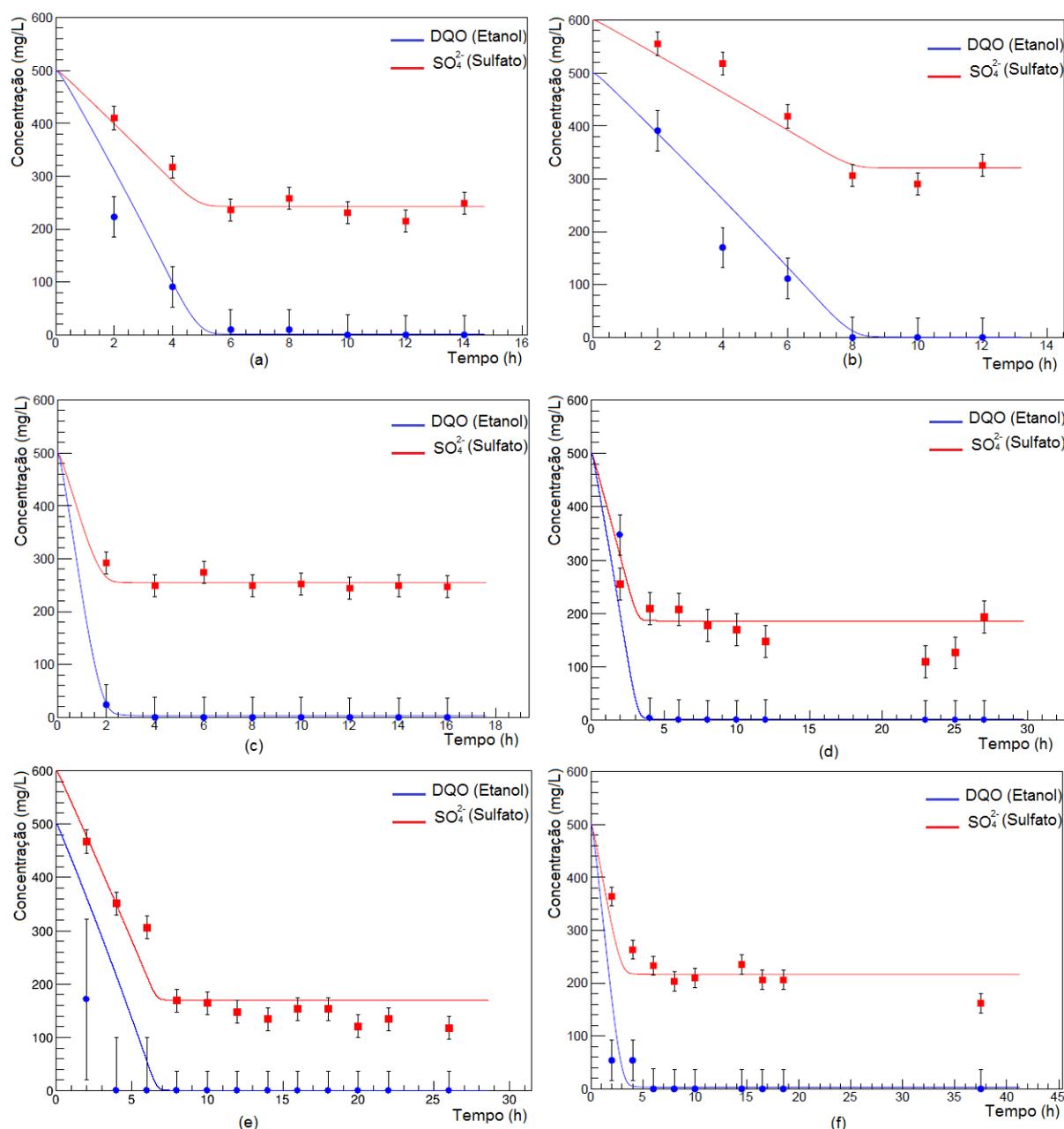


Figura 14 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais dos perfis (a) d_0 , (b) d_{20} , (c) d_{77} , (d) d_{99} , (e) d_{114} e (f) d_{119} assumindo como hipótese alternativa (H_1): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) sem resistência à transferência de massa interna.

Nota-se, pelos dados experimentais (pontos no gráfico) em todos os perfis, que a DQO (etanol, em azul) foi rapidamente consumida por completo e que há um residual de sulfato no reator (SO_4^{2-} , em vermelho) assim como o que é indicado pelo modelo (linhas contínuas). O teste de Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese alternativa para os perfis (a) d_0 , (b) d_{20} , (c) d_{77} , (d) d_{99} e (e) d_{114} , visto que estes atenderam a inequação 7.9, porém refutou a hipótese alternativa para o perfil (f) d_{119} .

Fonte: Da autora.

algum tempo de operação do reator, é que com o crescimento da população de micro-organismos, há a redução do tamanho dos interstícios presentes no biofilme, ou seja, a diminuição da porosidade do grânulo, ocasionando uma diminuição da difusividade. Desta forma, este biofilme age como uma barreira a transferência de massa interna de nutrientes para ser consumido no interior do grânulo [50]. Sabendo que a difusão é fortemente dependente dos gradientes de concentração [50], isto pode ser responsável pela falsa aparência de cinética de primeira ordem, fato que será avaliado levando em consideração a difusão de massa no grânulo, sendo assim um novo parâmetro livre será inserido ao modelo (Seção 9.3), o coeficiente de difusividade da Lei de Fick (D).

Cabe ressaltar que o sulfeto, produto resultante da reação, é tóxico e ao se acumular no bulk pode inibir a reação bioquímica (o anexo B apresenta algumas adaptações do modelo de Monod levando em consideração a inibição da reação pelo produto [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]). Porém, esta possibilidade deve ser descartada como fonte de uma possível interpretação para cinética de primeira ordem, uma vez que nas últimas 3 fases de operação do reator foi adicionado metais, sendo observada a formação de sulfetos metálicos, promovendo a diminuição da concentração de sulfeto ao longo da operação. [7]. Sendo assim, os níveis de sulfeto eram maiores no perfil d_0 (perfil que não foi rejeitado pelo modelo) e que não havia adição de metais ainda.

8.2.2 Determinação do grau de seleção das BRS

Matematicamente é possível determinar o grau de seleção das BRS em relação as bactérias fermentativas usando apenas os cinco primeiros perfis que não refutaram o modelo [59]. Primeiramente, para fazer isto denominamos $X_0^{\text{BRS}} \rightarrow X_d^{\text{BRS}}$ e $X_0^{\text{FERM}} \rightarrow X_d^{\text{FERM}}$ para valores obtidos pelos estimadores de máxima verossimilhança para cada um dos perfis d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} e d_{114} , como indicador da população inicial na respectiva data. Na sequência, calculou-se a razão entre os valores de X^{BRS} e as X^{FERM} e de suas respectivas incertezas, presentes na Tab. 7:

$$\eta_d = \frac{X_d^{\text{BRS}}}{X_d^{\text{FERM}}}, \quad (8.1)$$

$$\left(\frac{\sigma_\eta}{\eta}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_S}{X^{\text{BRS}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_F}{X^{\text{FERM}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{BF}^2}{X^{\text{BRS}} X^{\text{FERM}}}\right). \quad (8.2)$$

Na Eq. 8.2 o subscrito d foi omitido. Os termos σ_B e σ_F representam as incertezas para as concentrações de biomassa X^{BRS} e X^{FERM} , respectivamente, para um nível de confiança de 68,3% e o termo σ_{BF}^2 trata-se da co-variância entre os dois parâmetros, valor também obtido do ajuste [47].

Os valores dos parâmetros e a razão entre eles, bem como suas respectivas incertezas estão presentes na Tab.7 e a Fig. 15 mostra a evolução desta razão entre BRS e Fermentativas (η) ao longo do tempo de operação.

Tabela 7 – Concentração de biomassa (em mgVSS ℓ^{-1}) obtidas pelos estimadores de máxima verossimilhança e o resultado da razão entre os valores de BRS e Fermentativas (η) para um intervalo de confiança é de 68,3% para os perfis em que o teste Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese H_1 .

Perfil	$X_d^{BRS} \times 10^2$	$X_d^{FERM} \times 10^3$	η_d
d_0	$18,00 \pm 0,9$	$1,26 \pm 0,27$	$1,43 \pm 0,10$
d_{20}	$24,60 \pm 1,2$	$1,49 \pm 0,60$	$1,65 \pm 0,14$
d_{77}	$53,40 \pm 2,7$	$4,36 \pm 0,66$	$1,50 \pm 0,13$
d_{99}	$33,30 \pm 1,7$	$1,64 \pm 0,51$	$2,04 \pm 0,17$
d_{114}	$20,50 \pm 1,0$	$0,51 \pm 0,03$	$4,03 \pm 0,35$

Fonte: Da autora.

Pelos valores de η na Tab. 7, também representados graficamente na Fig. 15, nota-se que houve especialização das bactérias BRS ao longo do tempo, fato que já era esperado devido a imposição de condições operacionais ao reator que favoreciam a sulfetogênese, tais como a relação $DQO/SO_4^{2-} = 1$ e a temperatura constante de $30^\circ C$, garantindo condições mesofílicas, propícias a atuação deste grupo bacteriano de interesse.

8.3 Efeitos da transferência de massa interna no grânulo sobre a ordem global da reação

Para o último perfil (d_{119}) verificou-se que a hipótese alternativa (H_1) não foi capaz de descrevê-lo, visto que para esta hipótese, o modelo apresenta um comportamento de cinética de ordem zero, no qual o consumo de substrato ao longo do tempo é constante, em contra-partida os dados experimentais deste perfil refutado aparenta um comportamento de cinética de primeira

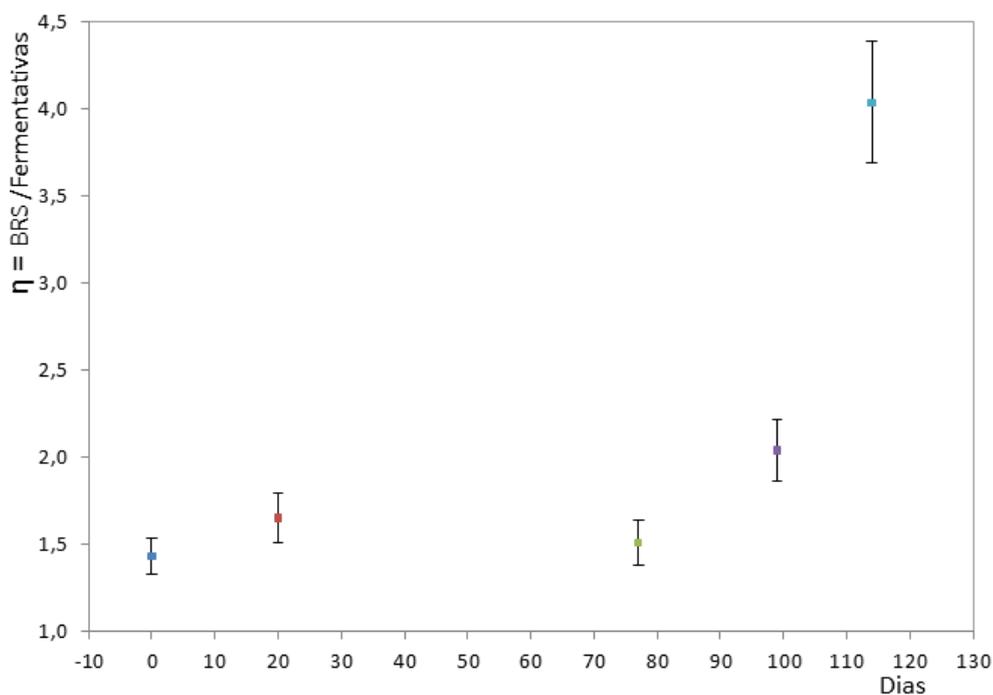


Figura 15 – Evolução da razão entre as populações de bactérias redutoras de sulfato (X_d^{BRS}) e bactérias fermentativas (X_d^{FERM}) para os perfis temporais d_0 , d_{20} , d_{77} , d_{99} e d_{114} .

Fonte: Da autora.

ordem (nota-se um consumo não-linear dos substratos quando estes estão terminando de ser consumidos pelos micro-organismos - Ver Fig. 14, gráfico (f)). Diante disto, um novo parâmetro livre foi acrescido a modelagem, o coeficiente de difusividade de Fick (D), porque acredita-se que com a seleção das BRS ao longo do tempo há uma formação de biofilme que dificulta a transferência de massa interna de substrato do *bulk* para dentro do grânulo. Portanto, a reação deixa de ser a etapa limitante do processo e a transferência de massa começa a governar a velocidade do processo.

Como nova hipótese alternativa, H_2 , tem-se as suposições de que há dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas) e que a resistência à transferência de massa interna não é desprezível, isto é, a difusão de substrato no grânulo é menor que o valor da difusão de substrato na água, $D < D_{\text{água}}$. Consequentemente, há três parâmetros livres a serem determinados: X_d^{BRS} , X_d^{FERM} e D , o que resulta na perda de mais um grau de liberdade e, portanto, isto leva a uma maior restrição dos valores críticos para Chi-quadrado, como pode ser visto na Tab. 8.

Realizando o ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais dos perfis d_{114} e d_{119} (a hipótese alternativa H_1 falhou ao refutar os dados do perfil d_{114} , porém este

será novamente testado a fim de avaliar se está ocorrendo a formação de biofilme), obtemos como resultados de χ_{\min}^2 e dos parâmetros livres, os valores apresentados na Tab. 8. Além disso, estes ajustes estão graficamente representados pela Fig. 16.

Tabela 8 – Valores dos graus de liberdade (ν), valores críticos Q_1 e Q_2 para um nível de significância $\alpha = 0,10$ e χ_{\min}^2 para o ajuste da nova hipótese alternativa (H_2) para os perfis d_{114} e d_{119} . Além das concentrações de BRS e bactérias fermentativas (em $\text{mgVSS } \ell^{-1}$) e o coeficiente de difusividade (em mm^2h^{-1}) obtidos pelos estimadores de máxima verossimilhança.

Perfil	ν	Q_1	Q_2	χ_{\min}^2	$X_d^{\text{BRS}} \times 10^2$	$X_d^{\text{FERM}} \times 10^2$	D	Gráfico
d_{114}	21	11,6	32,7	25,23	$19,9 \pm 1,0$	$5,00 \pm 0,25$	$1,00 \pm 0,05$	Fig.16 (a)
d_{119}	15	7,26	25,0	23,3	$38,2 \pm 1,9$	$19,9 \pm 1,0$	$0,55 \pm 0,03$	Fig.16 (b)

Fonte: Da autora.

Analisando-se os valores de χ_{\min}^2 , presentes na Tab. 8, verifica-se que eles satisfizeram a Inequação 7.9, ou seja, o teste de Chi-quadrado falhou ao refutar a hipótese H_2 para os perfis d_{114} e d_{119} . Como a hipótese H_1 falhou ao refutar os dados do perfil d_{114} para um coeficiente de difusividade maior que o da água ($D > D_{\text{água}}$) e agora a hipótese H_2 também falhou ao refutar os dados deste perfil para $D < D_{\text{água}}$, é possível inferir que o biofilme está se formando ao longo do tempo e justamente por esta razão chega a um ponto que somente os coeficientes de Monod praticamente nulos não são capazes de descrever as variações do comportamento global do processo, fato que levou a hipótese H_1 refutar os dados do perfil d_{119} .

Quando coeficientes de Monod pequenos não descrevem o comportamento global de consumo de substratos, significa que a difusão está limitando a velocidade do processo de tratamento anaeróbio, não a reação bioquímica. Desta forma, com a diminuição do coeficiente de difusividade temos este comportamento semelhante ao de uma cinética de primeira ordem, como pode ser visto na Fig.16. Com isto comprova-se que a resistência a transferência de massa é capaz de imitar um comportamento de global de primeira ordem, justamente o oposto do que é feito pelas pesquisas atualmente que agregam este valor à cinética de Monod aumentando seus coeficientes (K) [44].

De acordo com a literatura sabe-se que o valor destes coeficientes de Monod são muito variáveis e pouco previsíveis, podendo ser afetados por resistência à transferência de massa e afinidades aos substrato, alterando da ordem de $0,001 \text{ mg } \ell^{-1}$ (típicos de uma cinética de ordem zero) até valores próximos a $1 \text{ mg } \ell^{-1}$ (convencionalmente presentes em cinética de

primeira ordem) [44]. Contudo, verifica-se com este trabalho, matematica e estatisticamente, que para metabolismos anaeróbios o valor dos coeficientes de Monod são sempre pequenos (K_S e $K_A < 0,001 \text{ mg } \ell^{-1}$) e que a variação do comportamento global da reação é resultado da restrição a transferência de massa interna no grânulo.

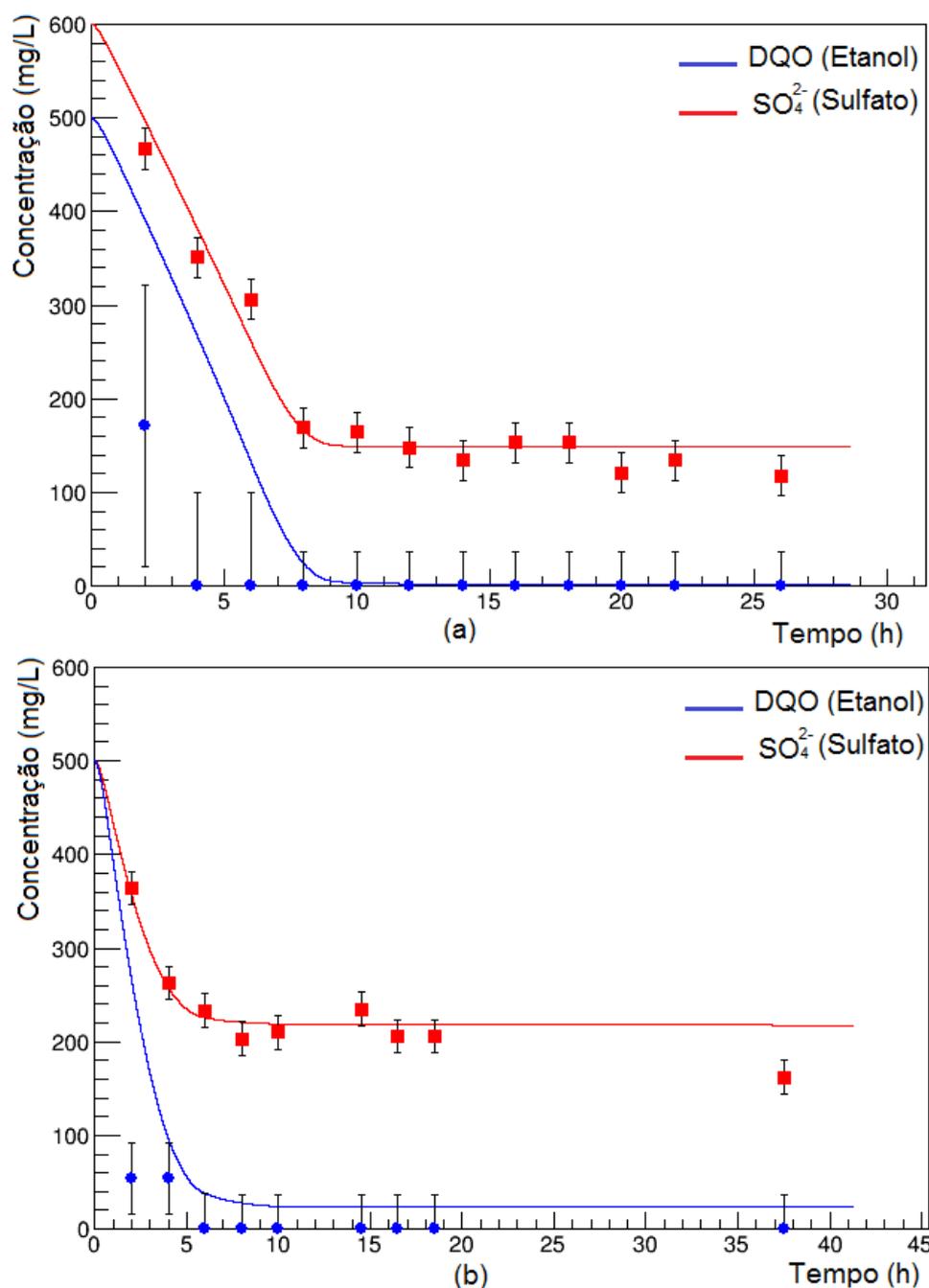


Figura 16 – Ajuste do modelo de Malthus-Monod-Fick aos dados experimentais dos perfis d_{114} (a) e d_{119} (b) assumindo como nova hipótese alternativa (H_2): (i) presença de dois grupos de micro-organismos atuando no sistema (BRS e bactérias fermentativas); (ii) com resistência à transferência de massa interna.

Nota-se, pelos dados experimentais (pontos no gráfico), que a DQO (etanol, em azul) foi rapidamente consumida por completo e que há um residual de sulfato no reator (SO_4^{2-} , em vermelho), porém este consumo não foi constante, assim como o comportamento que é indicado pelo modelo (linhas contínuas), aparentando uma cinética de primeira ordem. O teste de Chi-quadrado para ambos os perfis falhou ao refutar esta hipótese alternativa, pois atendeu a inequação 7.9.

Fonte: Da autora.

9 CONCLUSÕES

Conclui-se neste trabalho que o modelo de Malthus-Monod-Fick foi capaz de descrever o comportamento de um reator em batelada usado no tratamento anaeróbio da Drenagem Ácida de Minas. E que, com esta modelagem e testes estatísticos adequados, foi possível obter conclusões que apenas os resultados experimentais não nos possibilitou encontrar, justificando, portanto, a importância da modelagem matemática e da estatística juntamente com ensaios experimentais.

Verifica-se pelo modelo que há mais de um grupo bacteriano atuando dentro de reator, as bactérias redutoras de sulfato e as bactérias fermentativas, denominadas como sendo todos os demais grupos de micro-organismos que disputam com as BRS o doador de elétrons (substrato), neste caso o etanol.

Os métodos de inferência revelaram que, ao longo da operação do reator, a comunidade microbiológica foi tornando-se mais selecionada, resultado das condições operacionais impostas ao funcionamento do reator. A razão entre BRS e FERM cresce de um valor inicial de cerca de 1,5 para 4,0, mostrando que as BRS passam a dominar o reator após pouco mais de 100 dias após a estabilização do reator em pH 4. Este resultado é condizente com o descrito na literatura para as condições de operação adotadas. A inferência também permitiu observar que a mudança na ordem da cinética do processo pode ser explicada por um aumento na resistência à transferência interna de massa, o que pode ser considerado com evidência indireta da formação um biofilme. Por ocorrer no mesmo momento em que as BRS apresentam um aumento populacional, a formação de um biofilme é uma evidência convincente de que a população de BRS está prosperando no reator, ao ponto dos grânulos exibirem mudanças em sua composição.

Em termos da cinética global do processo mostrou-se, matemática e estatisticamente, que para metabolismos anaeróbios os valores dos coeficientes de Monod não precisam ser significantes (K_S e $K_A < 0,001 \text{ mg } \ell^{-1}$) para que se observe uma cinética de primeira ordem. O mesmo comportamento pode ser resultado da restrição a transferência de massa interna no grânulo, o que é esperado em um ambiente de prosperidade microbiana. Em trabalhos futuros, o modelo poderá ser utilizado para se inferir a distribuição das espécies microbianas no interior do grânulo.

REFERÊNCIAS

- 1 AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 1139–1145, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 2 HAO TIAN-WEI AND XIANG, P.-y. et al. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. *Water Research*, v. 65, p. 1–21, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 33.
- 3 CAMPANER, V. P.; SILVA, W. L. Physico-chemical processes in acid mine drainage in coal mining, south Brazil. *SciELO: Química Nova*, v. 32, n. 1, 2009. Citado na página 25.
- 4 RODRIGUEZ, R. P. *Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem acida de minas*. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) — Universidade de São Paulo, USP, campus São Carlos, 2010. 174 p. Citado 3 vezes nas páginas 25, 28 e 30.
- 5 CAO, J. et al. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides. *Minerals Engineering*, v. 22, n. 3, p. 289–295, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 26, 29 e 30.
- 6 HANSFORD, G. S. *The mechanisms and kinetics of biological treatment of metal-containing effluent*. University of Cape Town, Cape Town South Africa, 2004. Citado na página 26.
- 7 VIEIRA, B. F. et al. Acidic pH and presence of metals as important parameters to establish a sulfidogenic process in anaerobic reactor. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 26, 32, 36 e 77.
- 8 KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; SAVVAS, T. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy*, v. 71, p. 701–714, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 26, 45, 90 e 91.
- 9 BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science Technology*, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002. Citado na página 26.
- 10 COWAN, G. *Statistical data analysis*. [S.l.]: Clarendon Press Oxford, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 27, 68 e 70.
- 11 HULSHOFF-POL, L. W. et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*, n. 9, p. 213–224, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- 12 MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature reviews: microbiology*, v. 6, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- 13 LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, n. 25, p. 452–463, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- 14 DEMIREL, B.; SCHERER, P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Rev Environment Science Biotechnology*, n. 7, p. 173–190, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.

- 15 SAHINKAYA, E. et al. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 683–689, 2011. Citado na página 29.
- 16 WU, S. et al. Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering*, 2012. Citado na página 29.
- 17 KADLEC, R.; WALLACE, S. *Treatment wetlands*. United States of America: CRC Press, 2009. Citado na página 30.
- 18 CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044–4064, 2008. Citado na página 30.
- 19 LEITAO, R. C. et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1105–1118, 2006. Citado na página 30.
- 20 VIEIRA, B. F. *Precipitação de metais provenientes de Drenagem Ácida de Minas por sulfeto gerado via biológica*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) — Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2014. 62 p. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 36.
- 21 ZAIAT, M. et al. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Applied Microbiologic Biotechnology*, v. 55, p. 29–35, 2001. Citado na página 32.
- 22 LAPA, K. R. *Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial (ASBR), contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) — Universidade de São Paulo, USP, campus São Carlos, 2003. Citado na página 32.
- 23 METHODS, S. *Standard Methods Examination of Water and Wastewates*. 19. ed. Washington, 2005. Citado na página 33.
- 24 SILVA, A. J. et al. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, v. 37, n. 927-935, 2002. Citado na página 35.
- 25 GERSHENFELD, N. *The nature of mathematical modeling*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. Citado na página 40.
- 26 BASSANEZI, R. C. *Ensino-aprendizagem com modelagem matemática: uma nova estratégia*. Campinas: Contexto, 2002. Citado na página 40.
- 27 BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. *Biochemical engineering fundamentals*. US: Mc-Graw-Hill International Editions: Chemical Engineering Series, 1986. Citado 4 vezes nas páginas 41, 44, 45 e 46.
- 28 MURRAY, J. *Mathematical biology: I. an introduction*. 3. ed. USA: Springer, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 43.
- 29 MAGALHAES, M. L. A.; LEITE, N. M. G. Equações Diferenciais Aplicadas a Dinâmica Populacional. In: *Anais de Congresso de matemática aplicada e computacional CMAC Nordeste*. Instituto Federal do Norte de Minas Gerais campus Januaria, Minas Gerais: [s.n.], 2012. Citado 3 vezes nas páginas 41, 43 e 44.

- 30 TAVONI, R.; OLIVEIRA, R. Z. G. d. *Os modelos de crescimento populacional de Malthus e Verhulst - uma motivação para o ensino de logaritmos e exponenciais*. Departamento de matemática de Rio Claro, 2013. Citado na página 41.
- 31 ANGELINI, R. *Perspectivas na limnologia do Brasil: ecossistemas e modelagem ecológica*. São Luiz, Maranhão: União, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.
- 32 ZILL, D. G.; CULLEN, M. R. *Matemática avançada para Engenharia: Equações Diferenciais Elementares e Transformada de Laplace*. 3. ed. Brasil: Bookman, 2009. Citado na página 41.
- 33 MONOD, J. The growth of bacterial cultures. In: PASTEUR INSTITUTE. *Annual Review of Microbiology*. Paris, France, 1949. v. 3, p. 371–394. Citado na página 44.
- 34 LEE, J. M. *Biochemical Engineering*. Washington State University: Prentice-Hall Inc, 2009. Citado na página 44.
- 35 BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C. *Elementary differential equations*. 10. ed. US: Wiley, 2012. Citado na página 50.
- 36 LEVEQUE, R. J. *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations*. [S.l.]: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 52, 53, 54 e 58.
- 37 SARAVANAN, V.; SREEKRISHNAN, T. R. Modelling anaerobic biofilm reactors - a review. *Journal of Environmental Management*, v. 81, p. 1–18, 2006. Citado na página 55.
- 38 GONZALEZ-GIL, G. et al. Kinetics and mass- transfer phenomena in anaerobic granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, p. 125–134, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 60.
- 39 INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 3. ed. US: John Wiley e Sons. Inc, 1990. Citado na página 55.
- 40 ROOT. *Root Data analysis framework*. 2015. Disponível em: <<https://root.cern.ch/>>. Citado na página 55.
- 41 STEWART, J. *Cálculo*. 5. ed. US: Pioneira Thomson Learning, 2006. v. 1. Citado na página 56.
- 42 ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E. External and internal mass transfer effects in an anaerobic fixed-bed reactor for wastewater treatment. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 943–949, 2000. Citado na página 57.
- 43 BERTI, L. F. Transfêrencia de calor e massa. 2015. Disponível em: <<http://image.slidesharecdn.com/tcm04-140521135049-phpapp02/95/tcm-04-14-638.jpg?cb=1400680336>>. Citado na página 57.
- 44 RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. *Environmental biotechnology: principles and applications*. US: McGraw-Hill, 2001. Citado 5 vezes nas páginas 60, 61, 80, 81 e 89.
- 45 FLORA, J. et al. A modeling study of anaerobic biofilm systems: I. Detailed biofilm modeling. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 46, p. 43–53, 1995. Citado na página 60.

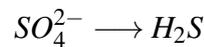
- 46 BOHM, G.; ZECH, G. *Introduction to statistics and data analysis for physicists*. US: Verlag Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2010. Citado na página 67.
- 47 VUOLO, J. H. *Fundamentos da teoria de erros*. Brasil: Editora Edgard Blucher Ltda., 1996. Citado 4 vezes nas páginas 67, 69, 70 e 78.
- 48 TAYLOR, J. R. *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements*. California, US: University Science Books Sausalito, California, 1997. Citado na página 68.
- 49 STATTREK. *Chi-square critical values table*. 2015. Disponível em: <<http://stattrek.com/online-calculator/chi-square.aspx>>. Citado na página 71.
- 50 PERRY, R. H. *Perry's chemical engineers handbook*. 7. ed. US: McGraw-Hill, 1997. Citado na página 77.
- 51 HOLZBERG, I.; FINN, R. K.; STEINKRAUS, K. H. A kinetic study of the alcoholic fermentation of grape juice. *Biotechnology and Bioengineering*, p. 413–427, 1967. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 90.
- 52 AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 10, n. 6, p. 845–864, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 90.
- 53 BAZUA, C.; WILKE, C. R. Ethanol effects on the kinetics of a continuous fermentation with *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Biotechnology and bioengineering symposium*. [S.l.: s.n.], 1977. v. 7, n. 7, p. 105–118. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 90.
- 54 GHOSE, T.; TYAGI, R. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate. II. product and substrate inhibition and optimization of fermentor design. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 8, n. 21, p. 1401–1420., 1979. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 90.
- 55 MOSER, H. *The dynamics of bacterial populations maintained in the chemostat*. Washington, US: Carnegie Institute of Washington, 1958. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 91.
- 56 BERGTER, F. Wachstum von mikroorganismen: experimente und modelle. 2. Jena: Auflage, VEB Gustav Fischer Verlag. *Journal of Basic Microbiology*, v. 25, n. 1, p. 20, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 91.
- 57 DAGLEY, S.; HINSHELWOOD, C. Physicochemical aspects of bacterial growth. Part I. Dependence of growth of *Bacterium Lactis aerogenes* on concentration of medium. *Journal of the Chemical Society*, p. 1930–1936, 1938. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 91.
- 58 HAN, K.; LEVENSPIEL, O. Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 32, n. 4, p. 430–437, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 91.
- 59 COUTO, P. T.; RODRIGUEZ, R. P.; VALDIVIESSO, G. d. A. Statistical concepts used in modeling of a bioreactor. In: *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Poços de Caldas: [s.n.], 2015. Citado na página 77.
- 60 MOSEY, F. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, v. 15, p. 209–232, 1983. Citado na página 90.

- 61 CONTOIS, D. E. Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures . *Journal Gen Microbiology*, v. 21, p. 40–50, 1959. Citado na página 90.
- 62 POWELL, E. The growth rate of microorganisms as a function of substrate concentration. In: *Microbial physiology and continuous culture: 3 International Symposium, Salisbury. London: H.M.S.O. Salisbury, London: [s.n.], 1967. p. 34–56. Citado na página 90.*
- 63 CHEN, Y.; HASHIMOTO, A. Kinetics of methane fermentation. In: *Biotechnology and bioengineering symposium*. [S.l.: s.n.], 1978. p. 269–282. Citado na página 90.
- 64 BERGTER, F. Wachstum von mikroorganismen: experimente und modelle. In: *Growth of microorganisms: experiments and models*. Weinheim: [s.n.], 1983. Citado na página 90.
- 65 MITSUDORFFER, R. Charakteristika der zweistufigen thermophilen/mesophilen Schlammfäulung unter Berücksichtigung kinetischer Ansätze - Characteristics of the two-stage thermophilic/mesophilic sludge digestion, taking into account kinetic approaches. In: *Reports of Water Quality and Waste Management*. Technical University of Munich: [s.n.], 1991. Citado na página 90.
- 66 YANO, T. et al. Kinetic studies on microbial activities in concentrated solutions. Part I. effect of excess sugars on oxygen uptake rate of a cell free respiratory system. *Agricultural and Biological Chemistry*, v. 30, n. 1, p. 42–48, 1966. Citado na página 90.
- 67 GRANT, D. Kinetic aspects of the growth of klebsiella aerogenes with some benzenoid carbon sources. *Journal Gen Microbiology*, n. 46, p. 213–224., 1967. Citado na página 90.
- 68 ANDREWS, J. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, n. 10, p. 707–723, 1968. Citado na página 90.
- 69 HILL, D.; BARTH, C. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 10, p. 2129–2143, 1977. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25039421>>. Citado na página 90.
- 70 BIRJUKOW, W.; KANTERE, W. *Optimierung periodischer prozesse der mikrobiologischen synthese (russ.)*. Russian: Nauka, 1985. Citado na página 91.
- 71 SINECHAL, X.; INSTALLE, M.; NYNS, E. Differentiation between acetate and higher volatile acids in the modeling of the anaerobic biomethanation process. *Biotechnology Letters*, v. 1, n. 8, p. 309–314, 1979. Citado na página 91.

APÊNDICE A – OBTENÇÃO DA REAÇÃO DA DAM

Para obter a principal reação do tratamento da Drenagem Ácida de Minas, alguns passos são necessários [44]:

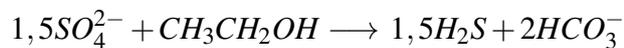
1. Escreva a forma oxidada do elemento no lado esquerdo e a reduzida no lado direito



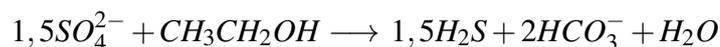
2. Adicione outras espécies que são formadas ou consumidas na reação.



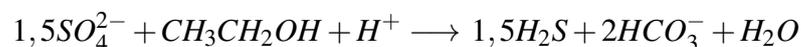
3. Balancear a reação para o elemento que é reduzido e para outros elementos, exceto para O e H.



4. Balancear o oxigênio com adição ou remoção de água

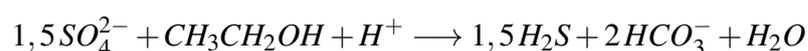


5. Balancear o Hidrogênio com adição de H^+



6. Balancear a carga, adicionando elétrons. (não precisa adicionar porque as cargas já estão balanceadas)
7. Converta a equação dividindo pelo coeficiente dos elétrons. (Como não há coeficiente de elétrons neste caso não é necessário fazer a divisão)

Portanto a Equação final é:



APÊNDICE B – ADAPTAÇÕES DO MODELO DE MONOD

Tabela 9 – Adaptações do Modelo de Monod com inserções fatores como a inibição por substrato e produtos, inibição por pH, inclusão de termos como difusão e permeabilidade, dentre outros.

(Continua)

Modelo de Monod adaptado	Referência
$\mu = \mu_{max} \frac{S^n}{K_S + S^n}$	[60]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_c X + S}$	[61]
$\mu = \mu_{max} \frac{K+L+S}{2L} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4LS}{(K+L+S)^2}} \right]$	[62]
$\mu = \mu_{max} \frac{S/S_i}{K + \frac{(1-K)S}{S_i}}$	[63]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} [1 - \exp(-t/T)]$	[64]
$\mu = \mu_{max} \frac{S^n}{S^n(1+K_b G_S S^n)}$	[65]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \exp(-S/K_i)$	[52]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S [1 + \sum_{i=1}^n (S/K_i)^i]}$	[66]
$\mu = \mu_{max} \frac{1}{S + K_i}$	[67]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_i}} = \mu_{max} \frac{1}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{S}{K_i}}$	[68]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_{i,1}} + S \frac{I}{K_{i,2}}}$	[69]
$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{S}{S^*}\right)^n \frac{S}{S + K_S (1 - s/s^*)^m}$	[8]
$\mu = \mu_{max} - K_1 (P - K_2)$	[51]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \exp(-KP)$	[52]
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \left(\mu_{max}, P = 0 - \frac{a\bar{P}}{b - P} \right)$	[53]
$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{P}{P^*}\right) \frac{S}{S + K_S + S^2/K_i}$	[54]

Tabela 9: Adaptações do Modelo de Monod com inserções fatores como a inibição por substrato e produtos, inibição por pH, inclusão de termos como difusão e permeabilidade, dentre outros. (Conclusão).

Modelo de Monod adaptado	Referência
$\mu = \mu_{max} \frac{S^n}{K_S + S^n} \frac{K_p}{K_p + P^m}$	[55, 56]
$\mu = \frac{S}{K_S + S} (1 - KP)$	[57]
$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{P}{P^*}\right)^2 \frac{S}{S + K_S (1 - P/P^*)^m}$	[58]
$\mu = K_0 + K_1 \cdot pH + K_2 \cdot pH^2$	[70]
$\mu = \mu + \frac{\mu_{max}}{(1_{OH^-}/K_H)(1_{OH^-}/K_{OH})}$	[70]
$\mu = \mu_{max} \frac{K_H}{K_H + H^+}$	[71]
$\mu = \mu_{max} \frac{K_{OH}}{K_H + OH^-}$	[71]

Fonte: Adaptado de [8]