



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

CARLOS EDUARDO PEREIRA MENDES DA SILVA

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DA
REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBONO E NITROGÊNIO
EM REATOR ANAERÓBIO-ANÓXICO:
UMA APLICAÇÃO DO ADM1

Salvador

2016

CARLOS EDUARDO PEREIRA MENDES DA SILVA

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DA
REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBONO E NITROGÊNIO
EM REATOR ANAERÓBIO-ANÓXICO:
UMA APLICAÇÃO DO ADM1

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Industrial.

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Karla Patrícia S. O. R. Esquerre

Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz

Salvador

2016

S586 Silva, Carlos Eduardo Pereira Mendes da.

Modelagem matemática e simulação da remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbio-anóxico: uma aplicação do ADM1 / Carlos Eduardo Pereira Mendes da Silva. – Salvador, 2015.

139 f. : il. color.

Orientadores: Profa. Dra. Karla Patrícia S. O. R. Esquerre;
Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Modelagem matemática. 2. Desnitrificação. 3. Carbono - Remoção. 4. Nitrogênio – Remoção. 5. ADM1. I. Esquerre, Karla Patrícia S. O. R. II. Queiroz, Luciano Matos. III. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD.: 511.8


AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBONO E NITROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO-ANÓXICO: MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO


CARLOS EDUARDO PEREIRA MENDES DA SILVA


Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:


Prof^a. Dr^a Karla Patricia S. O. R. Esquerre (Orientadora)
Universidade Federal da Bahia - UFBA


Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz (Co-orientador)
Universidade Federal da Bahia - UFBA


Prof. Titular Mario Takayuki Kato
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE


Prof. Dr. Theo Syrto O. de Souza
Universidade de São Paulo - USP


Prof. Dr. Cláudio Leite de Souza
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG


Prof. Dr. Márcio André F. Martins
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Salvador, BA - BRASIL
Dezembro/2015

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

Dedico esta tese à minha família, em especial à minha esposa Carol e aos meus pais

Eduardo e Paixão

Agradecimentos

O doutorado possibilitou o aprofundamento do conhecimento adquirido na graduação em Engenharia Ambiental, amadurecimento como pesquisador, assim como o contato com novas áreas do conhecimento. Muitas pessoas contribuíram para a superação dos desafios, assim como para a realização das atividades do dia a dia.

Antes de tudo, gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao Deus eterno imortal, invisível, mas real. Criador dos céus, da terra e tudo que nela há, a saber, Jesus Cristo. Agradeço a Ele por todas as bênçãos em mim derramadas e pelo constante auxílio em tempos de tribulação.

À minha amada esposa, Carolina Mendes, por ter sido paciente durante o tempo em que precisava para dedicar a pesquisa. Sem seu amor, apoio, carinho, cumplicidade, incentivo e orações esta pesquisa não teria sido possível.

Aos meus pais, Eduardo Mendes da Silva e Maria da Paixão da Silva, pelo amor incondicional, pelo carinho e preocupação constante, ensinando-me os valores de respeito e de responsabilidade. Por estimular-me a seguir no doutorado e por sempre acreditar no meu potencial e mostrá-lo para mim. Por simplesmente serem meus pais e fornecerem todos os subsídios para minha formação.

Ao meu irmão, Alexandre Mendes, pela amizade, pelo companheirismo, pelo incentivo e pela torcida nesta tarefa tão árdua de execução da tese.

Aos meus orientadores e também meus amigos, professora Dr^a. Karla Esquerre e o professor Dr. Luciano Matos, por sua paciência, dedicação e atenção dada ao longo desses anos de convivência. Pelos ensinamentos e contribuições para o meu crescimento intelectual.

À minha Tia Kátia e toda sua família pela hospedagem em sua residência e pelo cuidado durante o período do doutorado sanduíche na Universidade de São Paulo.

Aos membros da banca examinadora de qualificação e defesa, professores Dr. Mario Kato, Dr. Theo Syrto Octavio de Souza, Dr. Cláudio Leite de Souza e Dr. Márcio André Fernandes Martins, pelos

pertinentes apontamentos que engradeceram essa pesquisa.

Ao professor Dr. Márcio Martins, pelo exemplo de pesquisador, amizade, solidariedade e importantes discussões e sugestões no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores Dr. Damien Batstone do Advanced Wastewater Management Centre da Universidade de Queensland/Austrália e Dr. César Huiliñir Universidad de Concepción, Chile pela oportunidade de aprendizado no tema de modelagem matemática de digestão anaeróbia e importantes sugestões no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Escola Politécnica - UFBA, pelo convívio durante estes anos e por manterem o ambiente propício à pesquisa.

A Universidade Federal da Bahia, por fornecer infraestrutura para o desenvolvimento de pesquisas, aprendizado e lazer, e por ser meu “lar” durante este tempo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) por conceder auxílio financeiro, possibilitando a formação de mão-de-obra altamente qualificada, esforçando-se em colocar e manter o Brasil como gerador e desenvolvedor de ciência e tecnologia, um dos passos rumo ao desenvolvimento e reconhecimento da nossa nação.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desta pesquisa.

“Eu sou a Sabedoria! Em mim habita todo o conhecimento, o discernimento e o ensino”

Bíblia Sagrada - Provérbios 8:12

“Ó profundidade da riqueza, da sabedoria e do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis os seus caminhos! ”

Bíblia Sagrada - Romanos 11:33

Resumo

Esta tese tem como objetivo principal avaliar a remoção simultânea de carbono e nitrogênio (RSCN) em reator anaeróbio-anóxico por meio da modelagem matemática e simulação. Na primeira etapa da pesquisa, o *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) foi implementado no *software* Matlab/Simulink e ajustado aos dados experimentais obtidos a partir de um digestor anaeróbio utilizado para estabilização do lodo de esgoto doméstico. Os resultados mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e os simulados para as concentração de propionato, acetato, produção e composição de biogás e pH, corroborando a potencialidade de utilização do modelo para prever o comportamento dos processos biológicos de digestão anaeróbia. Na segunda etapa, foi desenvolvida uma extensão do ADM1 incluindo o processo de desnitrificação, para simular o efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da relação DQO/NO_3^- na RSCN em um reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias doméstica. O modelo foi calibrado com dados experimentais previamente publicados e obtidos a partir de ensaios em bateladas. Os experimentos foram conduzidos em reatores operados em bateladas, alimentados com substrato sintético ($1500 \text{ mg DQO.L}^{-1}$) e inoculados com lodo floculento ($500 \text{ mg SSV.L}^{-1}$) proveniente de um reator UASB. Diferentes concentrações de nitrato de potássio foram adicionadas nos reatores a fim de obter relações de DQO/NO_3^- de 40 e 150, respectivamente. Adicionalmente, foram realizadas simulações para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico operado em regime contínuo considerando 6 cenários diferentes. Os cenários propostos foram baseados na caracterização afluente típica de águas residuárias doméstica. O modelo foi calibrado satisfatoriamente e os resultados simulados revelaram que o melhor cenário para ocorrência da RSCN foi com a relação DQO/NO_3^- e TDH iguais a 10 e 15 horas, respectivamente. Por fim na terceira etapa, o modelo ADM1 foi adaptado para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias sintética simulando efluente de processamento de pescado. O modelo foi calibrado e validado a partir de dados experimentais obtidos em ensaios em bateladas. Os resultados simulados mostraram boa aderência aos dados experimentais, com um erro médio absoluto variando entre 15 e 38 % na calibração e 19 e 36 % na validação. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostraram que as adaptações

do ADM1 para RSCN de águas residuárias de origens doméstica e de processamento de pescado podem ser utilizadas como uma ferramenta para melhor compreensão da RSCN, permitindo a definição de melhores condições de operação e processo.

Palavras-chave: *Anaerobic digestion model - ADM1*, Desnitrificação, Remoção simultânea de carbono e nitrogênio, Simulação, Modelagem matemática.

Abstract

The aim of this thesis is to evaluate the simultaneous carbon and nitrogen removal (SCNR) in anaerobic-anoxic reactors through mathematical modeling and simulation. In the first stage of the research, the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) model was coded using the Matlab/Simulink and adjusted to the experimental data obtained from an anaerobic digester used for the stabilization of sewage sludge. The simulation results indicate good agreement with the experimental data of effluent propionate, acetate, composites and biogas flows and pH, thus corroborating the potential use of this model to predict the behavior of anaerobic digestion processes. In the second stage, ADM1 was extended by the addition of the denitrification process to simulate the effects of nitrate concentration and hydraulic retention time (HRT) on SCNR in anaerobic-anoxic reactor treating domestic wastewater. The model was calibrated using previously published experimental data obtained from anaerobic batch tests. The experiments were conducted in batch reactors fed with synthetic substrate ($1500 \text{ mg COD.L}^{-1}$) and inoculated with flocculent sludge ($500 \text{ mg VSS.L}^{-1}$) from a UASB reactor. Different amounts of potassium nitrate were added into the reactors to achieve COD/NO_3^- ratios 40 and 150, respectively. Furthermore, model simulations were performed to evaluate the SCNR in a continuous stirred tank reactor (CSTR) operating under mesophilic conditions considering six different scenarios. Each scenarios was evaluated to investigate the performance of the SCNR based on typical effluent characteristics of domestic wastewater. The model was calibrated satisfactorily and the simulated results indicate that the best scenario for the occurrence of SCNR was with COD/NO_3^- ratio and HRT equal to 10 and 15 hours, respectively. Finally in the third stage, the ADM1 model was adapted for SCNR in an anaerobic-anoxic reactor treating synthetic wastewater simulating fish processing effluent. The model was calibrated and validated from experimental data obtained in tests on batch. The simulated results showed good agreement with experimental data, with a mean absolute error between 15 and 38% in the calibration and 19 and 36% in the validation. The results obtained in this research showed that ADM1 adaptations for SCNR domestic wastewater and salmon fishery wastewater can be used as a tool to better understand the SCNR and to define

best operating and process conditions.

Keywords: Anaerobic digestion model - ADM1, Denitrification, Simultaneous carbon and nitrogen removal, Simulation, Mathematical modeling.

Lista de Figuras

2.1	Sequência de processos metabólicos durante a digestão anaeróbia. Fonte: Adaptado de Batstone et al. (2015)	34
2.2	Inter-relação da digestão anaeróbia com o ciclo do nitrogênio	39
2.3	Ciclo biológico do nitrogênio. Adaptado de Metcalf e Eddy (2007) e Henze et al. (2008)	40
2.4	Variação do número de oxidação do nitrogênio. Adaptado de Van Haandel (1999)	42
2.5	Diagrama esquemático: (a) método convencional (sistema A ² O); e (b) método alternativo (RSCN)	45
2.6	Modelo ADM1 Fonte: Adaptado de Batstone et al. (2002a)	55
3.1	Estimation procedure to identify most sensitive parameters.	74
3.2	Sensitivity indices (SI) calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rates; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) yields of biomass on substrate.	75
3.3	Comparison between simulations and experimental data with and without optimization: (a) acetate and (b) propionate.	76
3.4	Comparison between simulations and experimental data after parameter estimation: (a) biogas production, (b) biogas composition and (c) pH . . .	77
3.5	Model simulations for a continuous flow system with shock loading of 5 kg/m ³ day experiencing a step increase in organic loading rate to 35 kg/m ³ day on day 30 and to 70 kg/m ³ day on day 60. (a): pH and (b) Biogas composite (c) VFAs (18 days HRT).	79
4.1	Conceptual model of the simultaneous AD/DN processes of domestic wastewater.	87
4.2	Schematic representation of the simplified COD fractionation. Percentages correspond to COD fractions immediately before each compound.	90

4.3	Model calibration for a batch reactor inoculated with strict methanogenic sludge after the addition of different concentrations of nitrate 0 (control), 10 and 37.5 mg N/L: (a) methane production; (b) production/consumption profiles of acetate; (c) consumption of nitrate; and (d) (DP) and (MP) % of COD used for the denitrification and methanogenic process, respectively.	94
4.4	Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) removal COD; (b) methane production; and (c) VFA	95
4.5	Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) consumption of nitrate; (b) consumption of nitrite; and (c) nitrogen gas production	96
4.6	Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) pH; (b) (DP) % of COD used for denitrification; and (c) (MP) % of COD used for methanogenic.	97
4.7	Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) removal COD; (b) methane production and (c) VFA	99
4.8	Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) consumption of nitrate; (b) consumption of nitrite; and (c) nitrogen gas production	100
4.9	Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) pH; (b) (DP) % of COD used for denitrification; and (c) (MP) % of COD used for methanogenic	101
5.1	Conceptual model of the simultaneous AD/DN processes of salmon fishery wastewater.	108
5.2	Sensitivity indices (SI) of the organic matter calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rate; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) parameters denitrification	113
5.3	Sensitivity indices (SI) of the nitrate reduction calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rate; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) parameters denitrification	114
5.4	Comparison between simulations and experimental data for D1 set after calibration	116

5.5	Validation of simulations with experimental results of D2 set	117
-----	---	-----

Lista de Tabelas

2.1	Reações do nitrogênio	41
2.2	Matriz estequiométrica para compostos solúveis ($i = 1-12, j = 1-19$)	52
2.3	Matriz estequiométrica para compostos solúveis ($i = 13-26, j = 1-19$)	53
2.5	Processos e taxas de reações correspondentes do ADM1	54
2.6	Extensões e aplicações do ADM1.	61
2.7	Comparação da complexidade entre o ADM1 e o modelo simplificado (Garca-Diéguez et al., 2013)	65
3.1	Composition of the wastewater sludge	71
3.2	Model inputs used for simulations	72
3.3	Initial and estimated values of kinetic parameters	75
4.1	Disintegration and hydrolysis kinetic constants	85
4.2	Denitrification process included in the modified Anaerobic Digestion Model no1	86
4.3	Different scenarios to simulate the effects of nitrate concentration on the SCNR in anaerobic-anoxic reactor for weak domestic wastewater (S1), medium domestic wastewater (S2), and strong domestic wastewater (S3 to S6)	92
5.1	Denitrification process included in the modified Anaerobic Digestion Model no1	107
5.2	Initial and estimated kinetic parameters of the implemented extended ADM1.	114

Lista de Abreviaturas e Siglas

ACP	Análise de Componentes Principais
ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model no 1</i>
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ASM1	<i>Anaerobic Sludge Model 1</i>
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNRA	<i>Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonia</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
EGSB	<i>Expanded Granular Sludge Bed Reactor</i>
HRT	<i>Hydraulic Retention Time</i>
IWA	<i>International Water Association</i>
LCFA	Ácidos Graxos de Cadeia Longa
pH	Potencial Hidrogeniônico
RSCN	Remoção Simultânea de Carbono e Nitrogênio
SCNR	<i>Simultaneous Carbon and Nitrogen Removal</i>
SRT	<i>Solids Retention Time</i>
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TCO	<i>Total Organic Carbon</i>
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
VFA	<i>Volatile fatty acids</i>
VSS	<i>Volatile Suspended Solids</i>

Lista de Símbolos

C_{su}	Conteúdo de carbono presente nos monossacarídeos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{aa}	Conteúdo de carbono presente nos aminoácidos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{fa}	Conteúdo de carbono presente nos ácidos graxos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{va}	Conteúdo de carbono presente no valerato [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{bu}	Conteúdo de carbono presente no butirato [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{pro}	Conteúdo de carbono presente no propionato [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{ac}	Conteúdo de carbono presente no acetato [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{ch4}	Conteúdo de carbono presente no metano [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{sI}	Conteúdo de carbono presente nos inertes solúveis [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{xc}	Conteúdo de carbono presente nos compostos particulados [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{ch}	Conteúdo de carbono presente nos carboidratos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{pr}	Conteúdo de carbono presente nas preteínas [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{li}	Conteúdo de carbono presente nos lipídeos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{bac}	Conteúdo de carbono presente nos microrganismos [kmolC kgDQO ⁻¹]
C_{xI}	Conteúdo de carbono presente nos inertes particulados [kmolC kgDQO ⁻¹]
$f_{Si,xc}$	Parcela de material inerte solúvel nos compostos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{xI,xc}$	Parcela de material inerte particulado nos compostos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{bu,su}$	Parcela de butirato proveniente dos monossacarídeos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{li,xc}$	Parcela de lipídeos nos compostos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{h2,su}$	Parcela de hidrogênio proveniente dos monossacarídeos [kgDQO kgDQO ⁻¹]

$f_{pr,xc}$	Parcela de proteínas nos compostos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{ch,xc}$	Parcela de carboidratos nos compostos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{fa,li}$	Parcela de ácidos graxos proveniente dos lipídeos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{h2,aa}$	Parcela de hidrogênio proveniente dos aminoácidos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{va,aa}$	Parcela de valerato proveniente dos aminoácidos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{pro,aa}$	Parcela de propionato proveniente dos aminoácidos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{ac,aa}$	Parcela de acetato proveniente dos aminoácidos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{pro,su}$	Parcela de propionato proveniente dos monossacarídeos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
$f_{ac,su}$	Parcela de acetato proveniente dos monossacarídeos [adimensional]
$f_{bu,aa}$	Parcela de butirato proveniente dos aminoácidos [kgDQO kgDQO ⁻¹]
k_{dis}	Constante cinética de 1ª ordem para processo de desintegração do composto particulado [d ⁻¹]
$k_{hyd,pr}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de hidrólise de proteínas [d ⁻¹]
$k_{hyd,li}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de hidrólise de lipídeos [d ⁻¹]
k_d	Coefficiente de decaimento [d ⁻¹]
$k_{dec,Xsu}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (monossacarídeos) [d ⁻¹]
$k_{dec,Xaa}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (aminoácidos) [d ⁻¹]
$k_{dec,Xfa}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (ácidos graxos) [d ⁻¹]
$k_{dec,Xc4}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (degradadores de monossacarídeos) [d ⁻¹]
$k_{dec,Xpro}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (propionato) [d ⁻¹]

$k_{dec,Xac}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (acetato) [d ⁻¹]
$k_{dec,Xh2}$	Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (gás hidrogênio) [d ⁻¹]
$K_{S,SIN}$	Constante de meia saturação [kgDQO m ⁻³]
K_S	Constante de saturação de substrato [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,su}$	Velocidade máxima específica de consumo de monossacarídeos [d ⁻¹]
$K_{S,su}$	Constante de meia saturação para o consumo de monossacarídeos [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,aa}$	Velocidade máxima específica de consumo de aminoácidos [d ⁻¹]
$K_{S,aa}$	Constante de meia saturação [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,fa}$	Velocidade máxima específica de consumo de ácidos graxos de cadeia longa [d ⁻¹]
$K_{S,fa}$	Constante de meia saturação para o consumo de ácidos graxos de cadeia longa [kgDQO m ⁻³]
$K_{I_{h2,fa}}$	Concentração de ácidos graxos que inibem a produção de hidrogênio [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,c4}$	Velocidade máxima específica de consumo de valerato e butirato [d ⁻¹]
$K_{S,c4}$	Constante de meia saturação para o consumo de valerato e butirato [kgDQO m ⁻³]
$K_{I_{h2,c4}}$	Concentração de ácidos graxos que inibem a produção de hidrogênio [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,pro}$	Velocidade máxima específica de consumo de propionato [d ⁻¹]
$K_{S,pro}$	Constante de meia saturação para o consumo de propionato [kgDQO m ⁻³]
$K_{I_{h2,pro}}$	Concentração de ácidos graxos que inibem a produção de hidrogênio [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,ac}$	Velocidade máxima específica de consumo de acetato [d ⁻¹]
$K_{S,ac}$	Constante de meia saturação para o consumo de acetato [kgDQO m ⁻³]
$K_{I_{nh3}}$	Concentração de ácidos graxos que inibem a produção de hidrogênio [kgDQO m ⁻³]
$k_{m,h2}$	Velocidade máxima específica de consumo de hidrogênio [d ⁻¹]

$K_{S,h2}$	Constante de meia saturação para o consumo de hidrogênio [kg DQO m ⁻³]
$K_{H,co2}$	Coefficiente da Lei de Henry [kmol m ⁻³ bar ⁻¹]
$K_{H,ch4}$	Coefficiente da Lei de Henry [kmol m ⁻³ bar ⁻¹]
$K_{H,h2}$	Coefficiente da Lei de Henry [kmol m ⁻³ bar ⁻¹]
k_{La}	Coefficiente de transferência gás-líquido [d ⁻¹]
$pH_{UL,aa}$	Limite superior da inibição por pH no consumo de aminoácidos [adimensional]
$pH_{LL,aa}$	Limite inferior da inibição por pH no consumo de aminoácidos [adimensional]
$pH_{UL,ac}$	Limite superior da inibição por pH no consumo de acetato [adimensional]
$pH_{LL,ac}$	Limite inferior da inibição por pH no consumo de acetato [adimensional]
$pH_{UL,h2}$	Limite superior da inibição por pH no consumo de hidrogênio [adimensional]
$pH_{LL,h2}$	Limite inferior da inibição por pH no consumo de hidrogênio [adimensional]
$P_{gas,h2}$	Pressão parcial de gás hidrogênio [bar]
$P_{gas,ch4}$	Pressão parcial de gás metano [bar]
$P_{gas,co2}$	Pressão parcial de gás carbônico [bar]
P_{atm}	Pressão atmosférica [bar]
$p_{gas,h2o}$	Pressão de vapor de água [bar]
S_{su}	Concentração de monossacarídeos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{aa}	Concentração de aminoácidos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{fa}	Concentração de ácidos graxos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{va}	Concentração de ácido valérico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{bu}	Concentração de ácido butírico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{pro}	Concentração de ácido propiônico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{ac}	Concentração de ácido acético na forma solúvel [kgDQO m ⁻³]
S_{h2}	Concentração de gás hidrogênio na forma líquida [kgDQO m ⁻³]
S_{ch4}	Concentração de gás metano na forma líquida [kgDQO m ⁻³]
S_{IC}	Concentração de carbono inorgânico [kgDQO m ⁻³]
S_{IN}	Concentração de nitrogênio inorgânico [kgDQO m ⁻³]

S_I	Concentração de inertes [kgDQO m ⁻³]
Y	Coefficiente de conversão de biomassa [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{aa}	Produção de biomassa a partir de aminoácidos [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{fa}	Produção de biomassa a partir de ácidos graxos de cadeia longa [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{su}	Produção de biomassa a partir de monossacarídeos [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{c4}	Produção de biomassa a partir de valerato e butirato [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{pro}	Produção de biomassa a partir de propionato [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{ac}	Produção de biomassa a partir de acetato [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
Y_{h2}	Produção de biomassa a partir de hidrogênio [kgDQO X kgDQO S ⁻¹]
S_{cat}	Concentração equivalente total de cátions [kmol m ⁻³]
S_{an}	Concentração equivalente total de ânions [kmol m ⁻³]
S_{NH4}	Concentração de íon amônio [kmolN m ⁻³]
S_{H^+}	Concentração de íon hidrogênio [kmolH ⁺ m ⁻³]
$S_{HCO_3^-}$	Concentração de íon carbonato [kmolC m ⁻³]
S_{ac^-}	Concentração de íon acetato [kgDQO m ⁻³]
S_{pro^-}	Concentração de íon propionato [kgDQO m ⁻³]
S_{bu^-}	Concentração de íon butirato [kgDQO m ⁻³]
S_{va^-}	Concentração de íon valerato [kgDQO m ⁻³]
S_{OH^-}	Concentração de íon hidróxido [kgDQO m ⁻³]
S_{CO_2}	Concentração de gás carbônico [kgDQO m ⁻³]
S_{NH_3}	Concentração de amônia [kgDQO m ⁻³]
S_{IC}	Concentração de carbono inorgânico [kgDQO m ⁻³]
S_{IN}	Concentração de nitrogênio inorgânico [kgDQO m ⁻³]
X_c	Concentração de material particulado [kgDQO m ⁻³]
X_{ch}	Concentração de carboidratos na forma particulada [kgDQO m ⁻³]
X_{pr}	Concentração de proteínas na forma particulada [kgDQO m ⁻³]
X_{li}	Concentração de lipídeos na forma particulada [kgDQO m ⁻³]
X_{su}	Concentração de decompositores de monossacarídeos [kgDQO m ⁻³]

X_{aa}	Concentração de decompositores de aminoácidos [kgDQO m ⁻³]
X_{fa}	Concentração de decompositores de ácidos graxos de cadeia longa [kgDQO m ⁻³]
X_{c4}	Concentração de decompositores de valerato e butirato [kgDQO m ⁻³]
X_{pro}	Concentração de decompositores de propionato [kgDQO m ⁻³]
X_{ac}	Concentração de decompositores de acetato [kgDQO m ⁻³]
X_{h2}	Concentração de decompositores de hidrogênio [kgDQO m ⁻³]
X_i	Concentração de inertes na forma particulada [kgDQO m ⁻³]

Lista de Publicações

Principais publicações do autor durante o doutoramento.

Carlos Mendes, Leonardo de Souza, Ricardo Kalid, Karla Esquerre, Asher Kiperstok. Assessment of the uncertainty associated with the energy indicator. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3156 - 3164, 2011. (Fator de impacto 5.627 - Qualis A1 da CAPES Engenharias III).

Carlos Mendes, Márcio A.F. Martins, Karla Esquerre. Evaluating the uncertainty associated with the industrial effluent generation indicator and its impact in a decision-making process. O artigo deve ser submetido para o *Journal of Cleaner Production*. (Fator de impacto 4.16 - Qualis A1 da CAPES Engenharias III).

Carlos Mendes, Robson da Silva Magalhães, Karla Esquerre, Luciano Matos Queiroz. Artificial neural network modeling for predicting organic matter in a full-scale UASB reactor. *Environmental Modeling and Assessment*, 20, 625 - 635, 2015. (Fator de impacto 0.980 - Qualis B1 da CAPES Engenharias III).

Publicações associadas à tese

Carlos Mendes, Karla Esquerre, Luciano Matos Queiroz, Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion. *Waste Management*, 35, 89 - 95, 2015. (Fator de impacto 3.522 - Qualis A2 da CAPES Engenharias III).

Carlos Mendes, Karla Esquerre, Luciano Matos Queiroz, Modeling simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating domestic wastewater. O artigo encontra-se em revisão no *Journal Environmental Management*. (Fator de impacto 3.895 - Qualis A2 da CAPES Engenharias III).

Carlos Mendes, Karla Esquerre, Luciano Matos Queiroz, Cesar Huiliñir. Modeling of simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating salmon fishery wastewater. O artigo deve ser submetido para o *Water Research*. (Fator de impacto 6.279 - Qualis A1 da CAPES Engenharias III).

Sumário

1. Introdução	29
1.1 Motivação e justificativa	29
1.2 Objetivos da tese	31
1.3 Estrutura da tese	31
2. Revisão da literatura	33
2.1 Processos biológicos de digestão anaeróbia	33
2.1.1 Fermentação e metanogênese	33
2.1.2 Redução de nitrato	36
2.2 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio	40
2.3 Remoção simultânea de carbono e nitrogênio em sistema integrado anaeróbio-anóxico	44
2.4 Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)	49
2.4.1 Processos bioquímicos	51
2.4.1.1 Modelo de inibição e toxicidade	56
2.4.2 Processos físico-químicos	56
2.4.2.1 Processo líquido-líquido	57
2.4.2.2 Processos líquido-gás	57
2.4.3 Processos excluídos do ADM1	58
2.4.4 Implementação do ADM1 em um reator CSTR	58
2.4.4.1 Modelagem da fase líquida	58
2.4.4.2 Modelagem da fase gasosa	59
2.4.4.3 Estimativa do pH	60
2.5 Extensões do modelo ADM1	60
2.5.1 Extensão do ADM1 para processo de desnitrificação	62
2.6 Metodologias e estratégias para aplicação do modelo ADM1	63
2.6.1 Simplificações do ADM1	64
2.6.2 Métodos para caracterização do afluente	65

2.7	Considerações finais	67
3.	Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion	69
3.1	Introduction	70
3.2	Materials and methods	71
3.2.1	Experimental data	71
3.2.2	Input characterization: COD fractioning	71
3.2.3	Implementation of ADM1 in Matlab/Simulink	71
3.2.4	Sensitivity analysis and parameter estimation	72
3.2.5	Effect of organic shock loads on the stability of the anaerobic reactor	73
3.3	Results and discussion	74
3.3.1	Sensitivity analysis and parameter estimation	74
3.3.2	Effect of organic shock loads on the stability of the anaerobic reactor	78
3.4	Conclusions	79
4.	Modeling simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating domestic wastewater	81
4.1	Introduction	82
4.2	Methodology	84
4.2.1	ADM1 extension modifications and implementation	84
4.2.2	Batch model calibration	88
4.2.2.1	Experimental setup	88
4.2.2.2	Model calibration procedure	89
4.2.3	Model simulation in a continuous reactor	90
4.2.3.1	Model inputs and initial conditions	90
4.2.3.2	Definition of scenarios	91
4.3	Results and Discussion	92
4.3.1	Batch reactor	92
4.3.1.1	Model calibration	92
4.3.2	Simulation continuous reactor	93
4.3.2.1	Analysis of scenarios	93
4.3.2.2	The effect of HRT on SCNR	98
4.4	Conclusions	100

5. Modeling of simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating salmon fishery wastewater	103
5.1 Introduction	104
5.2 Methodology	105
5.2.1 Model description and implementation	105
5.2.2 Experimental setup and initial conditions	110
5.2.3 Sensitivity analysis	111
5.2.4 Model calibration and validation procedure	112
5.3 Results and Discussion	112
5.3.1 Sensitivity analysis and model calibration	112
5.3.2 Direct validation	114
5.3.3 Cross validation	115
5.4 Conclusions	118
6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	119
6.1 Conclusões	119
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	120
Referências	123

Introdução

1.1 Motivação e justificativa

Nos últimos anos, um fator-chave nos processos de decisão e escolha de um sistema adequado para tratamento de águas residuárias está relacionado ao investimento e a operação. No contexto de pesquisa, tais perspectivas frequentemente estão associadas à inovação e desenvolvimento de tecnologias simplificadas e sustentáveis. Estudos que envolvem inovação tecnológica e a compreensão dos mecanismos para o desenvolvimento de tecnologias simplificadas dependem de estudos avançados, nos quais, a modelagem matemática é uma das ferramentas que tem sido utilizada em estágio crescente no contexto de pesquisas brasileiras.

Em relação às tecnologias simplificadas, os reatores anaeróbios quando aplicados como unidades principais de tratamento de águas residuárias apresentam vantagens para a remoção de matéria orgânica, podendo-se destacar: (i) menor produção de lodo, (ii) baixo consumo energético (com potencial de produção de energia a partir do uso do biogás), (iii) menor susceptibilidade a variação de carga orgânica, entre outras. As diversas características favoráveis desse processo, aliadas às condições ambientais, principalmente nas regiões onde há predominância de temperaturas mais elevadas, têm contribuído para a colocação dos sistemas anaeróbios de tratamento de águas residuárias em posição de destaque em relação aos sistemas aeróbios. No entanto, dificilmente esses reatores produzem efluentes que se enquadrem a padrões estabelecidos pela legislação ambiental vigente na maioria dos países, tornando-se necessário a aplicação de um pós-tratamento visando complementar à remoção de matéria orgânica, bem como o de proporcionar a remoção de nutrientes eutrofizantes (nitrogênio e fósforo) e organismos patogênicos. Desse modo, o pós-tratamento dos efluentes de sistemas anaeróbios se torna indispensável.

O sistema convencional de tratamento biológico de águas residuárias que visa promo-

ver a remoção de matéria orgânica e de nutrientes é composto de três estágios, anóxico, anaeróbio e aeróbio (*anoxic-anaerobic-oxic* - A²O). No caso do nitrogênio, a remoção é realizada por meio da nitrificação autotrófica seguida da desnitrificação heterotrófica. Essa última é efetivada na presença de doadores de elétrons orgânicos, que podem ser provenientes de fonte endógena ou exógena. No caso do efluente do estágio anaeróbio, a fração de matéria orgânica remanescente não é facilmente biodegradável, o que dificulta sua utilização como fonte endógena para o processo de desnitrificação. Portanto, se faz necessária a adição de fontes de carbono exógenas, tais como, metanol e etanol, aumentando os custos operacionais do processo.

Uma alternativa visando a simplificação e redução dos custos relacionados ao tratamento terciário é a integração dos sistemas anaeróbio-anóxico, cujo objetivo é a remoção simultânea de carbono e nitrogênio (RSCN). No primeiro estágio, ocorrem os processos simultâneos de digestão anaeróbia e desnitrificação e no segundo estágio a nitrificação e a subsequente recirculação do efluente aeróbio nitrificado para o sistema anaeróbio. Essa configuração pode levar à redução no consumo de energia, à produção de lodo e à possibilidade da remoção de compostos tóxicos. Além disso, o nitrato pode atuar como responsável pelo aumento do potencial redox no reator anaeróbio, inibindo a formação do gás sulfídrico, responsável pela corrosão das estruturas físicas dos reatores anaeróbios e emissão de odores.

Embora já se conheça alguns efeitos da exposição de microrganismos anaeróbios às concentrações de amônia, os efeitos da introdução de óxidos de nitrogênio em sistemas de tratamento de águas residuárias não estão completamente elucidados. No Brasil, o aprofundamento das pesquisas sobre esse tema justifica-se pela larga utilização da associação de processos anaeróbios e aeróbios para o tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas. Entretanto, deve-se destacar que a busca do equilíbrio entre o processo de redução biológica de óxidos de nitrogênio e a digestão anaeróbia não é simples, dada a possibilidade de ocorrência de uma competição pelos compostos orgânicos doadores de elétrons das reações e/ou de inibição da atividade metanogênica e, conseqüentemente, redução da produção de gás metano.

Diante desse contexto, o comportamento da RSCN em reatores anaeróbio-anóxico vem sendo estudado através de modelagem matemática e simulação. Assim, justificadamente, nos últimos anos houve um progresso significativo na modelagem de processos de digestão anaeróbia baseada no modelo matemático genérico desenvolvido por um grupo de especialistas vinculados a International Water Association (IWA), o *Anaerobic Digestion Model* - ADM1 (Batstone et al., 2002a). Uma extensão do ADM1 foi proposta por Tugtas et al. (2006), a qual inclui o processo de desnitrificação, porém, sua aplicação na investigação da

influência de variáveis de processo tais como: variação da vazão volumétrica na corrente afluyente, pH e o efeito da relação DQO/NO_3^- na remoção simultânea de carbono e nitrogênio de águas residuárias concentradas e diluídas, ainda é incipiente e pouco explorada o que justifica a realização de trabalhos nessa direção.

1.2 *Objetivos da tese*

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar a remoção simultânea de carbono e nitrogênio (RSCN) em reator anaeróbio-anóxico no tratamento de águas residuárias por meio da modelagem matemática e simulação.

Para atingir o objetivo principal desta pesquisa, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Aplicar o ADM1 para simular o comportamento dinâmico de um reator anaeróbio alimentado com lodo de esgoto doméstico em condições mesofílicas;
- Modelar e simular os processos simultâneos de fermentação, metanogênese e desnitrificação para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias domésticas;
- Modelar e simular os processos simultâneos de fermentação, metanogênese e desnitrificação para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico alimentado com substrato sintético para simular um efluente de indústria de processamento de pescado;

1.3 *Estrutura da tese*

Esta tese está dividida em capítulos de tal forma que os assuntos são apresentados com um aprofundamento gradativo no tema. Os capítulos são auto suficientes, contendo os seus próprios resumos e objetivos específicos, portanto, podem ser lidos separadamente. Em consonância com a prática de uso intensivo e difundido do idioma inglês como meio de comunicação e divulgação, usual na comunidade científica das áreas de engenharia e tecnologia, e respeitadas as normas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia (PEI-UFBA), alguns dos capítulos que apresentam os principais resultados e novas contribuições são apresentados em idioma inglês. Adicionalmente, busca-se ampliar o acesso da comunidade científica internacional ao trabalho. Além disso, também, buscando aderência com as normas de publicação científicas internacionais,

é adotada a convenção de utilização do ponto como separador decimal, ao invés do uso da vírgula.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica estruturada em três seções principais, que norteou a consecução dos objetivos propostos para a elaboração desta tese. Na primeira seção, buscou-se fornecer uma visão geral dos processos biológicos de digestão anaeróbia incluindo a fermentação, a metanogênese, a redução de nitrato e a interação simultânea desses processos em ambientes anaeróbios. Em seguida, apresenta-se a base conceitual do processo convencional de remoção de nitrogênio e uma breve revisão da literatura sobre a RSCN em reatores anaeróbio-anóxico. Na segunda, é apresentada a evolução dos modelos matemáticos de digestão anaeróbia, a descrição detalhada do modelo ADM1 incluindo a extensão do processo de desnitrificação. Na terceira, é apresentada uma revisão das metodologias e estratégias para aplicar o ADM1.

O capítulo 3 tem como objetivo mostrar os resultados da implementação e ajuste do ADM1 aos dados experimentais (fonte secundária) de um reator anaeróbio operado em escala de laboratório alimentado com lodo de esgoto sanitário. Adicionalmente, foi realizada uma simulação do efeito de choque de carga orgânica no desempenho desse reator.

O capítulo 4 mostra os resultados da modelagem matemática baseada no ADM1 para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuária doméstica. Os resultados obtidos pelo modelo são comparados com os dados experimentais visando avaliar o potencial desse modelo para a sua aplicação. O capítulo segue com a proposição de seis cenários para simular efeito do TDH e da razão DQO/NO_3^- em um reator anaeróbio-anóxico operado em regime contínuo.

O capítulo 5 mostra os resultados da modelagem matemática baseada no ADM1 para avaliar a RSCN em um reator anaeróbio-anóxico alimentado com substrato sintético para simular um efluente de indústria de processo de pescado. Foi realizada uma análise de sensibilidade para identificar os parâmetros mais importantes para o processo. Após o levantamento dos parâmetros mais significativos, o modelo foi calibrado e validado.

Este trabalho é encerrado no capítulo 6 com a apresentação dos comentários finais e a descrição das atividades futuras.

Revisão da literatura

2.1 Processos biológicos de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia em reatores estrutura um ecossistema no qual micro-organismos pertencentes aos domínios *Archaea* e *Bacteria*, trabalham interativamente para promover a oxidação e fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica. Esse processo ocorre na ausência de oxigênio, contando com dióxido de carbono (CO_2), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), ferro trivalente (Fe_3^+) ou outro íon, como aceptores finais de elétrons. Os produtos finais estão associados ao fluxo de elétrons, destacando-se o metano, gás carbônico, sulfeto de hidrogênio e nitrogênio gasoso. No tratamento de águas residuárias e resíduo sólidos, esse processo é responsável pela conversão da matéria orgânica em metano, dióxido de carbono, hidrogênio, como principais produtos gasosos, e biomassa por meio de processos metabólicos que ocorrem em etapas sequenciais (Mccarty, 2001). A Figura 2.1 mostra a sequência de processos metabólicos na digestão anaeróbia incluindo, sulfetogênese, desnitrificação, e o uso de compostos inorgânicos (sulfeto, enxofre elementar e hidrogênio) como doadores de elétrons para o processo de desnitrificação autotrófica.

2.1.1 Fermentação e metanogênese

O processo de conversão da matéria orgânica em ambientes anaeróbios ocorre por meio de processos metabólicos de fermentação e respiração. Durante a fermentação, a oxidação da matéria orgânica é realizada na ausência de um acceptor final de elétrons, enquanto que na respiração, são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos, como o NO_3^- (redução do NO_3^-) e CO_2 (formação do metano) (Chernicharo, 2007). Nesse caso, a metanogênese pode ser considerada uma forma de respiração anaeróbia, na qual o gás carbônico é o acceptor final de elétrons. Portanto, o processo de oxidação de matéria orgânica em ambientes anaeróbios pode ser simplificado em duas fases, fermentação e metanogênese.

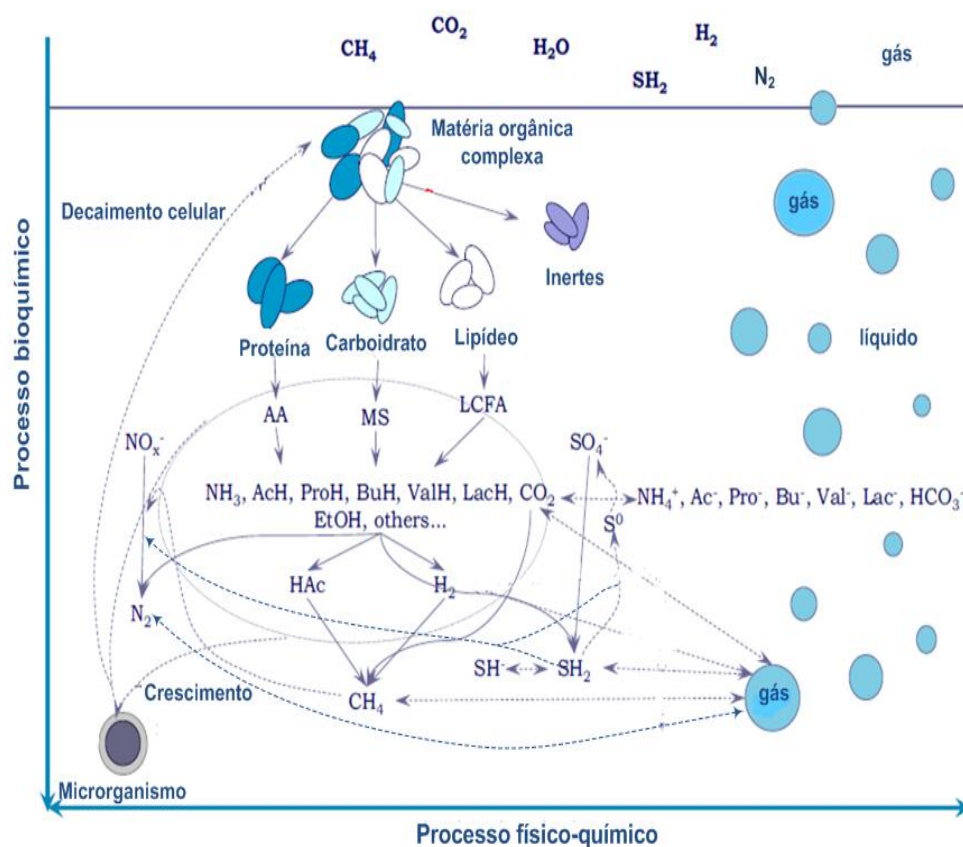


Figura 2.1: Sequência de processos metabólicos durante a digestão anaeróbia. Fonte: Adaptado de Batstone et al. (2015)

Para a ocorrência dos processos metabólicos de fermentação e metanogênese é necessária a atividade conjunta de ao menos três grupos de micro-organismos distintos: as bactérias fermentativas hidrolíticas ou acidogênicas e bactérias sintróficas acetogênicas e as *Archaeas* metanogênicas.

Na primeira etapa do processo fermentativo, denominada acidogênese, as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam exoenzimas que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica complexa (polímeros), em compostos dissolvidos menores (monômeros), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas, uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada (macromoléculas). As proteínas são degradadas em aminoácidos (AA), os carboidratos em açúcares solúveis (MS) e os lipídeos, em ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) (C_{15} e C_{17}) e glicerol (van Haandel e Lettinga, 1994). Os produtos solúveis oriundos da hidrólise são absorvidos e metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogênicas, que, por sua vez, excretam substâncias orgânicas mais simples, como ácidos orgânicos (principalmente os ácidos acético, propiônico (ProH), butírico (BuH) e valérico (ValH)), etanol (EtOH), ácido láctico (LacH) e compostos inorgânicos, tais como CO_2 , H_2 , NH_3 e H_2S , além de formar novas células dos microrganismos. Com exceção das novas células, esses produtos são importantes substratos para

os micro-organismos acetogênicos e metanogênicos. A maioria das bactérias fermentativas acidogênicas são anaeróbias estritas, existindo, também, algumas espécies que metabolizam o material orgânico pela via oxidativa. Esses micro-organismos são os que mais se beneficiam energeticamente, pois são os primeiros a atuarem na degradação do material orgânico. Dessa forma, essa etapa só será limitante do processo, se o material orgânico não for facilmente hidrolisável (Henze et al., 2008).

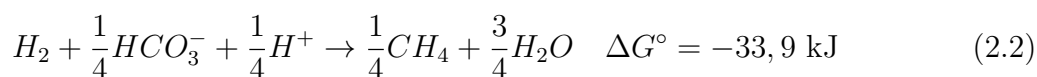
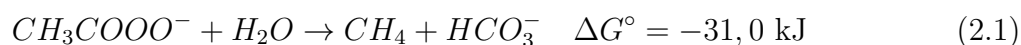
Na segunda etapa do processo fermentativo, denominada acetogênese, as bactérias sintróficas acetogênicas produzem acetato, CO_2 e H_2 , substratos que são metabolizados pelas *Archaeas* metanogênicas. Baseado no metabolismo, dois grupos distintos de bactérias acetogênicas podem ser distinguidos (Westerholm et al., 2011).

O primeiro grupo é o de bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio obrigatórias, também chamadas de acetogênicas redutoras de prótons, que produzem ácido acético, CO_2 e H_2 a partir de uma grande variedade de substratos (ácidos orgânicos). Segundo Hao et al. (2011) a acetogênese faz a ligação entre ácidos graxos com três ou mais carbonos e o acetato. As ligações carbono-carbono são quebradas pelas acetogênicas redutoras de prótons até que sejam formados os principais produtos finais, acetato e hidrogênio. No entanto, essas reações só passaram a ser exergônicas ($\Delta G^\circ < 0$), se o hidrogênio for removido e sua pressão parcial for mantida em níveis baixos, entre 10 - 400 Pa. Para que essas reações ocorram, é necessário o crescimento de bactérias redutoras de prótons, além de depender do consumo de hidrogênio por outros micro-organismos. Esse equilíbrio pode ser alcançado por meio de micro-organismos consumidores de hidrogênio que estão presentes no sistema, tais como: as *Archaeas* metanogênicas hidrogenotróficas, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e as homoacetogênicas. A maioria dos ambientes metanogênicos mantém uma concentração de H_2 abaixo de 10^{-4} atm, que é suficiente para estimular o crescimento dessas bactérias acetogênicas, evitando-se o acúmulo de ácidos (Chernicharo, 2007).

O segundo grupo de bactérias acetogênicas são as homoacetogênicas, que são estritamente anaeróbias, catalisando a formação de acetato a partir de CO_2 e H_2 . A atividade metabólica dessas bactérias independe das relações sintróficas já mencionadas, e, por isso, são mais facilmente isoladas de amostras de lodo anaeróbio. Assim como as *Archaeas* metanogênicas, essas bactérias podem também contribuir para a manutenção de um ambiente com baixa pressão de H_2 .

O acetato e o hidrogênio produzidos nas etapas anteriores do processo fermentativo são convertidos em metano e dióxido de carbono, pelas *Archaeas* metanogênicas. Esses micro-organismos são anaeróbios estritos e, geralmente, estão presentes em ambientes onde os aceptores de elétrons como O_2 , NO_3^- , Fe_3^+ e SO_4^{2-} estão ausentes ou apresentam-se

sob baixas concentrações. Como resultado de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, podem ser divididas em dois grupos principais: um que forma o metano a partir de acetato, e outro que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. As *Archaeas* metanogênicas acetoclásticas usam o acetato como fonte de carbono e energia. As *Archaeas* metanogênicas hidrogênotróficas utilizam o dióxido de carbono como fonte de energia e acceptor final de elétrons, e o hidrogênio, como fonte de energia. Ao contrário das *Archaeas* metanogênicas acetoclásticas, praticamente todas as espécies conhecidas de *Archaeas* metanogênicas são capazes de produzir metano, a partir do hidrogênio e dióxido de carbono, resultando em uma maior liberação de energia. No entanto, embora poucas espécies sejam capazes de formar o metano a partir do acetato, as *Archaeas* metanogênicas acetoclástica são responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda produção de metano em ambientes anaeróbios (Chernicharo, 2007). As Equações 2.1 e 2.2, mostram a comparação energética entre as *Archaeas* metanogênicas acetoclásticas e as *Archaeas* metanogênicas hidrogenotrófica.



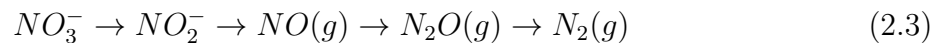
Além dos processos fermentativo e metanogênico que levam a produção do biogás, podem se desenvolver outros processos biológicos em ambientes anaeróbios. Na presença de oxidantes alternativos (acceptores de elétrons), como nitrato e sulfato, muitos compostos intermediários formados por meio da fermentação anaeróbia, passam a ser utilizados pelas bactérias redutoras de nitrato e sulfato, respectivamente, provocando alterações das rotas metabólicas no ambiente anaeróbio. O nitrato pode ser usado como agente oxidante, sendo reduzido a nitrogênio molecular (N₂) ou a íon amônio (NH₄⁺) e o sulfato pode ser reduzido para sulfeto de hidrogênio (Batstone e Jensen, 2011).

2.1.2 Redução de nitrato

A redução do nitrato por meio de processos biológicos pode ser realizada de duas formas: assimilativa e desassimilativa. Na redução assimilativa do nitrato, a catálise é feita pela enzima redutase nitrato, convertendo nitrato a amônia, seguindo a rota metabólica inversa da nitrificação, sendo a amônia resultante usada na síntese de novas estruturas celulares. Na redução desassimilativa, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso na presença de doadores de elétrons, que podem ser de origem orgânica ou inorgânica, caracterizando

a desnitrificação heterotrófica e autotrófica, respectivamente (desnitrificação) (Madigan et al., 2004). O processo mais largamente empregada no tratamento de águas residuárias é a desnitrificação heterotrófica.

No processo de desnitrificação heterotrófica, os micro-organismos utilizam uma fonte de carbono orgânico como doador de elétrons, sendo de fonte endógena (proveniente da própria água residuária ou do lodo) ou exógena (adicionada externamente). A sequência do processo de desnitrificação pode ser visualizada na Equação 2.3.



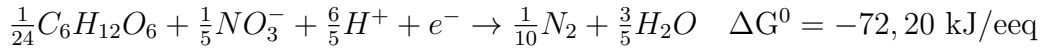
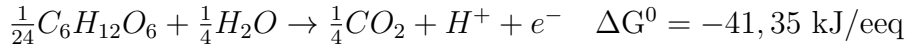
A redução de cada óxido de nitrogênio é catalisada por uma enzima específica: nitrato redutase, nitrito redutase, óxido nítrico redutase e óxido nitroso redutase, respectivamente. Além do nitrato, os óxidos de nitrogênio intermediários servem também como aceptores de elétrons na respiração, acompanhada da oxidação de compostos orgânicos como doadores de elétrons para geração de energia e nova matéria celular (Philips et al., 2002).

A literatura reporta uma vasta quantidade de micro-organismos que são capazes de realizar a desnitrificação, sendo a maioria bactérias. Algumas *Archaeas* também são capazes de realizar esse processo, assim como alguns fungos filamentosos. Com poucas exceções, os micro-organismos desnitrificantes também são capazes de respirar utilizando o oxigênio como acceptor final de elétrons. Somente na ausência de oxigênio no meio, é que esses micro-organismos utilizam nitrato e nitrito como acceptor final de elétrons. Dentre os gêneros de bactérias envolvidas, podem ser citadas as *Archromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Proteus* e *Pseudomonas* (Shapleigh, 2006).

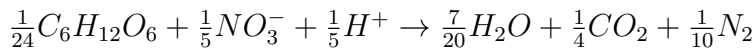
Nos ambientes anaeróbios, nos quais o nitrato está presente, uma gama de substratos podem ser utilizados pelos micro-organismos desnitrificantes como fonte de energia para crescimento, incluindo glicose, aminoácidos Marazioti et al. (2003), ácidos graxos voláteis (AGV) Elefsiniotis e Wareham (2004) e hidrogênio Scheid et al. (2003). Alguns estudos na literatura reportam que, dentre os AGV, o propionato tem sido a mais preferida fonte de carbono das bactérias desnitrificantes (Aboutboul et al., 1995; Elefsiniotis e Wareham, 2004). Além disso, tem sido mostrado que para uma mistura de cultura fermentativa/metanogênica, a presença de nitrato, nitrito e óxido nítrico pode resultar em uma diminuição da pressão parcial H_2 para um nível que não permite a ocorrência da metanogênese (Kluber e Conrad, 1998a; Scheid et al., 2003). A Figura 2.2 mostra um esquema da inter-relação dos processos de digestão anaeróbia com o ciclo de nitrogênio. As equações estequiométricas das reações de alguns substratos considerados neste estudo

foram determinadas baseadas nos princípios bioenergéticos (Mccarty, 2001), a saber:

- Desnitrificação com glicose

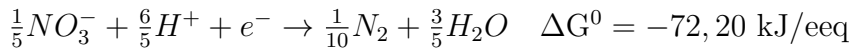
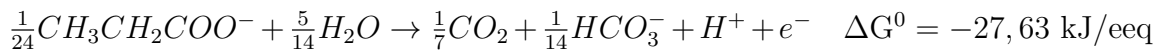


Reação global:

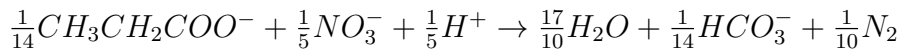


$$\Delta G^0 = -113,3 \text{ kJ/eeq}$$

- Desnitrificação com propionato

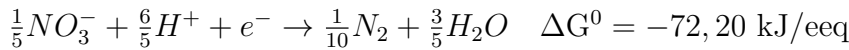
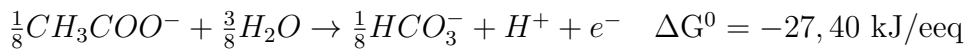


Reação global:

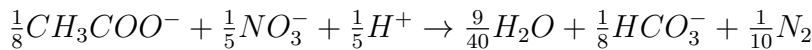


$$\Delta G^0 = -99,83 \text{ kJ/eeq}$$

- Desnitrificação com acetato

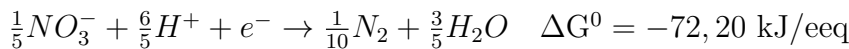


Reação global:

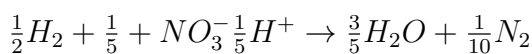


$$\Delta G^0 = -99,60 \text{ kJ/eeq}$$

- Desnitrificação com H₂



Reação global:



$$\Delta G^0 = -112,07 \text{ kJ/eeq}$$

A utilização desses compostos orgânicos pode gerar uma competição entre as bactérias fermentativas, *Archaeas* metanogênicas e desnitrificantes. No entanto, alguns pesquisadores apontam que a inibição por N-óxido é a principal causa para supressão da metanogênese

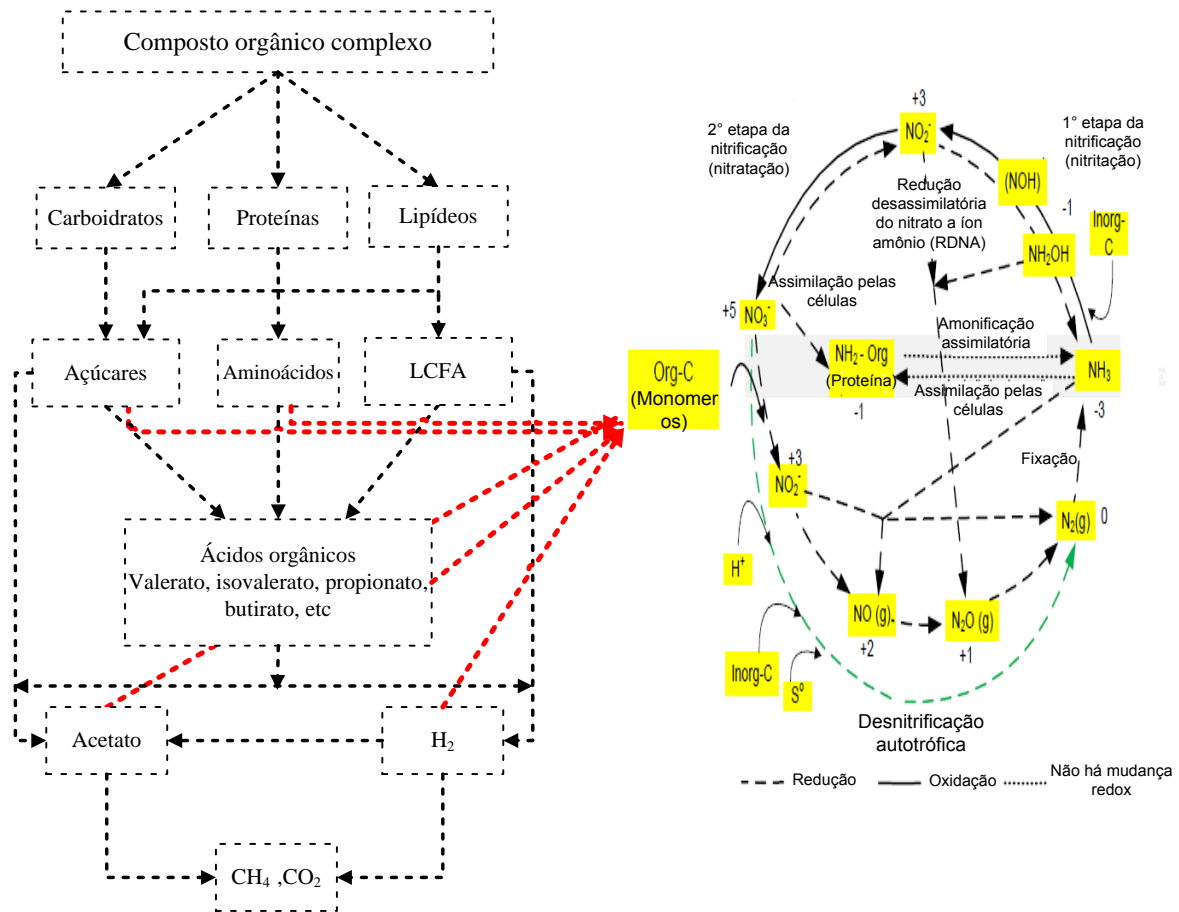


Figura 2.2: Inter-relação da digestão anaeróbia com o ciclo do nitrogênio

(Roy e Conrad, 1999; Tugtas e Pavlostathis, 2007a). Segundo Kluber e Conrad (1998a), o efeito inibidor de óxidos de nitrogênio sobre a metanogênese foi relatada da seguinte forma: $\text{NO} > \text{NO}_2^- > \text{N}_2\text{O} > \text{NO}_3^-$. Além de NO ter o maior efeito inibidor, é também irreversível. Por outro lado, a inibição causada pelo N_2O foi parcialmente reversível (Kluber e Conrad, 1998a).

Segundo Zumft (1997), a redução do nitrito é a etapa mais lenta do processo de desnitrificação, logo as taxas de redução de nitrato, óxido nítrico e óxido nítrico são mais elevadas. Como resultado, a acumulação de nitrito é frequentemente observada em sistemas desnitrificantes. Os valores da constante de meia velocidade para N-óxidos ($K_{S,nox}$) variam dependendo do tipo de micro-organismo e, geralmente, estão em uma faixa de 3×10^{-8} a 4×10^{-3} kg N/m³, embora, um valor elevado como 0,018 kg N/m³ tenha sido reportado (Zumft, 1997; Kluber e Conrad, 1998a).

A competição entre os micro-organismos desnitrificantes, fermentativos e metanogênicos pelo substrato depende dos valores da taxa de utilização do substrato e dos valores da constante cinética de meia saturação de cada micro-organismo ($K_{S,subs}$). A taxa de utilização de glicose e aminoácidos pelos micro-organismos desnitrificantes é dez vezes menor do que

a taxa de utilização desses substratos pelas bactérias fermentativas. Embora os valores da constante cinética $K_{S,subs}$ para desnitrificantes sejam menores, esses micro-organismos não são capazes de competir com as bactérias fermentativas por substratos como, glicose ou aminoácidos, devido a maior taxa de utilização desses substratos pelas bactérias fermentativas. No entanto, os micro-organismos desnitrificantes podem competir com as *Archaeas* metanogênicas por acetato.

2.2 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio

Nos sistemas convencionais, a remoção biológica de nitrogênio amoniacal ($N-NH_3^+$ e/ou $N-NH_4^+$) de águas residuárias ocorre em duas etapas, envolvendo a nitrificação autotrófica seguida da desnitrificação heterotrófica. A nitrificação autotrófica ocorre estritamente sob condições aeróbias, sendo o nitrogênio amoniacal oxidado a nitrito e sequencialmente a nitrato. Subsequentemente, na desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrogênio molecular (N_2) em um processo heterotrófico, sob condições anóxicas. Essas séries de reações de oxidação e redução fazem parte do ciclo do nitrogênio (Figura 2.3). As reações que ocorrem na Figura 2.3 estão resumidas na Tabela 2.1.

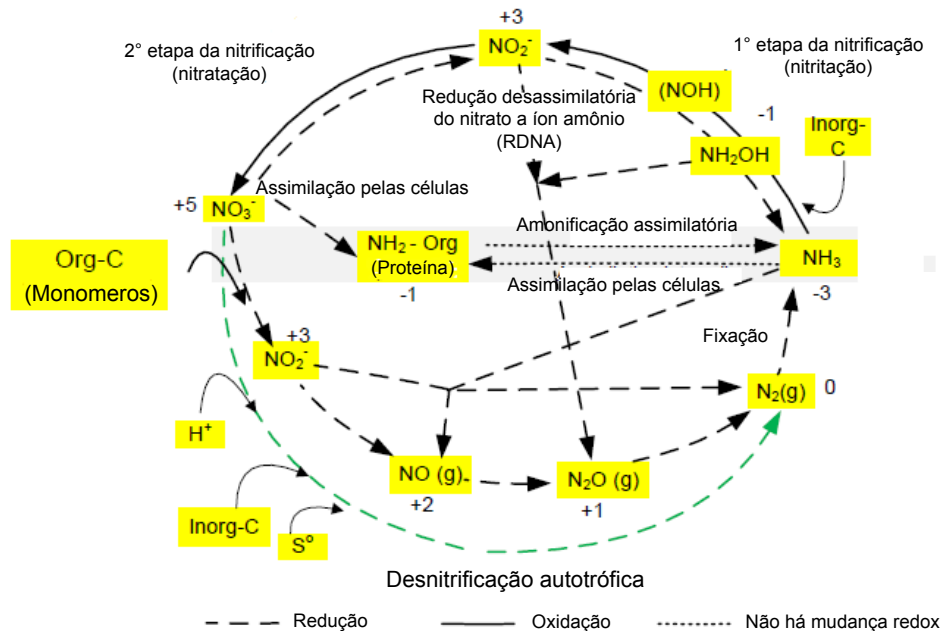


Figura 2.3: Ciclo biológico do nitrogênio. Adaptado de Metcalf e Eddy (2007) e Henze et al. (2008).

O processo de nitrificação é realizado em duas etapas, envolvendo dois grupos de micro-organismos autotróficos: aqueles que oxidam íon amônio e/ou amônia a nitrito (nitritação), predominantemente *Nitrosomonas sp.* e *Nitrospira sp.* e os que oxidam nitrito a nitrato

Tabela 2.1 - Reações do nitrogênio

No	Reação	ΔG° (kJ/mol)	Referência
Nitrificação (Nitrificação e Nitratação)			
1	$NH_4^+ + 1,5O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$	-277,68	Chen et al. (2009)
2	$NO_2^- + 0,5O_2 \rightarrow NO_3^-$	-74,14	Chen et al. (2009)
3	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$ (I)	-349	Bernet et al. (1996)
4	$NH_4^+ + 2HCO_3^- + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$ (II)	-349	Bernet et al. (1996)
5	$NH_4^+ + 1,381O_2 + 1,981HCO_3^- \rightarrow 0,981NO_2^- + 1,89H_2CO_3 + 1,0363H_2O + 0,0181C_5H_7NO_2$ (III)		Bernet et al. (1996)
6	$NO_2^- + 0,0025NH_4^+ + 0,01H_2CO_3 + 0,487O_2 \rightarrow NO_3^- + 0,075H_2O + 0,025C_5H_7NO_2$ (IV)		Bernet et al. (1996)
7	$NH_4^+ + 1,863O_2 + 0,098CO_2 \rightarrow 0,098NO_3^- + 1,98H^+ + 0,0941H_2O + 0,0196C_5H_7NO_2$ (V)	-349	Bernet et al. (1996)
Desnitrificação (Heterotrófica)			
8	$5H_2 + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 6H_2O + N_2(g)$	-224	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
9	$NO_2^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O + 0,5N_2(g)$	277	Gao et al. (2010)
10	$5CH_3COO^- + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 9H_2O + 5CO_2 + 5HCO_3^- + 4N_2(g)$	-797	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
11	$5CH_3CH_2COO^- + 14NO_3^- + 14H^+ \rightarrow 17H_2O + 10CO_2 + 5HCO_3^- + 7N_2(g)$	-1398	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
12	$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ \rightarrow 42H_2O + 30CO_2 + N_2(g)$	-2657	Lengeler e Schlege (1999)
13	$C_6H_{12}O_6 + 8NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 10H_2O + 6CO_2 + 4N_2(g)$	-3144	Lengeler e Schlege (1999)
14	$5CH_3OH + 6NO_3^- \rightarrow 3N_2 + 5CO_2 + 6OH^- + 7H_2O$		Lengeler e Schlege (1999)
15	$C_{10}H_{19}O_3 + 10NO_3^- \rightarrow 5N_2 + 10CO_2 + 3H_2O + NH_3 + 10OH^-$		Bernet et al. (1996)
Desnitrificação (Autotrófica)			
16	$8NO_3^- + 5MeS + H_2O \rightarrow 2H^+ + 4N_2(g) + 5SO_4^{2-} + Me(OH)_2$	-560,3	Cardoso et al. (2006)
17	$NO_3^- + H^+ + 2,5H_2 \rightarrow 0,5N_2(g) + 3H_2O$		Banihani et al. (2009)
18	$3NO_3^- + 5NH_4^+ \rightarrow 4N_2(g) + 9H_2O + 2H^+$	-297	Banihani et al. (2009)
RDNA (Heterotrófica)			
19	$4H_2 + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 6H_2O + 2NH_4^+$	-150	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
20	$CH_3COO^- + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow CO_2 + HCO_3^- + NH_4^+$	-500	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
21	$8CH_3CH_2COO^- + 14NO_3^- + 28H^+ \rightarrow 2H_2O + 16CO_2 + 8HCO_3^- + 14NH_4^+$	-878	Tugtas e Pavlostathis (2007a)
22	$C_6H_{12}O_6 + 3NO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3NH_4^+ + 3H_2O + 6CO_2$	-1767	Lengeler e Schlege (1999)
23	$C_6H_{12}O_6 + 12NO_3^- \rightarrow 12NO_2^- + 6H_2O + 6CO_2$	-1767	Lengeler e Schlege (1999)
24	$C_6H_{12}O_6 + 4NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 4NH_4^+ + 2H_2O + 6CO_2$	-1713	Lengeler e Schlege (1999)
Desamonificação			
25	$NH_2OH + NO_2^- \rightarrow N_2O(g)$		
Fixação do nitrogênio			
26	$N_2 + 8H^+ + 8e^- + 16ATP \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16ADP + 16P_i$		Henze et al. (2008)
Oxidação anóxica do íon amônio			
27	$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow NO(g)$		Henze et al. (2008)
Oxidação anaeróbia do íon amônio (ANAMMOX)			
28	$1,3NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow 1,02N_2(g) + 0,26NO_3^- + 2H_2O$	-357	Henze et al. (2008)

(nitratação), predominantemente *Nitrobacter sp.* e *Nitrospira sp.* (Metcalf e Eddy, 2007). Durante esse processo, os micro-organismos utilizam nitrogênio amoniacal ou nitrito como fonte de energia e dióxido de carbono ou carbonato como fonte de carbono inorgânica, enquanto o oxigênio molecular é o aceptor de elétrons. As equações estequiométricas referentes às duas etapas do processo de oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato podem ser descritas segundo as Equações 1 e 2 na Tabela 2.1.

O coeficiente de síntese celular dos micro-organismos nitrificantes é baixo, pois a fixação do CO_2 consome cerca de 80% da energia gerada pelas bactérias que oxidam amônia, e para cada átomo de carbono fixado, as bactérias nitrificantes precisam oxidar 35 moléculas de NH_3 ou 100 moléculas de nitrito, portanto o coeficiente de síntese celular dos micro-organismos nitrificantes é baixo. Além disso, a taxa de crescimento é lenta comparada aos micro-organismos heterotróficos (Philips et al., 2002). Considerando-se as Equações de 1 a 7 da Tabela 2.1 e a Figura 2.4, que mostra a variação do número de oxidação do nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação, pode-se estimar o consumo de oxigênio para o processo de nitrificação.

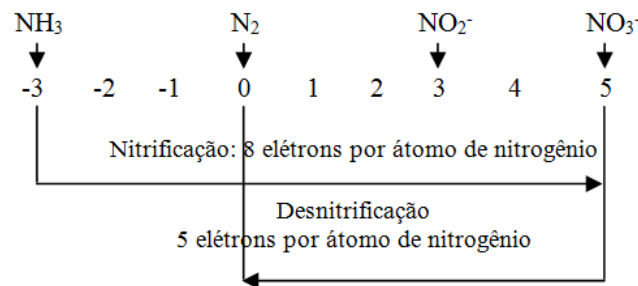


Figura 2.4: Variação do número de oxidação do nitrogênio. Adaptado de Van Haandel (1999).

Assim, o consumo de O_2 para nitrificação de 1 mol de $\text{N-NH}_3 = 64/14 = 4,57 \text{ mgO}_2.\text{mg N}^{-1}$. Deve-se considerar o fato que o processo de nitrificação produz efeito sobre a alcalinidade da água residuária, estequiometricamente, nota-se que há produção de 2 moles de H^+ por mol de nitrato formado. Levando em conta que a produção de 1 mol de H^+ é equivalente ao consumo de 1 mol de alcalinidade ou 50 gCaCO_3 para nitrificação, a variação da alcalinidade (V_A) é dado por:

$$V_A = \frac{-100}{14} = -7,14 \text{ mgCaCO}_3.\text{mgN}^{-1} \quad (2.4)$$

A segunda etapa do processo de remoção biológica de nitrogênio envolve a desnitrificação heterotrófica. A Figura 2.4 mostra que no processo de desnitrificação heterotrófica, há uma transferência de 5 elétrons por átomo de nitrogênio na redução do oxidante do nitrato para nitrogênio molecular, ou seja, dos oito elétrons liberados durante a oxidação do

N-NH_3 a NO_3^- , cinco são recuperados na redução. Assim, observa-se que uma fração igual a $5/8$ do oxigênio necessário para nitrificação pode ser recuperada durante a desnitrificação. Ou seja:

$$O_r = \frac{5}{8} \times 4,57 = 2,86 \text{ mgO}_2.\text{mgN}^{-1} \quad (2.5)$$

onde O_r é a quantidade de oxigênio recuperado durante a desnitrificação. Desta maneira, o consumo líquido de oxigênio (C_{LO}) para remoção de nitrogênio de uma água residuária, utilizando o processo biológico de nitrificação/desnitrificação, é dado por:

$$C_{LO} = 4,57 - 2,86 = 1,71 \text{ mgO}_2.\text{mgN}^{-1} \quad (2.6)$$

Esse fato traz importantes repercussões para o dimensionamento de um sistema de tratamento de águas residuárias sob o ponto de vista econômico. Estima-se que o consumo de oxigênio para nitrificação seja em torno de 33 por cento do consumo total. Observando as relações anteriores, constata-se que um sistema projetado para nitrificação e desnitrificação consumiria $5/8 \times 33\% \cong 20$ por cento a menos que um sistema somente com nitrificação. Como o consumo de oxigênio é o fator principal dos custos operacionais em estações de tratamento, a redução obtida é bastante significativa (Van Haandel, 1999; Metcalf e Eddy, 2007).

As reações de desnitrificação, independente da fonte de carbono, apontam a recuperação de 1 mol de alcalinidade por mol de nitrato reduzido. Conclui-se que o processo de nitrificação/desnitrificação apresenta um consumo de alcalinidade de $3,57 \text{ mgCaCO}_3.\text{mgN}^{-1}$; diferente de sistemas apenas nitrificantes, nos quais o consumo de alcalinidade é de $7,14 \text{ mgCaCO}_3.\text{mgN}^{-1}$. Esse desempenho também implica em conseqüências econômicas, uma vez que reduz a necessidade de adição de alcalinizante, com a finalidade de manter o pH do sistema na faixa ótima para o desenvolvimento dos micro-organismos (Van Haandel, 1999).

Um processo diferente da desnitrificação pode ocorrer em sistemas de remoção de nitrogênio, sendo o mesmo conhecido como redução desassimilatória do nitrato a íon amônio (RDNA). A RDNA é um processo que ocorre em duas etapas: a primeira envolve a redução do nitrato a nitrito e é denominada respiração do nitrato. Esse passo inicial é acoplado à produção de energia na maioria dos micro-organismos e, apesar de necessário, não é um passo limitante. O passo seguinte é a redução do nitrito a amônia, que é a etapa crítica da reação global. Assume-se que a RDNA é favorecida em ambientes nos quais a presença do acceptor de elétrons é limitada em relação ao doador de elétrons, ou seja, concentrações

baixas de nitrito ou nitrato. O processo de RDNA é realizado por bactérias fermentativas, por exemplo: *Aeromonas sp*, *Vibrio sp*, *Clostridium sp* (Metcalf e Eddy, 2007). A Tabela 2.1 mostra as Equações 19 a 24 que caracterizam a reação ocorrida durante o processo.

2.3 Remoção simultânea de carbono e nitrogênio em sistema integrado anaeróbio-anóxico

Embora o método mais aplicado para remoção de nitrogênio de águas residuárias seja os processos de nitrificação seguido da desnitrificação, existem algumas limitações econômicas para sistemas que o adotam, principalmente, com relação ao alto consumo de oxigênio, ao requerimento de doadores de elétrons exógenos e à geração de lodo. Para contornar essas limitações, uma alternativa é a remoção simultânea de carbono e nitrogênio (RSCN) em um sistema integrado anaeróbio-anóxico. Nesse caso, o efluente aeróbio nitrificado é recirculado para o sistema integrado anaeróbio-anóxico, onde ocorrem os processos simultâneos de desnitrificação e digestão anaeróbia. As principais vantagens são: a redução dos custos com tratamento devido a menor produção de lodo, menor consumo de energia e possibilidade de redução dos efeitos do gás sulfídrico, responsável por corrosão das estruturas físicas dos reatores anaeróbios, emissão de odores, etc. As Figuras 2.5a e b mostram os métodos de tratamento biológico convencional (sistema A²O) e o alternativo (RSCN) aplicado para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de águas residuárias.

Diversas pesquisas investigaram a RSCN em reatores anaeróbios tratando águas residuárias concentradas (Hendriksen e Ahring, 1996; Bernet et al., 2001; Lee et al., 2004; Baloch et al., 2006; Ruiz et al., 2006; Huang et al., 2007; Chen et al., 2009; Huiliñir et al., 2012; Xie et al., 2012) .

Hendriksen e Ahring (1996) investigaram o potencial da RSCN em um reator UASB tratando água residuária sintética. O reator foi inicialmente inoculado com lodo granular metanogênico e foi gradualmente adaptado ao nitrato por meio do aumento das concentrações de nitrato afluente. Durante uma carga de 336 mg NO₃⁻/ L.dia e 6600 mg NO₃⁻/ L.dia, cerca de 99% da matéria orgânica e do nitrogênio foram removidos. Os autores, citam, ainda, que no experimento realizado em batelada, cerca de 90% do nitrato foi reduzido a nitrogênio gasoso indicando que ocorreu a desnitrificação completa.

Bernet et al. (2001) estudaram a RSCN em um reator anaeróbio seguido de um reator aeróbio, operado em bateladas sequenciais tratando águas residuárias de suinocultura. Nesse estudo, o efluente nitrificado foi recirculado para o reator anaeróbio para ocorrência do processo de remoção simultânea de carbono e nitrogênio. Três razões de recirculação

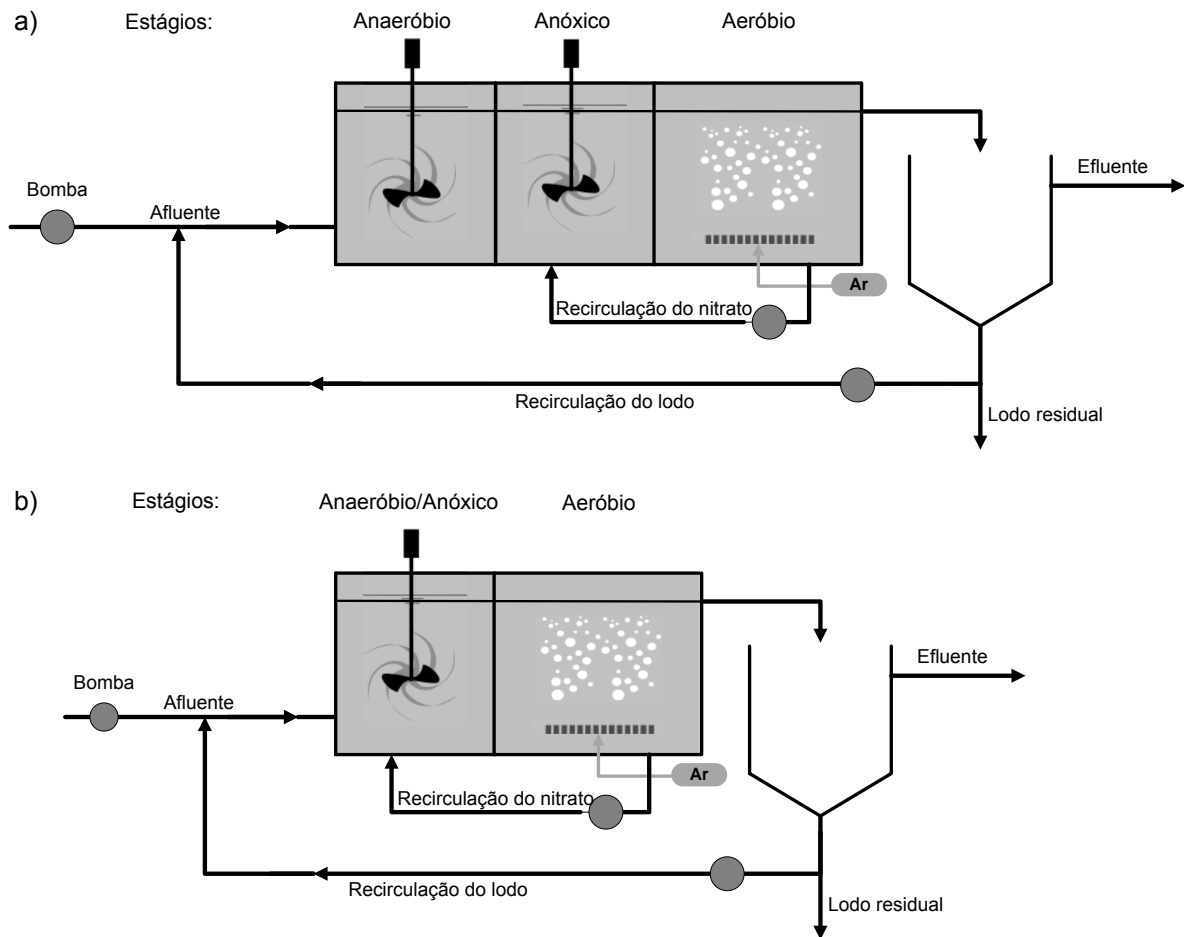


Figura 2.5: Diagrama esquemático: (a) método convencional (sistema A²O); e (b) método alternativo (RSCN)

foram investigadas, 100%, 200% e 300%, respectivamente. As eficiências de remoção de carbono e nitrogênio no sistema anaeróbio-anóxico foram 81 - 91% e 85 - 91%, respectivamente. Os autores observaram que quanto maior a razão de recirculação menor foi a concentração de N-óxidos no efluente final.

Lee et al. (2004) avaliaram o desempenho de um reator UASB para RSCN alimentado com água residuária sintética à base de acetato. A concentração de matéria orgânica e nitrato no reator foi de 3.300 mg DQO/L e 600 mg NO₃⁻/L. O sistema demonstrou eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de 99 e 95%, respectivamente. Além disso, os pesquisadores observaram que a taxa específica de desnitrificação aumentou com a redução da razão DQO/NO₃⁻.

Baloch et al. (2006) investigaram a RSCN em um reator anaeróbio de leito granular seguido de um reator aeróbio tratando águas residuárias de cervejaria. O reator anaeróbio foi operado sob carga orgânica volumétrica de 3,57 kg DQO/m³.dia e carga de nitrogênio amoniacal igual a 0,13 kg NH₄-N/m³.dia no reator aeróbio. O processo de RSCN ocorreu com razões de recirculação variando entre 100 a 200% com carga de nitrato e nitrito

variando entre 0,04 a 0,05 kg NO_x-N/m³.dia. Os autores observaram para todas as razões de recirculação, a eficiência de remoção de carbono foi de 97% no reator anaeróbio e 99% nos dois reatores. Ocorreu a produção de metano, com sua composição variando de 25 a 50%, evidenciando que ambos os processos simultâneos de metanogênese e desnitrificação ocorreram no reator anaeróbio.

Ruiz et al. (2006), avaliaram o efeito da razão DQO/NO₃⁻ na RSCN em 5 reatores UASB operados em paralelo. Os reatores foram inoculados com lodo granular, proveniente de um reator UASB em escala piloto tratando águas residuárias de cervejaria. A carga orgânica volumétrica aplicada foi 7,5 kg DQO/m³.dia. Os autores observaram que a razão DQO/NO₃⁻ tem uma forte influência na via metabólica para utilização de nitrato e matéria orgânica. Baixos valores dessa relação geraram altas atividade desnitrificantes, e altos valores, elevada atividades metanogênica. A estrutura granular não pode ser mantida em reatores desnitrificantes com razões abaixo de DQO/NO₃⁻ de 5. Sendo assim, o desenvolvimento do lodo com baixa velocidade de sedimentação, dificultou a operação dos reatores. Por outro lado, durante a operação com uma razão DQO/NO₃⁻ maior que 10 as propriedades dos grânulos mantiveram-se estável, com boa capacidade de sedimentação.

Huang et al. (2007) estudaram o efeito da razão de recirculação na RSCN em um sistema anaeróbio-aeróbio (reator UASB seguido de lodo ativado) tratando águas residuárias de cervejaria. O sistema foi continuamente alimentado com DQO variando de 1.600 a 2.700 mg/L, nitrogênio total variando de 320 a 416 mg N/L e razões de recirculação iguais a 100, 200 e 300%, respectivamente. Esse sistema mostrou-se bastante eficiente, com remoção de carbono variando de 96 a 97 %, e nitrogênio total variando de 54 a 77%, respectivamente. Os pesquisadores observaram que uma maior razão de recirculação resultou em uma alta atividade de bactérias desnitrificantes, e, portanto, uma maior eficiência de remoção de nitrogênio total.

Chen et al. (2009) estudaram efeito da razão de recirculação na RSCN em dois reatores com biomassa imobilizada conectados em série, um reator anaeróbio seguido de um reator aeróbio, com recirculação interna, tratando águas residuárias da indústria têxtil (azo-compostos). Os resultados indicaram que a razão de recirculação tem pouco impacto no desempenho global na remoção de carbono e na atividade de bactérias desnitrificantes no reator anaeróbio. Para qualquer uma das razões estudadas, a eficiência de remoção de carbono esteve entre 96 - 98%, com concentrações efluentes de DQO abaixo de 200 mg O₂/L. No entanto, a taxa de nitrificação e remoção de nitrogênio total foram fortemente impactada pela razão de recirculação. A taxa de nitrificação atingiu um valor máximo igual a 0,48 kg N/m³.dia para uma razão de recirculação igual a 1, enquanto que a com-

pleta nitrificação foi obtida com uma razão de recirculação igual a 2. Os autores também observaram um aumento na eficiência de remoção de nitrogênio total e uma redução da produção de lodo no sistema com um aumento da razão de recirculação.

Huiliñir et al. (2012) avaliaram o efeito da razão DQO/NO_3^- e da carga orgânica sobre a RSCN usando águas residuárias do processamento de pescado. O estudo foi realizado em um reator operado em bateladas com biomassa em suspensão e em um reator contínuo de fluxo tubular alimentado com uma mistura de substrato sintético e efluente de uma estação de tratamento de águas residuárias de processamento de pescado. Os resultados dos experimentos em bateladas e contínuo mostraram que a desnitrificação foi maior que 95% para todas as razões DQO/NO_3^- estudadas sem efeitos na transformação de nitrato e produção de amônia. Um aumento da concentração de nitrato, resultou em acréscimo do consumo de matéria orgânica e consequentemente da taxa de hidrólise. A eficiência de remoção de matéria orgânica variou entre 88 e 40% no processo contínuo. Os autores observaram que para o processo contínuo o aumento da carga reduz a remoção da matéria orgânica.

Xie et al. (2012) realizaram um estudo para avaliar o efeito da fonte de carbono e da relação DQO/NO_3^- na RSCN em um reator anaeróbio tratando águas residuárias de vinícola. Os resultados experimentais mostraram que para razões DQO/NO_3^- entre 3 e 55, a desnitrificação foi a principal via de redução de nitrato. O melhor resultado, em termos, de eficiência de remoção simultânea de carbono e nitrogênio, foi obtido para relação DQO/NO_3^- de 7. Os autores observaram o acúmulo de intermediários da desnitrificação com razão DQO/NO_3^- abaixo de 7 para ambas as fontes de carbono utilizadas, resultando na inibição da atividade metanogênica. Esse acúmulo foi consequência da pouca disponibilidade de matéria orgânica para realização do processo de desnitrificação. A principal rota de consumo de matéria orgânica para razão DQO/NO_3^- acima de 7 foi a metanogênese para os dois substratos utilizados. Segundo os autores, propionato e butirato foram os principais AGVs utilizados pelas bactérias desnitrificantes.

A principal vantagem da RSCN em reatores anaeróbios tratando águas residuárias concentradas em relação a águas residuárias diluídas, é a maior disponibilidade de matéria orgânica para realização dos processos simultâneos de digestão anaeróbia e desnitrificação. Entretanto, alguns estudos já foram realizados buscando a RSCN em reatores anaeróbios tratando águas residuárias diluídas (Tai et al., 2006; Banihani et al., 2009; Kassab, 2009).

Tai et al. (2006) investigou o efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da razão de recirculação na RSCN em um reator UASB seguido de um reator aeróbio tratando água residuária sintética com características semelhantes ao esgoto doméstico. A eficiência de

remoção de matéria orgânica no reator UASB aumentou de 87 para 92%, quando a razão de recirculação aumentou de 1 para 4, para valor de TDH de 44 horas. A eficiência de remoção de nitrogênio do sistema integrado aumentou de 49 a 86%, quando a razão de recirculação aumentou de 1 para 4, para todos os TDH testados. Os autores observaram elevada presença de nitrogênio no biogás com o aumento da razão de recirculação, enquanto, que o conteúdo de metano no biogás apresentou uma tendência inversa, independentemente do TDH. Os autores concluíram que a RSCN pode ocorrer no reator anaeróbico manipulando o TDH e a razão de recirculação.

Banihani et al. (2009) estudaram a toxicidade de nitrato e nitrito nas *Archaeas* metanogênicas a partir de um inóculo de lodo granular, oriundo de um reator UASB operado em escala real, tratando águas residuárias domésticas e um lodo oriundo de um digestor anaeróbico de uma estação de tratamento de águas residuárias domésticas. O ensaio de toxicidade foi conduzido em dois experimentos com diferentes doadores de elétrons: acetato (2.000 mg O_2/L) e hidrogênio (1.500 mg O_2/L). O lodo do UASB e o lodo do digestor foram adicionados em frascos de vidro de 160 mL com concentrações de 1.500 mg SSV/L e 12.100 mg SSV/L, respectivamente. Os resultados obtidos na pesquisa indicaram que o tipo de substrato teve um forte impacto na taxa de utilização de nitrato. A taxa de utilização de hidrogênio pelas desnitrificantes foi mais lenta comparada com a taxa de utilização de acetato pelas desnitrificantes. Conseqüentemente, houve um maior acúmulo de intermediários da desnitrificação e maior inibição da atividade metanogênica. A produção final de metano foi inversamente proporcional à quantidade de nitrato e nitrito adicionados, indicando que esses foram os aceptores de elétrons preferenciais comparando com a metanogênese.

Kassab (2009) estudou a RSCN em um reator UASB operado com lodo floculento, simulando um reator recebendo recirculação de um efluente nitrificado. O reator UASB foi operado em escala de laboratório tratando águas residuárias diluídas simulando esgoto doméstico. A razão DQO/ NO_3^- utilizada foi de 23, resultando em uma eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de 92 e 97%, respectivamente. A desnitrificação foi a principal via de redução de nitrato. No entanto, 12% de nitrato aplicado, foi reduzido via redução desassimilatória de nitrato a amônia. A integração dos processos de digestão anaeróbia e desnitrificação no reator UASB, resultou no consumo de 18% da DQO para o processo de desnitrificação enquanto que o restante da DQO foi convertido a metano. Na segunda parte da pesquisa, o autor avaliou o desempenho da RSCN em reatores anaeróbico de leito granular expandido (EGSB) para o tratamento de esgoto doméstico. O reator EGSB simulou o segundo estágio anaeróbico recebendo parte do eflu-

ente nitrificado do estágio aeróbio, a partir de um sistema de tratamento consistindo de dois estágios anaeróbios seguido de um estágio aeróbio. Dois reatores EGSB em escala de laboratório foram utilizados. O primeiro foi operado sob condições anaeróbia/anóxica e o segundo foi operado como um reator controle sob condições estritamente anaeróbias. O reator com os processos integrados foi operado com uma razão DQO/ NO_3^- de 20. No reator integrado, cerca de 67% da DQO foi utilizada para o processo da metanogênese. Os autores atribuíram que a baixa utilização de DQO pelas metanogênese foi atribuído a perda de biomassa no reator.

2.4 Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)

A modelagem do processo de digestão anaeróbia começou motivada pela demanda da operação eficiente de sistemas anaeróbios no início década de 1970. Os modelos matemáticos desenvolvidos inicialmente eram muito simples, devido ao conhecimento limitado do processo (Andrews, 1969, 1971; Graef e Andrews, 1974). Com o avanço no conhecimento computacional e do processo, foram desenvolvidos modelos mais complexos, tais como os apresentados por Angelidaki et al. (1999); Tartakovsky et al. (2008); Bernard et al. (2001); Siegrist et al. (2002). Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991); Lyberatos e Skiadas (1999); Gavala et al. (2003) são alguns autores que realizaram trabalhos de revisão reportando a evolução de modelos de digestão anaeróbia.

Os primeiros modelos foram baseados na metanogênese, considerada por alguns pesquisadores como a etapa limitante do processo Andrews (1969, 1971) e Graef e Andrews (1974). Outros modelos consideraram a conversão de ácidos graxos em biogás ou a hidrólise de sólidos em suspensão como etapa limitante (Eastman e Ferguson, 1981). Esses primeiros modelos baseados em etapas limitantes eram simples e fáceis de aplicar, mas, não foram capazes de descrever bem o processo, especialmente, sob condições de regime transiente.

A segunda geração de modelos considerou a concentração de ácidos orgânicos como principal parâmetro, propondo cinco grupos de micro-organismos: um acidogênico (a partir da glicose), dois acetogênicos (a partir do propionato e butirato) e dois metanogênicos (a partir do acetato e do hidrogênio). Mosey (1983) incluiu duas formas de inibição biológica: pelo pH (sofrida por todos os grupos de bactérias quando o $\text{pH} < 6$) e pela pressão parcial de hidrogênio. O modelo predizia a instabilidade do processo anaeróbio quando ocorria sobrecarga orgânica acarretando no acúmulo de ácidos graxos voláteis. A consequente queda no valor do pH inibe as *Archaeas* metanogênicas hidrogenotróficas e aumenta a pressão parcial do gás carbônico e do gás hidrogênio, provocando o acúmulo de propionato

e butirato. Além disso, a maior contribuição do seu modelo foi colocar, pela primeira vez, a importância da pressão parcial de hidrogênio no meio como elemento regulador da digestão anaeróbia.

Com base na abordagem proposta por Mosey (1983), foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos incluindo os de Costello et al. (1991); Angelidaki et al. (1993); Siegrist et al. (1993); Vavilin et al. (1994, 1995); Kalyuzhnyi (1997a,b); Kalyuzhnyi et al. (1998); Von Munch et al. (1999); Angelidaki et al. (1999); Batstone et al. (2000); Bernard et al. (2001); Tartakovsky et al. (2002). Esses modelos incorporam o conhecimento sobre o processo de digestão anaeróbia, incluindo mais subprocessos, espécies de micro-organismos e equações cinéticas mais complexas considerando diferentes substratos.

Apesar do progresso significativo na modelagem de processos de digestão anaeróbia, no ano de 1998 a *International Water Association* (IWA) criou um grupo de trabalho (TG-MMADP) com a responsabilidade de propor um modelo de digestão anaeróbia abrangente, que servisse como base para simulações dinâmicas do processo e uniformizar os parâmetros e as variáveis dos modelos de digestão anaeróbia propostos anteriormente. O ADM1 foi primeiro apresentado na 9ª *IWA Conference on Anaerobic Digestion*, realizada na Antuérpia no ano de 2001 e publicado pela IWA no seu relatório técnico e científico no ano 2002 (Batstone et al., 2002a,b). O ADM1 foi proposto com o objetivo de ampliar o conhecimento, aplicação, operação e otimização do processo de digestão anaeróbia e engloba fenômenos biológicos, químicos, bioquímicos e físico-químicos decorrentes da digestão anaeróbia dos compostos orgânicos complexos até produtos finais (CH_4 e CO_2) (Batstone et al., 2002a).

O ADM1 tem sido aplicado para controlar o processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos, lodo de esgoto (Batstone, 2006a,b; Huete et al., 2006; Kerroum et al., 2010) e compostos orgânicos presentes em águas residuárias (Blumensaat e Keller, 2005; Mu et al., 2007; Fezzani e Cheikh, 2008; Mu et al., 2008; Tartakovsky et al., 2008; Tejasen e Taruyanon, 2010; Dereli et al., 2010; Garca-Diéguez et al., 2013).

O ADM1 é um modelo generalizado de digestão anaeróbia para diversos tipos de processos, considerando os bioquímicos como processos irreversíveis e os físico-químicos como reversíveis. Esse modelo inclui: 19 processos bioquímicos de taxas e de transferência da fase gasosa para líquida, com 105 parâmetros cinéticos e estequiométricos; e 6 processos cinéticos adicionais do equilíbrio ácido-base, quando considerado como conjunto de equações diferenciais ordinárias.

As Tabelas 2.2 e 2.4 apresentam as variáveis de estado estruturadas na forma matricial com coeficientes para reações bioquímicas e cinéticas. Na primeira coluna da esquerda têm-se os processos j de 1 a 19. Os processos de 1 a 12 foram descritos no item 2.1, e os

processos de 13 a 19 representam os decaimentos dos sete grupos de bactérias. Na primeira linha das Tabelas 2.2 e 2.4 estão as variáveis i da fase líquida. O termo da cinética de cada estado i é obtido com a somatória dos termos de sua coluna i ($\nu_{i,j}$), multiplicados por suas respectivas taxas (ρ_j), Tabela 2.5. Os parâmetros f representam quais as frações formadas numa determinada etapa da degradação de compostos orgânicos; e N significa a percentagem de nitrogênio presente nos aminoácidos (N_{aa}) e na composição dos 7 grupos de bactérias (N_{bac}). No estado $i=10$ (S_{IC}), cada somatória corresponde a quantidade de carbono inorgânico envolvida no respectivo processo j .

2.4.1 Processos bioquímicos

O modelo ADM1 abrange as etapas de solubilização extracelular e intracelular. As etapas de desintegração e hidrólise são processos extracelulares, e as etapas da acidogênese, acetogênese e metanogênese, são processos intracelulares. Os processos extracelulares são responsáveis pela quebra e solubilização da matéria orgânica complexa em substrato solúvel. Nos processos intracelulares, os compostos solúveis gerados na etapa da hidrólise são convertidos em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico, amônia e novas células bacterianas. O modelo conceitual proposto pelo TG-MMADP para processos da digestão anaeróbia é mostrado na Figura 2.6. O modelo ADM1 considerou os seguintes processos bioquímicos: (1) acidogênese de açúcares; (2) acidogênese de aminoácidos; (3) acetogênese de LCFA; (4) acetogênese de propionato; (5) acetogênese de butirato (Hbu) e valerato (Hva); (6) metanogênese acetoclástica; e (7) metanogênese hidrogenotrófica.

A desintegração possibilita a conversão de substrato particulado e agregado, em inertes, carboidratos, proteínas e lipídios. A inclusão dessa etapa no ADM1 foi considerada inovadora em relação aos outros modelos apresentados anteriormente, pois permite diversificar a aplicação do modelo para diversas unidades de tratamento, representar a quebra de moléculas complexas presentes no lodo biológico e do material orgânico complexo (em carboidratos, proteínas e lipídeos) e recircular a biomassa anaeróbia inerte. A desintegração pode ser aplicada em unidades de tratamento com matéria orgânica de difícil degradação como é o caso de lodo biológico, resíduos sólidos, etc (Batstone, 2006c).

O segundo processo de solubilização extracelular é a hidrólise enzimática. Nesse processo, as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam exoenzimas que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica complexa (polímeros), em materiais dissolvidos menores (monômeros), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. As proteínas são degradadas para formar aminoácidos, os carboidratos se transformam

Tabela 2.2 - Matriz estequiométrica para compostos solúveis ($i = 1-12$, $j = 1-19$). * kgDQO.m⁻³ ** kmolC.m⁻³ *** kmolN.m⁻³

Componentes → i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Processos ↓	S _{su}	S _{sa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{h4}	S _{ic}	S _{in}	S _i
1 Desintegração												$f_{si,x,c}$
2 Hidrólise de carboidrato	1											
3 Hidrólise de proteína		1										
4 Hidrólise de lipídeo	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$									
5 Consumo de S _{su}	-1				$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$	
6 Consumo de S _{sa}		-1		$(1-Y_{aa}) f_{oa,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{h2,aa}$		$\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$	
7 Consumo de S _{fa}			-1				$(1-Y_{fa}) 0,7$	$(1-Y_{fa}) 0,3$			$-(Y_{fa}) N_{bae}$	
8 Consumo de S _{va}				-1		$(1-Y_{c4}) 0,54$	$(1-Y_{c4}) 0,31$	$(1-Y_{c4}) 0,15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$	
9 Consumo de S _{bu}					-1	$(1-Y_{c4}) 0,8$	$(1-Y_{c4}) 0,8$	$(1-Y_{c4}) 0,2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$	
10 Consumo de S _{pro}						-1	$(1-Y_{pro}) 0,57$	$(1-Y_{pro}) 0,43$		$\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$	
11 Consumo de S _{ac}							-1			$\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$	
12 Consumo de S _{h2}								-1		$\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$	
13 Decaimento de X _{su}												
14 Decaimento de X _{sa}												
15 Decaimento de X _{fa}												
16 Decaimento de X _{ca}												
17 Decaimento de X _{pro}												
18 Decaimento de X _{ac}												
19 Decaimento de X _{h2}												

* Monossacarídeo

* Aminoácidos

* Ácidos graxos

* Valerato

* Butirato

* Propionato

* Acetato

* Hidrogênio

* Metano

** Carbono inorgânico

*** Nitrogênio inorgânico

* Solúvel inerte

Tabela 2.5 - Processos e taxas de reações correspondentes do ADM1

j	Processos ↓	Taxa cinética (ρ_j , kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)
1	Desintegração	$k_{dis}X_c$
2	Hidrólise de carboidrato	$k_{hyd,ch}X_{ch}$
3	Hidrólise de proteína	$k_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Hidrólise de lipídeo	$k_{hyd,li}X_{li}$
5	Consumo de S_{su}	$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de S_{aa}	$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de S_{fa}	$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de S_{va}	$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9	Consumo de S_{bu}	$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10	Consumo de S_{pro}	$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de S_{ac}	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de S_{h2}	$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento de X_{su}	$k_{dec,X_{su}} X_{su}$
14	Decaimento de X_{aa}	$k_{dec,X_{aa}} X_{aa}$
15	Decaimento de X_{fa}	$k_{dec,X_{fa}} X_{fa}$
16	Decaimento de X_{c4}	$k_{dec,X_{c4}} X_{c4}$
17	Decaimento de X_{pro}	$k_{dec,X_{pro}} X_{pro}$
18	Decaimento de X_{ac}	$k_{dec,X_{ac}} X_{ac}$
19	Decaimento de X_{h2}	$k_{dec,X_{h2}} X_{h2}$
		Fator de inibição:
		$I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$
		$I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$
		$I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$

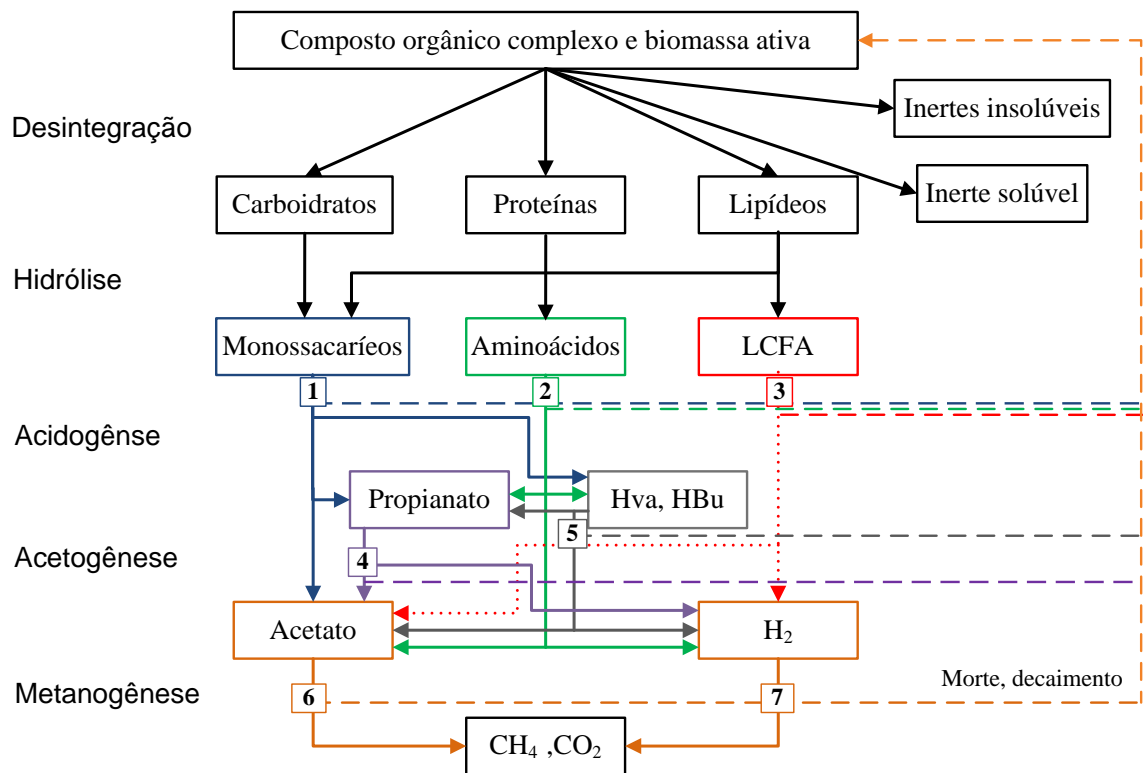


Figura 2.6: Modelo ADM1 Fonte: Adaptado de [Batstone et al. \(2002a\)](#)

em monossacarídeos e os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina.

O ADM1 considerou dois grupos de micro-organismos acidogênicos que fermentam monossacarídeo e aminoácidos e excretam substâncias orgânicas mais simples (propionato, butirato, valerato, acetato e hidrogênio), além de novas células bacterianas sem a presença de um aceptor adicional de elétrons. A degradação de ácidos graxos de cadeia longa é uma reação de oxidação com aceptor externo de elétrons e, portanto, foi incluída na etapa de acetogênese. O modelo ADM1 adotou apenas os ácidos, acetato, propionato e butirato como produtos finais da acidogênese de monossacarídeos, devido a sua degradação em vias diferentes no processo de digestão anaeróbia e são medidos simultaneamente por cromatografia gasosa. O lactato e o etanol, produtos da acidogênese da glicose, não foram contemplados no ADM1 devido às baixas concentrações encontradas nos reatores anaeróbios ([Batstone et al., 2002a](#)).

O modelo ADM1 considerou butirato, valerato, propionato e LCFA como substratos utilizados pelos micro-organismos acetogênicos. Butirato e valerato são substratos degradados pelo mesmo micro-organismo, enquanto que LCFA é degradado por um micro-organismo específico, devido às dificuldades de transporte e diferenças das características físico-químicas dessas macromoléculas. A degradação de ácidos graxos de cadeia longa em acetato pelos micro-organismos acetogênicos é um processo de oxidação sem a presença de

acceptor interno de elétrons. Portanto, esses micro-organismos necessitam de acceptor adicional de elétrons (íons de hidrogênio e dióxido de carbono) para produzir gás hidrogênio ou formiato. O modelo cinético de inibição não-competitiva pela presença de hidrogênio foi adotado na acetogênese para reduzir a complexidade e aumentar a flexibilidade do ADM1.

O ADM1 considerou dois subgrupos principais em função da magnitude na produção de metano e de sua afinidade por substrato: as *Archaeas* metanogênicas acetoclásticas e as *Archaeas* metanogênicas hidrogenotróficas. O decaimento celular é descrito como produção de material inerte e de matéria orgânica degradada, o qual retorna a etapa de desintegração. O modelo cinético de primeira ordem foi adotado para as etapas extracelulares de desintegração e hidrólise enzimática (Batstone et al., 2002a). Para os processos intracelulares, o modelo cinético é baseado na cinética clássica desenvolvida por Monod para possibilitar a separação dos termos de crescimento e consumo de substrato. A respiração endógena ou decaimento de micro-organismos foi representado, também, pelo modelo cinético de primeira ordem.

2.4.1.1 Modelo de inibição e toxicidade

Do ponto de vista de engenharia, a inibição afeta a velocidade de crescimento e decaimento celular por substâncias que entram ou se formam no próprio reator, ou substâncias que passam para o interior das células interferindo nos processos metabólicos. Os modelos cinéticos de inibição considerados no ADM1 são:

- (a) aqueles reversíveis com o uso extensivo do modelo de inibição não-competitiva;
- (b) impacto direto do inibidor no crescimento e decaimento de biomassa;
- (c) duas fórmulas empíricas usadas para inibição pelo valor de pH do meio;
- (d) consumo competitivo, considerado como complemento apesar de não ser modelo de inibição; e
- (e) modelo cinético de Monod para substrato secundário necessário para descrever a diminuição do crescimento celular pela limitada concentração de nitrogênio (incluído como complemento do modelo e não como modelo de inibição).

2.4.2 Processos físico-químicos

O ADM1 considera dois processos não biológicos que comumente ocorrem em reatores anaeróbios: processo líquido-líquido (associações e dissociação iônica) e o processo líquido-gás (transferência da fase gasosa para líquida). O processo sólido-líquido (precipitação

e solubilização) não foi incluído no ADM1 devido à complexidade de descrição, apesar da importância em sistemas com formação de precipitados de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}).

2.4.2.1 Processo líquido-líquido

Os processos de associação e dissociação iônica são frequentemente referidos como processos de equilíbrio, e podem ser descritos por meios de equações algébricas para calcular as concentrações de íons de hidrogênio, amônia livre, AGV e dióxido de carbono. Os três principais componentes do processo físico químico de *stripping* dos compostos gasoso são: hidrogênio, metano e gás carbônico. Esses componentes representam a produção de biogás. No ADM1 os diversos equilíbrios entre as várias espécies químicas, incluindo o equilíbrio ácido-base, são considerados como processo líquido-líquido. A modelagem do balanço de carga é expressa como a diferença entre as somatórias das concentrações de cátions (S_{C+}) e ânions (S_{A-}):

$$\sum S_{C+} - \sum S_{A-} . \quad (2.7)$$

A concentração equivalente de cada íon é a sua valência multiplicada pela concentração molar. Os coeficientes dos processos do balanço de carga iônica, de carbono inorgânico e nitrogênio inorgânico são representados pelas Equações 2.8, 2.9 e 2.10, respectivamente. Para cada uma destas espécies químicas, as equações de balanço de cargas iônica são expressas como:

$$S_{Cat+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 , \quad (2.8)$$

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0 , \quad (2.9)$$

$$S_{IN} - S_{NH_3} - S_{HCO_4^-} = 0 . \quad (2.10)$$

2.4.2.2 Processos líquido-gás

Os três gases considerados significativos na digestão anaeróbia, sejam como intermediários ou exercendo fortes efeitos nos processos biológicos foram: hidrogênio, metano e dióxido de carbono. A Lei de Henry foi utilizada na modelagem dos estados gasosos para descrever a relação de equilíbrio entre as concentrações nas fases líquida e gasosa (Equação

2.11) e deu origem às equações que traduzem o fluxo de gás entre o volume livre do reator e o líquido.

$$K_{HP}p_{gas,i,ss} - S_{liq,i,ss} = 0 , \quad (2.11)$$

onde, $S_{liq,i,ss}$ é a concentração do componente i (M) na fase líquida no estado estacionário, $p_{gas,i,ss}$ é a pressão parcial do componente i na fase gasosa (bar) e K_H é a constante da lei de Henry (M.bar⁻¹)

2.4.3 Processos excluídos do ADM1

Durante a elaboração do ADM1, alguns processos que podem ocorrer em um reator anaeróbio foram excluídos, na maioria dos casos devido à limitada informação disponível na literatura àquela época (Batstone et al., 2002a). Dentre esses processos destacam-se: degradação de produtos alternativos da glicose, tais como, o lactato e o etanol; redução biológica de sulfato e inibição do processo pelo H₂S; inibição por ácidos graxos de cadeia longa; redução biológica de nitrato; oxidação do acetato em duas vias distintas, onde o acetato é oxidado a CO₂ e H₂ por um micro-organismo e o H₂ é subsequentemente utilizado por um segundo organismo para reduzir CO₂ a CH₄; consumo competitivo de H₂ e de CO₂ entre as *Archaeas* metanogênica hidrogênotróficas e os micro-organismos homoacetogênicos; e precipitação de sólidos devido à alcalinidade elevada ou a outras reações de precipitação química.

2.4.4 Implementação do ADM1 em um reator CSTR

O modelo ADM1 descreve o processo de digestão anaeróbia em um reator de mistura completa com fluxo contínuo. O modelo pode ser implementado de duas diferentes formas: sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) e sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs). No presente trabalho, o modelo foi implementado como EDOs.

2.4.4.1 Modelagem da fase líquida

Na fase líquida, as equações dos estados são balanços de massas, contendo termos cinéticos que caracterizam as velocidades específicas de conversão. As Equações 2.12 e 2.13 representam o cálculo das variáveis em estado solúvel e particulado, respectivamente.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{in,i} - S_{liq,i}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j \nu_{i,j} \quad i = 1, \dots, 12 , \quad i = 25 - 26 , \quad (2.12)$$

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j \nu_{i,j} \quad i = 13, \dots, 24, \quad (2.13)$$

onde, $S_{liq,i}$ é a concentração do material solúvel na fase líquida, $X_{liq,i}$ é a concentração do material particulado e biomassa fase líquida, V_{liq} corresponde ao volume líquido do reator, q corresponde a vazão afluente e efluente do reator, $S_{in,i}$ é a concentração afluente do material solúvel, $X_{in,i}$ é a concentração afluente do material particulado e biomassa. A cada ρ_j corresponde a taxa específica cinética para o processo j , multiplicado pelo coeficiente estequiométrico ($\nu_{i,j}$).

2.4.4.2 Modelagem da fase gasosa

A equação dinâmica para cada um dos subprodutos gasosos considerados no ADM1, é dada por:

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = \frac{S_{gas,i}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad i = \text{CH}_4, \text{CO}_2 \text{ e } \text{H}_2, \quad (2.14)$$

onde q_{gas} é a vazão de gás ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$); V_{gas} é o volume de gás no reator; $S_{gas,i}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração de gás na fase gasosa do componente i e $\rho_{T,i}$ é a taxa de transferência de massa do gás i , dada por:

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_H p_{gas,i}) \quad i = \text{CH}_4, \text{CO}_2 \text{ e } \text{H}_2, \quad (2.15)$$

onde $k_L a$ é o coeficiente de transferência de massa global multiplicada pela área de transferência específica. A pressão parcial dos gases é obtida pelas Equações 2.16, 2.17 e 2.18. As Equações 2.16 e 2.17 estão sujeitas a correções de K_H do hidrogênio e metano pelos fatores 16 e 64, respectivamente, com a finalidade de contabilizar os resultados em termo de DQO.

$$p_{gas,H_2} = S_{gas,H_2} \frac{RT}{16}, \quad (2.16)$$

$$p_{gas,CH_4} = S_{gas,CH_4} \frac{RT}{64}, \quad (2.17)$$

$$p_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} RT. \quad (2.18)$$

Substituindo a pressão de vapor a 298K por 0,0313 bar e $\Delta H^\circ \text{ vap}$ por 43800 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtêm-se a seguinte correção:

$$p_{gas,H_2O} = 0,00313 \exp \left[5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.19)$$

A pressão parcial total dos gases é estimada pela Equação 2.20.

$$P_{gas} = p_{gas,H_2} + p_{gas,CH_4} + p_{gas,CO_2} + p_{gas,H_2O} . \quad (2.20)$$

A vazão de biogás é dada pela transferência total para a fase gasosa, corrigida pelo vapor de água é dada por:

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} \right) . \quad (2.21)$$

2.4.4.3 Estimativa do pH

O valor do pH no ADM1 é estimado a partir da seguinte equação:

$$pH = -\log_{10}[S_{H^+}] , \quad (2.22)$$

onde S_{H^+} é a concentração de íons de hidrogênio obtida através da Equação 2.8. Considerando que S_{OH^-} representa a concentração de íons hidroxilas, a implementação na forma algébrica implícita no modelo ADM1 é dada por:

$$S_{OH^-} = \frac{K_W}{S_{H^+}} , \quad (2.23)$$

assumindo que:

$$\Theta = S_{Cat^+} + S_{NH_4^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{An^-} . \quad (2.24)$$

A Equação 2.8 que representa o balanço de carga pode ser resolvida como:

$$S_{H^+} = \frac{\Theta^2 + \sqrt{\Theta^2 + 4K_W}}{2} . \quad (2.25)$$

2.5 Extensões do modelo ADM1

Extensões foram desenvolvidas para incorporar alguns processos ausentes no modelo ADM1 para determinados tipos de águas residuárias. A Tabela 2.6 mostra as referências publicadas entre os anos de 2003 e 2015, que descrevem as principais extensões e aplicações do modelo ADM1.

Tabela 2.6 - Extensões e aplicações do ADM1.

Extensão/adaptação do ADM1	Aplicação	Referência
Precipitação de CaCO_3	Vários *	Batstone e Keller (2003)
Acetogênese de isovalerato	Substrato rico em proteína	Batstone et al. (2003)
Redução de sulfato a H_2S utilizando propionato, acetato, butirato e hidrogênio como doador de elétrons	Substrato rico em sulfato	Fedorovich et al. (2003)
Inclusão do decaimento de inertes nos produtos	Vários*	Wett et al. (2006)
Compostos aromáticos metoxilados, o metil mercaptana, conversão do dimetilssulfeto em sulfeto de hidrogênio precipitação de sulfeto metálico.	Substrato rico em sulfato	Parker e Wu (2006)
A oxidação do nitrato, nitrito, óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio por bactérias degradadoras de propionato e butirato ou valerato.	Vários *	Tugtas et al. (2006)
Influência do pH e hidrogênio na estequiometria da fermentação de carboidratos	Vários *	Rodríguez et al. (2006)
Lactato e etanol como intermediários do processo de digestão anaeróbia	Produção de biohidrogênio	Peiris et al. (2006)
Degradação de di-etilhexilftalato (baseado na cinética de sorção-dessorção)	Lodo	Fountoulakis et al. (2006)
Produção e reserva de polímeros pelos micro-organismos	Digestão com rápidas condições de mudança	Shimada et al. (2007)
Variabilidade na estequiometria de acordo com modelo proposto por Rodríguez et al. (2006).	Degradação de lactato Produção de biohidrogênio	Penumathsa et al. (2008)
Inibição das <i>Archaeas</i> metanogênicas acetoclástica por ácidos graxos voláteis.	Vários*	Fezzani e Cheikh (2008)
Hidrólise e consumo de cianeto, inibição de cianeto sobre <i>Archaeas</i> metanogênicas acetoclásticas e classificação desses micro-organismos resistentes e não resistentes a cianeto.	Resíduos contendo cianetos. Pode ser generalizado a outros tóxicos	Zaher et al. (2009)
Inclusão do modelo de Contois para os processos de desintegração e hidrólise substituindo a cinética de primeira ordem. A função de Hill é utilizada para modelar a inibição por amônia sobre as <i>Archaeas</i> metanogênicas acetoclásticas substituindo uma função de inibição não-competitivo.	Lodo	Ramirez et al. (2009)
Inserção dos processos de degradação anaeróbia de compostos fenólicos e homólogos.	Substrato rico em fenóis.	Fezzani e Cheikh (2009)
Cinética de Haldane para consumo de LCFA. Inibição das <i>Archaeas</i> metanogênicas hidrogênótóxicas e bactérias acetogênica por LCFA (não competitiva).	Substrato rico em lipídio	Palatsi et al. (2010)
Desintegração, hidrólise e acidogênese como única etapa do processo de digestão anaeróbia.	Digestão seca	Bollon et al. (2011)
Modelo de Contois para hidrólise.	Resíduos particulados	Mairet et al. (2011)
Cinética da hidrólise baseadas em superfície para a desintegração e conversão de carboidratos, proteína e lipídios.	Resíduos particulados	Esposito et al. (2011)
Sódio como uma variável extra. Inibição não competitiva de sódio sobre as <i>Archaeas</i> metanogênicas acetoclásticas.	Substrato rico em sódio.	Hierholtzer e Akunna (2012)
Incluiu a fermentação de ácido láctico contendo a degradação e formação de lactato e uma função de inibição não-competitiva.	Águas residuárias concentradas.	Hinken et al. (2014)
Predição de compostos de enxofre nas fases líquida e gasosa.	Águas residuárias concentradas.	Barrera et al. (2015)
Incluiu o consumo de AGVs pelos organismos acumuladores de polifosfato, o efeito do Polihidroxialcanoatos na taxa de desintegração e a precipitação do fósforo	Águas residuárias concentradas.	Wang et al. (2015)

* Vários: tratamento de águas residuárias, resíduos sólidos, lodo, etc

2.5.1 Extensão do ADM1 para processo de desnitrificação

Tugtas et al. (2006) desenvolveram uma extensão incluindo quatro etapas do processo de desnitrificação (NO_3^- , NO_2^- , NO , N_2O e N_2) no modelo ADM1. Os resultados das simulações foram comparados com dados obtidos a partir de uma série de experimentos conduzidos em um reator operado em bateladas utilizando cultura mista de micro-organismos (fermentativos e metanogênicos). O reator foi alimentado com uma mistura de dextrina e peptona e alterada com várias concentrações de nitrato.

O processo de redução desassimilatória do nitrato a íon amônio não foi considerado na extensão por causa das condições experimentais (ausência de sulfeto e baixa relação DQO/ NO_3^-). Durante a realização do experimento, os autores observaram redução de nitrato na ausência de N-óxido. Portanto, nessa extensão do ADM1 foi assumido que a desnitrificação foi realizada por um grupo de micro-organismos capazes de utilizar doadores de elétrons na ausência desses aceptores (chamado pelo autor de desnitrificantes fermentativas). Os substratos utilizados (doadores de elétrons) pelos micro-organismos desnitrificantes na presença de N-óxido foram butirato, propionato, acetato e hidrogênio. Na ausência de N-óxido, os micro-organismos utilizaram butirato, valerato e propionato. A utilização de açúcares, aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa pelas desnitrificantes foi negligenciado por causa da cinética mais lenta da utilização de glicose e ácido glutâmico por desnitrificantes. O efeito inibitório de N-óxido sobre as *Archaeas* metanogênicas foi simulado utilizando uma função de inibição não-competitiva. Entretanto, o efeito inibitório de N-óxido nos micro-organismos fermentativos e desnitrificantes foi negligenciado devido a pouca informação disponível na literatura.

A composição de alimentação do ADM1 foi ajustada para refletir as condições dos substratos utilizados no experimento realizado. Portanto, foram realizadas duas modificações, a saber: o fracionamento da matéria orgânica e a distinção entre a constante cinética da hidrólise de decaimento de biomassa e substrato afluyente. Após a etapa da desintegração, assumiu-se que o fracionamento do decaimento da biomassa resulta em 80% de matéria orgânica biodegradável (10,4% carboidrato, 66,4% proteína, e 3,2% lipídeo) e 20% de material inerte (10% solúvel e 10% particulado). A hidrólise do substrato e decaimento de biomassa foram considerados dois processos separados: a) decaimento de biomassa, com constante de desintegração igual a 2 d^{-1} e constante de hidrólise da degradação de carboidrato, proteína e lipídeo iguais a $0,15, 0,5, 0,15 \text{ d}^{-1}$, respectivamente; b) alimentação, com constante de hidrólise da degradação de carboidrato e proteína iguais a 2 d^{-1} . A etapa de desintegração foi excluída da alimentação, devido a característica do substrato

utilizado nesse estudo (dextrina e peptona). A velocidade máxima específica de consumo do propionato ($k_{m,pro}$) e acetato ($k_{m,ac}$) foi estimada a partir de princípios bioenergéticos e a constante de meia saturação de propionato ($K_{S,pro}$) foi obtida a partir do ajuste do modelo aos dados experimentais.

A cinética da desnitrificação com seus respectivos doadores de elétrons (mistura de dextrina/peptona, glicose, propionato, acetato, e mistura de H_2/CO_2) foram obtidas experimentalmente (Tugtas e Pavlostathis, 2007a). A velocidade específica de consumo dos doadores de elétrons pelos micro-organismos desnitrificantes ($k_{m,nox}$) não pode ser determinado experimentalmente devido a utilização simultânea desses compostos pelas desnitrificantes e fermentativos. Portanto, os valores de $k_{m,nox}$ foram correlacionados estequiometricamente com a taxa de utilização de nitrato. Um coeficiente (f , kg substrato DQO/ kg N), que converte a taxa de utilização de N-óxido em velocidade específica de consumo dos doadores de elétrons pelos micro-organismos desnitrificantes, foi obtida pela razão molar de doadores de elétrons para N-óxido.

Os valores das constantes de meia saturação para utilização dos doadores de elétrons e das constantes de meia saturação para utilização dos aceptores de elétrons reportados na literatura Zumft (1997), foram utilizados como estimativa inicial para ajuste do modelo aos dados experimentais. O valor da constante de meia saturação estimada para utilização de nitrato estava compreendido entre 78 e 171 mg N/L. A literatura reporta uma faixa de valores inferiores, entre 4 - 53 mg N/L (Zumft, 1997). Os autores atribuíram esses resultados a fatores relacionados ao experimento realizado. Portanto o valor de $K_{S,no3}$ assumido na extensão do modelo foi 4,2 mg N/L. Estimativas dos valores assumidos para outros parâmetros cinéticos estão descritos com mais detalhes em Tugtas et al. (2006).

Apesar do avanço na proposição da extensão do ADM1, os autores não consideraram variáveis importantes para avaliar a ocorrência dos processos simultâneos de fermentação, metanogênese e desnitrificação como pH, e o efeito do TDH e da razão DQO/NO_3^- na RSCN em reatores anaeróbio-anóxico.

2.6 Metodologias e estratégias para aplicação do modelo ADM1

Muitas críticas feitas ao ADM1 estão baseadas na complexidade ou simplicidade do modelo Bernard et al. (2006); Rodríguez et al. (2008) e necessidade da caracterização detalhada do afluente como variáveis de entrada (monossacarídeos, aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa, etc.) Kleerebezem e van Loosdrecht (2006); Girault et al. (2012). Nas duas próximas sessões são apresentados, alguns métodos para simplificação e caracte-

rização do afluente.

2.6.1 Simplificações do ADM1

Uma das principais limitações na aplicação do ADM1 é a necessidade de determinação experimental de uma grande quantidade de parâmetros cinéticos e variáveis de estado. Entretanto, esforços têm sido realizados nos últimos anos para simplificação estrutural do ADM1 [Bernard et al. \(2006\)](#); [Rodríguez et al. \(2008\)](#); [Garca-Diéguez et al. \(2013\)](#).

Existem diferentes métodos que podem ser aplicados para a redução de modelos, que, por sua vez, são divididos, principalmente, em métodos de projeção, tais como os métodos baseados na decomposição em valores singulares ou decomposição ortogonal adequada, e métodos de não-projeção, tal como perturbação singular. Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos sobre a ampliação ou aplicação desses métodos para simplificação de modelos de tratamento de águas residuárias [Steffens et al. \(1997\)](#); [Chachuat et al. \(2003\)](#); [Bernard e Bastin \(2005a,b\)](#); [Barrou et al. \(2008\)](#).

[Bernard et al. \(2006\)](#) desenvolveram uma metodologia para determinar a estrutura de uma matriz K pseudo-estacionária de um modelo baseado em equações de balanço de massa. A estrutura dessa matriz consiste na estimativa do número de grupos de micro-organismos independentes que representem a transferência de massa que ocorre dentro do reator, fornecendo assim a dimensão da matriz K . O método foi aplicado a dois modelos proposto por [Bernard et al. \(2001\)](#) que consideram um e dois grupos de micro-organismos, respectivamente, e no modelo ADM1 que considera sete grupos de micro-organismos. Foram utilizados dados experimentais de um reator anaeróbio de leito fixo operado em escala piloto. Os resultados mostraram que o modelo com um e dois grupos de micro-organismo explicam 83,2% e 97,8% da variância total dos dados, respectivamente. Essa análise indicou uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo simulado com apenas um grupo de micro-organismos envolvido no processo. O modelo ADM1 apresentou resultados similares àqueles obtidos experimentalmente. [Bernard et al. \(2006\)](#) ressaltaram que a utilização da metodologia proposta para simplificar modelos complexos é uma ferramenta poderosa para reproduzir algumas variáveis do processo, reduzindo o número de longos e dispendiosos experimentos a serem realizados.

[Rodríguez et al. \(2008\)](#) utilizaram a técnica de análise de componentes principais (ACP) para avaliar o número mínimo de reações que deveriam ser consideradas na estrutura da extensão do modelo ADM1, incluindo o processo de degradação de etanol. A ACP foi aplicada aos dados experimentais, de modo a avaliar o número de reações necessárias para

descrever a variabilidade dos dados em termos de sete variáveis medidas: concentrações de etanol, butirato, propionato e acetato e dos gases hidrogênio, dióxido de carbono e metano. Esses dados foram utilizados para ajuste do modelo aos dados experimentais. Os resultados obtidos sugerem que apenas quatro grupos de micro-organismos são necessários para descrever o processo com 85,46% da variabilidade dos dados experimentais.

Como mesmo objetivo, [Garca-Diéguez et al. \(2013\)](#) aplicaram ACP para reduzir o número de reações do modelo ADM1 com base na metodologia desenvolvida por [Bernard e Bastin \(2005a\)](#), [Bernard e Bastin \(2005b\)](#), [Bernard et al. \(2006\)](#) e [Rodríguez et al. \(2008\)](#). A Tabela 2.7 mostra o número de parâmetros, variáveis de estado, tipos de micro-organismos, reações e saídas do modelo ADM1 em relação ao modelo.

Tabela 2.7 - Comparação da complexidade entre o ADM1 e o modelo simplificado ([Garca-Diéguez et al., 2013](#))

	ADM1	Modelo reduzido
Parâmetros	89	13
Variáveis de estado	28	7
Tipos de micro-organismos	8	2
Número de reações	21	2
Saídas	32	8
Razão da complexidade	$7/89 = 0,08$	$7/13=0,54$

A razão da complexidade é definida como a razão entre o número de medições disponíveis e o número de parâmetros. Uma alta razão de complexidade indica melhor simplificação do modelo. [Garca-Diéguez et al. \(2013\)](#) constatou através dos resultados que apenas dois grupos de micro-organismos (acidogênico e metanogênico) explicam 90% da variância total dos dados.

2.6.2 Métodos para caracterização do afluente

A caracterização do afluente nas frações exigidas pelo ADM1 é baseada na identificação de numerosas concentrações de componentes específicos. No ADM1, a DQO afluente é dividida em 13 variáveis de estado incluindo, onze frações biodegradáveis: compostos (X_c), polímeros - carboidratos (X_{ch}), proteínas (X_{pr}), e lipídeos (X_{li}), monômeros - monossacarídeo (S_{su}), aminoácidos (S_{aa}) e ácidos graxos de cadeia longa (S_{fa}), e ácidos graxos voláteis - butirato (S_{bu}), valerato (S_{va}), propionato (S_{pro}) e acetato (S_{ac}); e duas frações inertes: solúvel (S_i) e particulada (X_i). A identificação das concentrações das frações que compõem o substrato requer técnicas analíticas específicas e, em muitos casos, somente medições da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), DQO, carbono orgânico total, ni-

trogênio orgânico e amônia estão disponíveis. A necessidade de caracterização detalhada do substrato é uma das principais limitações apontada por diversos pesquisadores (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006; Batstone et al., 2009; Girault et al., 2012). Para superar tais limitações vários métodos têm sido desenvolvidos (Copp et al., 2003; Vanrolleghem et al., 2005; Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006; Zaher et al., 2007; Lubken et al., 2007; Yasui et al., 2008; Wichern et al., 2009; Batstone et al., 2009; Nopens et al., 2009; Zaher et al., 2009; Girault et al., 2012). Alguns desses métodos são aqui descritos de maneira resumida:

- *Análise físico-química* (Lubken et al., 2007; Wichern et al., 2009)

Nesse método, o fracionamento bioquímico (análise de proteínas, carboidratos e lipídeos) e a análise de ácidos graxos voláteis e extração de fibra são usados para dividir a DQO total em cada variável de entrada do modelo. Esse tipo de método utiliza conceitos bastante simples, mas a conversão das frações analíticas em unidades de DQO é complexa. Além disso, testes adicionais e ajuste do modelo aos dados experimentais são necessários para estimar frações inertes e a cinética da hidrólise.

- *Análise elementar* (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006).

Esse é um método para caracterização e fracionamento a partir de um número limitado de medidas disponíveis (DQO, carbono orgânico total (COT), Nitrogênio orgânico e Alcalinidade). Nesse método, a composição elementar dos substratos (C, H, O, N e P) é usada para obter o fracionamento bioquímico do substrato de acordo com as exigências do ADM1. Além da caracterização do afluente, o método permitiu a estimativa do pH a partir da degradação do substrato pelas *Archaeas* metanogênicas.

- *Análise físico-química combinada com a calibração on line* (Batstone et al., 2009).

Esse método pode ser aplicado para diversos tipos de substratos e de reatores operados em escala real. No entanto, a determinação conjunta da caracterização do afluente e parâmetros cinéticos pode ser complexa, devido às questões de identificabilidade, aumentando as incertezas associada aos resultados (Batstone et al., 2009).

- *Conversão da saída do ASM nas variáveis de entrada do modelo ADM1* (Copp et al., 2003; Vanrolleghem et al., 2005; Zaher et al., 2007; Nopens et al., 2009)

Esse método é recomendado para modelagem e simulação de uma estação de tratamento de águas residuárias. A caracterização e fracionamento do substrato afluente podem ser obtidos a partir dos valores de saída do *Activated Sludge Model* (ASM) [Henze et al. \(2000\)](#), atualmente, considerado um modelo padrão do processo de lodo ativado. A interface do modelo foi desenvolvida para converter as variáveis de saída dos modelos ASM nas entradas do ADM1. Essa abordagem foi utilizada no trabalho de [Rousseau et al. \(2008\)](#). No entanto, dependendo das circunstâncias, uma discrepância entre biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia pode levar a inconsistências nos resultados da modelagem ([Buendía et al., 2008](#)).

- *Testes de biodegradabilidade anaeróbia* ([Yasui et al., 2008](#); [Zaher et al., 2009](#); [Girault et al., 2012](#))

Os testes de biodegradabilidade anaeróbia consistem em identificar as frações de DQO e parâmetros cinéticos associados à sua degradação por meio da interpretação da curva da taxa de produção de metano. Essa curva é obtida durante a degradação anaeróbia do substrato, geralmente em experimentos conduzidos em batelada. O método foi desenvolvido com base no procedimento de respirometria aeróbia, no qual o fracionamento da matéria orgânica afluente é obtido para aplicação nos modelos ASM.

Os testes permitem obter simultaneamente as variáveis de estado de entrada (fracionamento da matéria orgânica) e parâmetros cinéticos da hidrólise, por exemplo. Esse método foi aplicado por [Yasui et al. \(2008\)](#); [Zaher et al. \(2009\)](#) para investigar a degradação de substratos específicos (lodo primário). Com base nesse método, [Girault et al. \(2012\)](#) desenvolveram um procedimento combinando teste de degradação (respirometria anaeróbia) e interpretação numérica dos resultados obtidos (otimização das variáveis de entrada do ADM1).

Quanto a capacidade para identificação das frações de DQO e parâmetros cinéticos compatíveis com o ADM1 os testes de biodegradabilidade anaeróbia representam o melhor método para pesquisa, projeto, operação e otimização de processos anaeróbios e é aplicável a uma ampla gama de substratos ([Girault et al., 2012](#)).

2.7 Considerações finais

No presente capítulo foi apresentada e discutida as bases conceituais dos processos biológicos de digestão anaeróbia, processo convencional de remoção de nitrogênio e uma breve revisão da literatura sobre a RSCN em sistema integrado anaeróbio-anóxico e sobre

os modelos matemáticos elaborados para estudar a digestão anaeróbia até a proposição do ADM1, incluindo: descrição do ADM1, suas extensões, metodologias e estratégias sua aplicação.

Apesar de ter sido aplicado com sucesso no tratamento de águas residuárias, o processo anaeróbio não remove completamente a matéria orgânica, havendo também a necessidade da remoção de nutrientes e patógenos. O sistema A²O é o método convencional aplicado para remoção de matéria orgânica e nutriente. No entanto, o sistema A²O possui algumas desvantagens, como a necessidade de uma fonte de carbono externo para realização do processo de desnitrificação, aumentando o custo da operação. Um sistema alternativo para remover simultaneamente a matéria orgânica e nitrogênio em um único estágio, tem sido aplicado no tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas com eficiência na remoção de matéria orgânica e nitrogênio variando de 80 - 99%.

Modelos matemáticos podem ser utilizados como uma ferramenta para previsão, controle e otimização desses processos simultâneo. Nesse sentido, o ADM1 foi proposto como um modelo generalizado para diversos tipos de processos, considerando reações bioquímicas e físico-químicas decorrentes da digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos até produtos finais (CH₄ e CO₂). No entanto, esse modelo possui algumas limitações quanto sua aplicação. Nesse contexto, metodologias e estratégias têm sido desenvolvidas para aumentar a capacidade de predição do ADM1.

Buscando elucidar aspectos mais complexos da digestão anaeróbia, o ADM1 é considerado um modelo simples e de alcance limitado. Isso pode ser superado pela adição de extensões, que abordam os requisitos para aplicação. Por outro lado, a aplicação e utilização prática do ADM1 é considerada complexo. Nesse sentido, métodos para simplificação e caracterização detalhada do afluente do ADM1 têm sido reportados na literatura, a saber, métodos de projeção e não projeção, análise físico-química, análise elementar, análise físico-química com a calibração on line, conversão de saída do ASM nas variáveis de estado do ADM1 e testes de biodegradabilidade anaeróbia.

Apesar do avanço na proposição de métodos para melhorar a capacidade de predição do ADM1, ainda existe à necessidade de desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliar a remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reatores anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias diluídas e concentradas. Além disso, avaliação do efeito de variáveis importantes para o processo como o pH, TDH e razão DQO/NO₃⁻ na RSCN é incipiente e pouco explorada.

Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion

*Artigo publicado na revista
Waste Management (0956-053X),
Fator de impacto (JCR 2014): 3.522.*

Abstract

Improving anaerobic digestion of sewage sludge by monitoring common indicators such as volatile fatty acids (VFAs), gas composition and pH is a suitable solution for better sludge management. Modeling is an important tool to assess and to predict process performance. The present chapter focuses on the application of the Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) to simulate the dynamic behaviour of a reactor fed with sewage sludge under mesophilic conditions. Parametric sensitivity analysis is used to select the most sensitive ADM1 parameters for estimation using a numerical procedure while other parameters are applied without any modification to the original values presented in the ADM1 report. The results indicate that the ADM1 model after parameter estimation was able to predict the experimental results of effluent acetate, propionate, composites and biogas flows and pH with reasonable accuracy. The simulation of the effect of organic shock loading clearly showed that an organic shock loading rate above of 35 kg/m³ day affects the performance of the reactor. The results demonstrate that simulations can be helpful to support decisions on predicting the anaerobic digestion process of sewage sludge.

keywords

Anaerobic Digestion Model No. 1; Simulation; Sewage sludge; Hydraulic retention time

3.1 Introduction

Sludge is generated as a residue from the treatment of municipal wastewater. It contains mainly water, organic matter, nutrients, living organisms and some non-biodegradable particles (Wawrzynczyk, 2007). Anaerobic digestion has been proven to be one of the most efficient process technologies for stabilizing sludge and furthermore it produces methane as a form of fuel which may reduce treatment cost (Wang et al., 2013). A mesophilic regime, 25 to 40 °C, can be more attractive than a thermophilic temperature regime, mainly because of the lower energy requirements. Nevertheless, the heat required by thermophilic processes can be balanced with faster kinetics and increased methane generation, resulting in a similar (or higher) net energy outcome.

Anaerobic digestion of sludge may be highly affected by the specific characteristics of the feed substrate, operational parameters such as hydraulic retention time (HRT) and organic loading rate, and environmental factors such as pH, presence of inhibitory or toxic substances, temperature, reactor configuration etc. Volatile fatty acids (VFAs), gas composition and pH are useful indicators for monitoring gradual changes in sludge treatment processes (Wang et al., 1997).

Modeling is an important tool for assessing aspects of bioprocesses, process design, determination of optimal operating conditions and controlling the anaerobic digestion processes. They improve the understanding of the system, the formulation and validation of hypothesis and are able to predict the system performance (Donoso-Bravo et al., 2011). Fundamental models describing anaerobic digestion process have been developed in recent decades (Pavlostathis e Gossett, 1986; Siegrist et al., 1993; Kalyuzhnyi, 1997a; Angelidaki et al., 1999; Siegrist et al., 2002; Dalmau et al., 2010; Gavala et al., 2003; Mu et al., 2008; Tartakovsky et al., 2008; Lee et al., 2009; Mairet et al., 2011; Muha et al., 2012).

A specialist group working on anaerobic digestion for the International Water Association have been trying to condense all this knowledge into a model known as Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) which has been successfully applied to simulate the anaerobic digestion of sewage sludge (Batstone et al., 2002a; Blumensaat e Keller, 2005; Galí et al., 2009; Mairet et al., 2011). The aim of this chapter is to apply the ADM1 model to simulate the dynamic behaviour of a reactor fed with sludge and simulate the application of organic shock loads under mesophilic conditions.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Experimental data

The investigation was carried out using a set of data derived from experiments conducted by Siegrist et al. (2002). Two anaerobic reactors in lab-scale (28 L liquid volume, 5 L headspace) were maintained at 35°C and continuously fed with a mixture of primary, secondary, and tertiary sludge from a municipal treatment plant mixed with acetate and propionate. The reactor was operated with a hydraulic and solids retention time of 17.5 days. The hydraulic and solids retention time was reduced to 8.7 on day 16 and then to 5.3 on day 37. Table 3.1 shows the composition of the wastewater sludge described in the study of Siegrist et al. (2002).

Table 3.1 - Composition of the wastewater sludge (Siegrist et al., 2002)

Parameter	Values	Unit
Total COD	40	kg m ⁻³
Soluble COD	4.5	kg m ⁻³
Acetate	1.5	kg m ⁻³
Propionate	0.7	kg m ⁻³
NH ₄ -N	0.4	kg m ⁻³
TKN	1.6	kg m ⁻³
pH	6.8	-

3.2.2 Input characterization: COD fractioning

Fractionation of organic matter measured as total COD of the sewage sludge (46.7 kg m⁻³) was divided into 40% inert particulate COD, 30% particulate degradable COD, and 30% hydrolysis products which were divided into 9% amino acids, 6% sugars, 13.5% LCFA, 1.5% inert soluble COD. The inputs applied to the variables of the implemented model are described in Table 3.2.

3.2.3 Implementation of ADM1 in Matlab/Simulink

ADM1 has been implemented in many software packages WEST, GPS-X, SIMBA and Aquasim (Gernaey et al., 2004). In the present research, the set of ordinary differential equations of ADM1 was coded and implemented using Matlab/Simulink[®] and integrated with the ODE15s solvers to solve stiff ODE systems. ADM1 is a highly complex model and its implementation requires simultaneously solving 32 differential equations in the liquid phase and 3 differential equations in the gas phase. There are 24 equations based

Table 3.2 - Model inputs used for simulations

Variable	Component	Value	Unit
S_{su}	Monosaccharides	2.8	kg COD m ⁻³
S_{aa}	Aminoacids	4.2	kg COD m ⁻³
S_{fa}	L.C. fatty acids	6.3	kg COD m ⁻³
S_{ic}	Inorganic carbon	0.005	kmole C m ⁻³
S_{in}	Inorganic nitrogen	0.003571	kmole N m ⁻³
S_i	Soluble inerts	0.7	kg COD m ⁻³
S_{cat}	Cations	0.04	kmole m ⁻³
S_{an}	Anions	0.003571	kmole m ⁻³
X_c	Composites	10	kg COD m ⁻³
X_i	Particulate inerts	18	kg COD m ⁻³

on biochemical processes in the liquid phase, two for cation and anion states and 6 for acid-base pairs.

The Matlab/Simulink was chosen because of its flexibility for further structural modifications (ADM1 implement extensions) to enable integration of the model with other blocks containing other elements (e.g., controllers) and to monitor the evolution of each variable in the course of a simulation in real time throughout a output block (display). Furthermore, when a simulation is complete, its output matrix can be exported to a spreadsheet.

3.2.4 Sensitivity analysis and parameter estimation

A parametric sensitivity analysis was performed to define the most sensitive ADM1 parameters during the production and consumption of acetate, propionate and biogas flow. The parameters evaluated were hydrolysis constant rates for disintegration of composites, carbohydrates, proteins and lipids (k_{dis} , $k_{hyd,ch}$, $k_{hyd,pr}$ and $k_{hyd,li}$, respectively), Monod maximum specific substrate uptake rate (k_m), half-saturation constant (K_S) and yield of biomass production (Y). The k_m , K_S and Y values underwent a sensitivity analysis for each of the seven different microbial communities. Although Jeong et al. (2005) mentioned that yield of product on substrate (f) values showed high sensitivities to components of the ADM1 analyzed, in this study these parameters were negligible due to their small variations. Lee et al. (2009) also reported that with regard to sensitivity, f is negligible. According to Jeong et al. (2005) the methane concentration was set as the focused variable to measure sensitivity methane production and the sensitivity index (SI) is defined as follows:

$$SI = \frac{\sum |C_{STD}(t) - C_{SENS}(t)|}{N}, \quad (3.1)$$

where $C_{STD}(t)$ and $C_{SENS}(t)$ are the simulation results with the suggested parameter values and the parameters with a relative change of target parameter ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$), respectively, for each given time (t), and N is the number of data. The ranges tested were defined as those suggested by [Batstone et al. \(2002a\)](#), varying within 30, 100 and 300% depending on the parameter. Whereas the original parameter has a value of 100%, the generated values range between: 70 and 130% in condition 1 (varying within 30%), 0 and 200% in condition 2 (varying within 100%), and -200 to 400% in condition 3 (varying within 300%). Since the values of 0 and -200% in conditions 2 and 3 are not physically acceptable, we used a minimum value in these cases, 10%.

The ADM1 parameters selected by the sensitivity analysis were estimated by minimizing the difference between the measurements and model outputs. Measurable process variables included flow biogas, pH, propionate, and acetate concentrations. Parameters were optimized only with measured experiment data of the methane concentration. The following objective function (F_{obj}) was used for parameter estimation:

$$F_{obj}(\Theta) = \min \sum_{t=1}^n (y_{exp}(t) - y_{sim}(t, \Theta))^2, \quad (3.2)$$

y_{exp} are the collected measurements, y_{sim} are the model predicted outputs, Θ represents the parameters to be determined and n is the number of measurements. Minimizing the objective function is an important issue for prediction purposes or process stability ([Batstone et al., 2003](#)). Optimization was made with the `fminsearch` function in the Matlab[®] toolset.

Figure 3.1 describes the method used to fit the ADM1 model to the set of experimental results. In the first step, the sensitivity analysis was performed using the set of initial values of all the model parameters. Then simulations were undertaken to fit the model outputs to the experimental results data by changing ADM1 parameters selected by the sensitivity analysis until the best parameters values are found. The other parameters showed low sensitivity in the model outputs and therefore they were used without any modification.

3.2.5 Effect of organic shock loads on the stability of the anaerobic reactor

Model simulations were used to investigate the effect of shock loads on the composition of biogas, pH and VFA production under continuous conditions over 100 days. The liquid and gas volume of the reactor were the same as those used in the parameter estimation. The composition of the simulated influent was same as that used in the parameter estimation, see Table 3.2 with a flow rate of $1.5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$. The temperature and HRT of the system

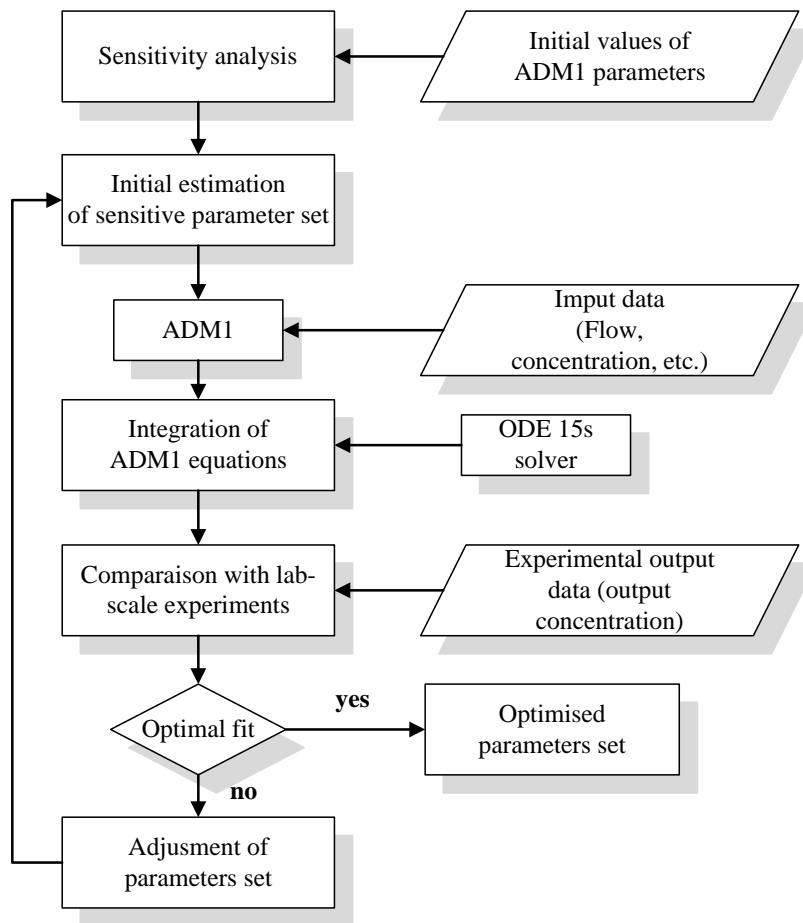


Figure 3.1: Estimation procedure to identify most sensitive parameters.

were assumed to be 35°C and 18 days, respectively.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Sensitivity analysis and parameter estimation

The results of the sensitive analysis are shown in Figure 3.2. The sensitivities of the hydrolysis constants, k_{dis} , Y , and K_S displayed significant range variation and asymmetric characteristics, as shown in Figure 3.2a, c and d.

Higher sensitivity values were also observed for $k_{m,ac}$, $k_{m,h2}$, $k_{m,su}$ and $k_{m,aa}$ at ranges below (Figure 3.2b). Low values of $k_{m,ac}$ caused accumulation of acetic acid, lowering the pH and inhibiting methanogenesis, which resulted in greater sensitivity. Higher hydrogen concentrations ($k_{m,h2}$) are quite important as they may inhibit LCFA and organic acid degradation. The same is true for $k_{m,fa}$ which showed moderate sensitivity. K_S and Y presented very low sensitivities (Figure 3.2a, c and d) with values below $1.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Jeong et al. (2005) also reported that, with regard to sensitivity, Y and K_S are not so important, except for $K_{S,ac}$ sensitivity to acetate and methane concentrations. Based on the sensitivity

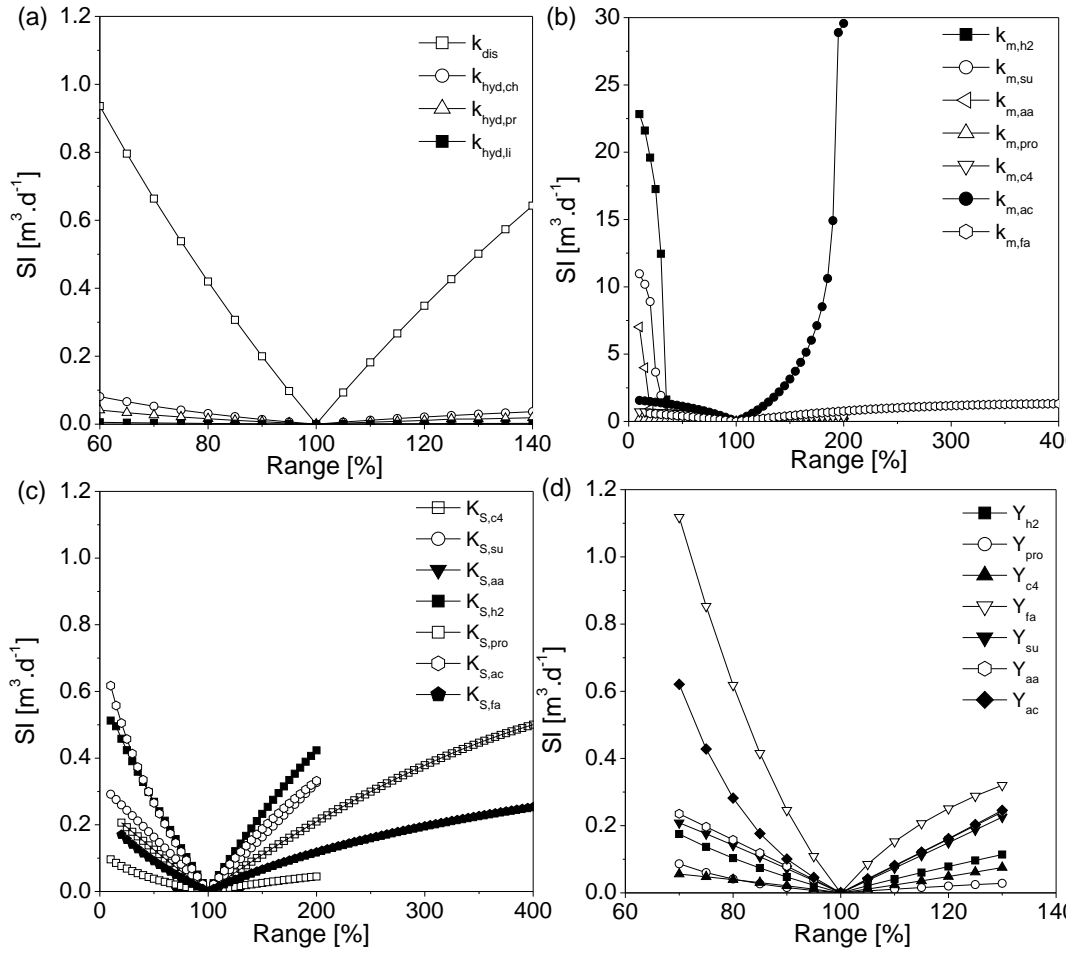


Figure 3.2: Sensitivity indices (SI) calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rates; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) yields of biomass on substrate.

results, we decided to use $k_{m,ac}$, $k_{m,h2}$, $k_{m,su}$ and $k_{m,aa}$ for parameter estimation.

Table 3.3 shows the initial values of the kinetic parameters and their respective optimized values. Maximum specific substrate uptake rate of acetate ($k_{m,ac}$), hydrogen ($k_{m,h2}$), monosaccharides ($k_{m,su}$) and amino acids ($k_{m,aa}$), were considered as having the greatest impact on experimental data and they were estimated in comparison with the experimental data.

Table 3.3 - Initial and estimated values of kinetic parameters

Kinetic parameters	Initial value	Estimated value	Units
$k_{m,ac}$	8.00	13.80	day ⁻¹
$k_{m,h2}$	35.00	26.01	day ⁻¹
$k_{m,su}$	30.00	20.22	day ⁻¹
$k_{m,aa}$	50.00	41.12	day ⁻¹

Figure 3.3 shows a comparison of simulation and experimental results for anaerobic digestion of acetate and propionate. We can conclude that the concentrations of acetate and propionate were well predicted by the ADM1 model. Moreover, the simulation results with optimized parameters showed good agreement with the experimental data. Furthermore,

acetate and propionate failure at a HRT of 5.3 days was well justified by the ADM1 model but it was predicted with some deviations between the simulation results without optimization and measurements. These discrepancies between the simulations and measurements observed may be due to the correlation of some sensitive parameters such as hydrolysis constants with feed concentration and HRT as mentioned by [Gavala et al. \(2003\)](#) and to some potential weaknesses in the ADM1 model as addressed by many researchers such as [Parker \(2005\)](#); [Kleerebezem e van Loosdrecht \(2006\)](#); [Batstone \(2006c\)](#).

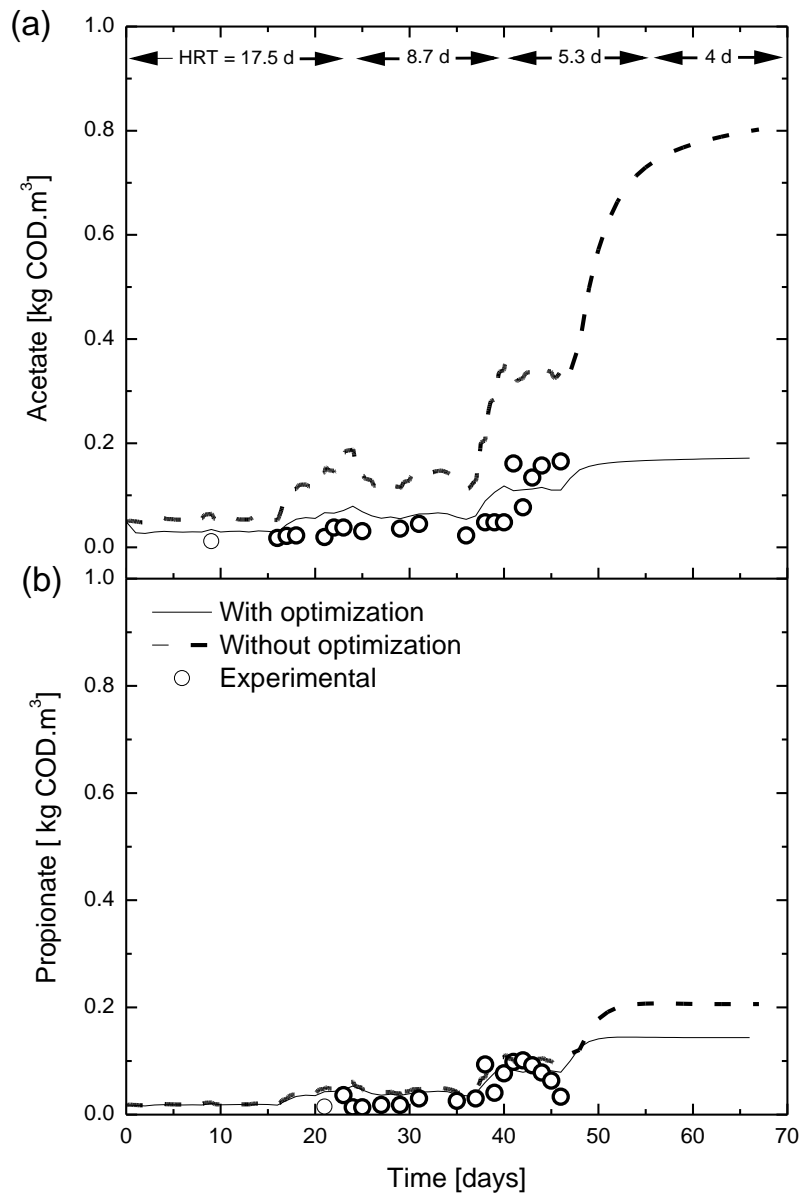


Figure 3.3: Comparison between simulations and experimental data with and without optimization: (a) acetate and (b) propionate.

The model calibration results for effluent biogas flow and composition, pH, using the optimized parameter set are presented in Figure 3.4. Effluent pH value, biogas flow and methane, carbon-dioxide and hydrogen composition were predicted with high accuracy for all HRTs.

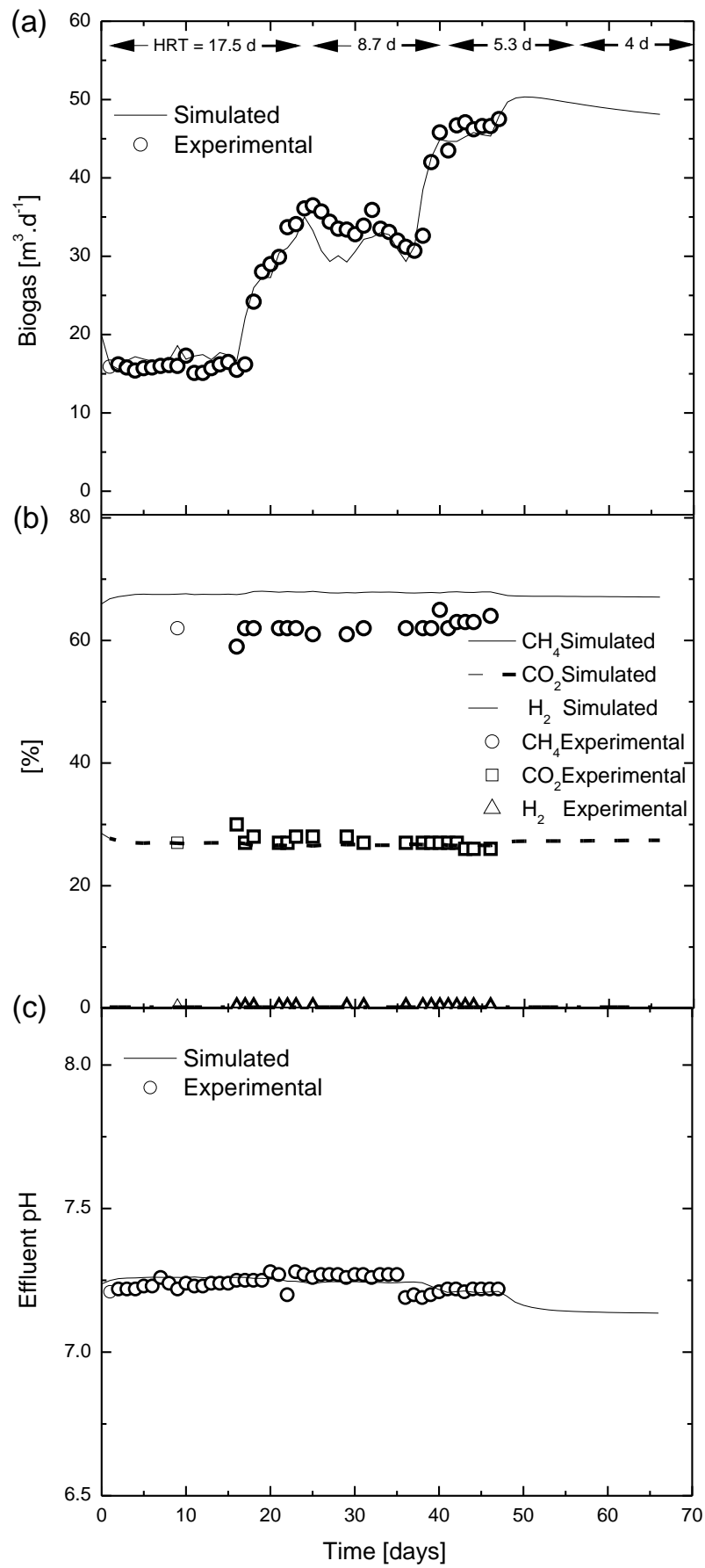


Figure 3.4: Comparison between simulations and experimental data after parameter estimation: (a) biogas production, (b) biogas composition and (c) pH

As can be seen in Figures 3.3 and 3.4, from day 11 there was an increase in the concentrations of acetate, propionate and biogas flow. This was due to a reduction in the HRT. In this case, the reduction in HRT did not cause process inhibition and the methane concentration in the biogas was not significantly affected. The pH value remains within the range (6.5 - 8.5) recommended in the literature for anaerobic bacteria (the methanogens) (Kalyuzhnyi, 1997a).

The performance of the microbial community growing in an anaerobic digestion system is determined primarily by biological solids retention time (SRT). For a CSTR system without recycling, SRT equals HRT, as is the case in this study. The reactions of the anaerobic digestion process are directly related to the SRT. There is a minimum SRT for each reaction. If the SRT is less than the minimum SRT, the microorganisms can not grow rapidly enough and the digestion process will fail eventually. Metcalf e Eddy (2007) reported the typical minimum value and design of SRT as 4 and 10 days, respectively, when the reactor is operated in mesophilic conditions. After the simulation, we therefore concluded that the optimum HRT for such a system is in the range of 6 - 9 days.

3.3.2 *Effect of organic shock loads on the stability of the anaerobic reactor*

The results of model simulation for a organic shock loading are shown in Figure 3.5. The organic loading rate increased from 5 to 35 kg/m³ day on day 30, then to 70 kg/m³ day on day 60. The organic loading rate was chosen to be above the value range minimum suggested in the literature (2 - 32 kg/m³ day) (Metcalf e Eddy, 2007).

Model simulations revealed that the accumulation of carbon dioxide results in an increase in the dissolved carbonic acid concentration, thereby increasing the production of H⁺. The accumulation of hydrogen results in a greater production of propionate and butyrate whose degradation is inhibited by the presence of a high concentration of acetate (Figure 3.5c). Although ADM1 reported a low value of K_S for hydrogenotrophic methanogenic Archaea compared to other organisms of the microbial consortium, the results in Figure 3.5b show that these microorganisms reduce carbon dioxide below the maximum working capacity. According to Giraldo-Gomez et al. (1992) this occurs because the concentration of dissolved hydrogen is available and generally low due to mass transfer limitation.

Inhibition of the syntrophic bacteria by the accumulation of the products formed by fermentative bacteria will lead to a continued accumulation of VFA which contributes to the consumption of alkalinity and a pH decrease (Figure 3.5a). The pH decrease affects the growth of methanogenic microorganisms and consequently reduces the composition of

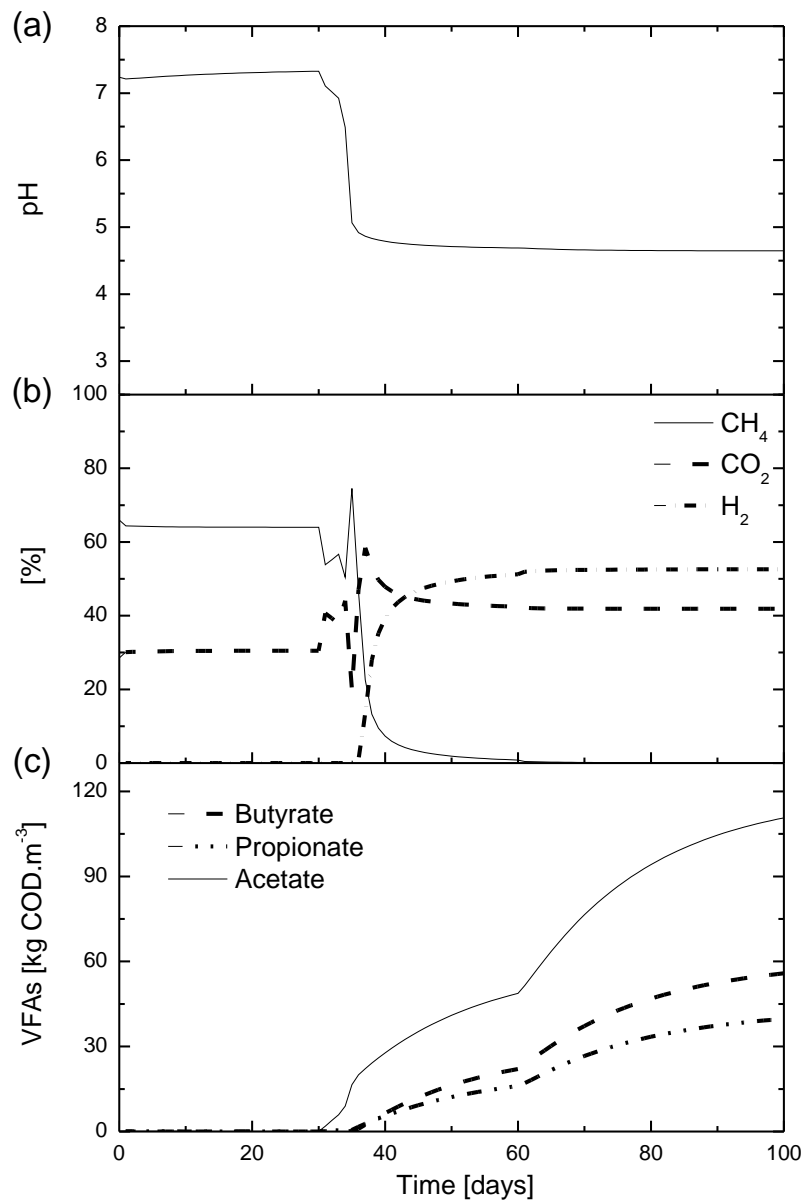


Figure 3.5: Model simulations for a continuous flow system with shock loading of $5 \text{ kg/m}^3 \text{ day}$ experiencing a step increase in organic loading rate to $35 \text{ kg/m}^3 \text{ day}$ on day 30 and to $70 \text{ kg/m}^3 \text{ day}$ on day 60. (a): pH and (b) Biogas composite (c) VFAs (18 days HRT).

methane in the biogas, as shown in Figure 3.5b.

3.4 Conclusions

The ADM1 model is a powerful tool for predicting the dynamic behaviour of anaerobic digesters treating sewage sludge under mesophilic conditions. This chapter evaluates the application of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) developed by the IWA task group for mathematical modelling of anaerobic processes.

A sensitivity analysis showed that among all the kinetic parameters, the Monod maximum specific substrate uptake rate affects biogas production significantly, which was related to all the processes used in the model. Important parameters including $k_{m,ac}$, $k_{m,h2}$,

$k_{m,su}$ and $k_{m,aa}$ were estimated using iterative methods, which optimized the parameters with experimental results. With regard to the model output for acetate and propionate concentrations, the simulation results showed good agreement with the experimental data after parameter optimization. Despite in practice for CSTR sludge digestion, values for the SRTs range from 10 to 20 days are reasonable considering that the optimum HRT for such a system is in the range of 6-9 days where there was a greater production of methane in the reactor.

The simulation results obtained to evaluate the effect of organic shock loads on the anaerobic reactor using the ADM1 clearly show that an organic loading rate above 35 kg/m³ day causes process instability and even failure when fermentation processes exceed methanogenesis, leading to the accumulation of VFAs, falling pH, and a reduction in methane production.

Modeling simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating domestic wastewater

*Artigo submetido (em revisão) para publicação na revista
Journal of Environmental Management (0301-4797),
Fator de impacto (JCR 2015): 3.895.*

Abstract

This chapter presents a mathematical model based on the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) to simulate the effects of nitrate concentration and hydraulic retention time (HRT) on the simultaneous carbon and nitrogen removal (SCNR) in anaerobic-anoxic reactor treating domestic wastewater. The model was calibrated using previously published experimental data obtained from anaerobic batch tests for different COD/NO₃⁻ ratios. Model simulations were performed to predict the SCNR in a continuously stirred tank reactor (CSTR) operating under mesophilic conditions (35 °C). Six different scenarios were evaluated to investigate the performance of the SCNR based on typical influent characteristics of domestic wastewater. The variables analyzed were chemical oxygen demand (COD) removal, nitrate concentration, methane production, nitrogen gas, volatile fatty acids (VFA) concentration, pH and percentage of COD used by the denitrifying and methanogenic microorganisms. The HRT was decreased stepwise from 15 to 4 hours. The results indicate that Scenario (S5) with a COD/NO₃⁻ ratio equal to 10 and an HRT equal to 15 hours ensures the occurrence of the stable SCNR. Furthermore, the accumulation of denitrification intermediates and a significant reduction in the biogas production when the organic matter is limited was verified.

keywords

Simulation; Denitrification; Anaerobic Digestion Model No. 1; Domestic wastewater

4.1 Introduction

Anaerobic processes have been successfully applied to highly concentrated soluble wastewater treatments. This process is also feasible for the treatment of low-strength wastewaters, such as domestic wastewater, particularly under tropical conditions in which the supply of heat is not required. Experience has been gained from full scale application of anaerobic systems in Brazil, Indonesia, India and Colombia (Khan et al., 2015).

Compared to conventional aerobic treatment systems, the anaerobic treatment process can serve as a viable and cost-effective alternative due to its relatively low operational cost, operational simplicity, low production of excess sludge, production of methane gas, which can be collected and used as an energy source, and low energy consumption (van Haandel e Lettinga, 1994). However, the residual concentration of certain pollutants, primarily organic matter and nutrients, in its effluent typically exceeds the maximum permissible level prescribed by the effluent discharge standards of most countries. Little or no nutrient removal may be expected in an anaerobic system treating domestic wastewater (Foresti et al., 2006). The reason for low nutrient removal is that during the anaerobic process, organic nitrogen and phosphorous are hydrolyzed to ammonium nitrogen and phosphate, which are not removed from the system; consequently, the nutrient concentration increases in the liquid phase. Thus, post treatment of the anaerobic effluent is necessary to further polish the remaining organic pollutants and nutrient removal (Moawad et al., 2009).

The conventional biological treatment method used to remove the organic matter and nutrients consists of a three-stage process, anaerobic-anoxic-aerobic (A²O). For the nitrogen removal, the treatment is accomplished in two separate stages, i.e., the oxidation of ammonia to nitrite, and then to nitrate in the first aerobic nitrification stage followed by the second anoxic denitrification stage related to the sequential reductive reactions from nitrate (NO₃⁻) to nitrite (NO₂⁻), nitric oxide (NO), nitrous oxide (N₂O) and finally to nitrogen gas (N₂). The practical application of this technological arrangement often poses extra costs due to the need of an external carbon source because the amount of organic matter in the effluent of the anaerobic systems is normally lower than that needed for denitrification and its organic fraction is not readily biodegradable.

Therefore, a possible alternative is the integrate anaerobic digestion and the denitrification (AD/DN) processes in the first stage to create an anaerobic pre-treatment system for simultaneous carbon and nitrogen removal (SCNR) purposes. The first stage is then followed by an second stage (aerobic) for nitrification, and a subsequent partial recirculation of the nitrified aerobic effluent remains in the anaerobic system (van Lier, 2008). This

configuration could lead to an SCNR with a reduction in the treatment costs, removal of toxic compounds, lower energy consumption, and reduced sludge production (Bernet et al., 2000; Del Pozo e Diez, 2005; Chuan et al., 2009). Nevertheless, previous studies indicate that the presence of nitrite and nitrous oxides, generated as intermediates, have a strong impact and a deleterious effect on the fermentative/methanogenic consortia (Kluber e Conrad, 1998b,a; Tugtas e Pavlostathis, 2007b,a). These oxides are generated as intermediate compounds during the denitrification pathway of the anaerobic organisms with denitrifying (facultative anaerobes) capabilities existent in the anaerobic sludge, rather than the presence of the nitrate itself. Nevertheless, the effects this production appeared to be reversible, and the methanogenic activity was recovered after the nitrogenous compounds were fully reduced to dinitrogen gas by the denitrifying microorganisms (Kluber e Conrad, 1998b; Tugtas et al., 2006).

Several studies have reported the use of integrating AD/DN processes in the anaerobic pre-treatment system to the SCNR treating high-strength wastewaters (Bernet et al., 2001; Del Pozo e Diez, 2005; Baloch et al., 2006; Huang et al., 2007; Chuan et al., 2009; Ghaniyari-Benis et al., 2010; Huiliñir et al., 2011) and only a few studies have focused on low-strength wastewaters (Tai et al., 2006; Yingyu et al., 2008, 2009; Banihani et al., 2009; Kassab, 2009). Within this context, research on the integrate AD/DN processes in the anaerobic pre-treatment system treating domestic wastewater to the SCNR is justified to consolidate the application of the two-stage process (sequential anaerobic-aerobic) primarily in warm-climate countries, with several treatment systems operating in full scale.

Models describing the anaerobic degradation of organic matter have been proposed in the literature, such as the ones reported by Angelidaki et al. (1999), Siegrist et al. (2002), Tartakovsky et al. (2008) and Muha et al. (2012). They present different levels of complexity and are based on various assumptions and simplifications. The Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), which has been developed by the IWA Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes, is one of the most sophisticated and complex anaerobic digestion models, involving nineteen biochemical processes and two types of physicochemical processes. However, the denitrification process is not currently a part of the model, even though a few suggestions have been made by Batstone et al. (2002a) to take them into consideration.

Tugtas et al. (2006) developed an extension including four stages of nitrate reduction to nitrogen gas for the ADM1 model. The model was calibrated against data from a series of experiments conducted in a batch reactor operating with mixed cultures of microorganisms (fermentative and methanogenic). The simulation results from the extended ADM1 had a

good agreement with the measurements. Other models describing the integrate AD/DN processes also been proposed in the literature (Chaudhry e Beg, 1997; Garibay-Orijel et al., 2006; Huiliñir et al., 2008, 2009, 2011; Huiliñir e Montalvo, 2013). Although there are several studies on the performance and kinetic evaluation of the AD/DN processes, there is a lack of applications in the SCNR for the anaerobic pre-treatment system treating domestic wastewater.

Therefore, this chapter aims to adapt an extension of the ADM1 which considers the denitrification process to evaluate the SCNR in an anaerobic pre-treatment system treatment domestic wastewater. To achieve this objective, the effect of nitrate concentration on the SCNR in a anaerobic-anoxic reactor was simulated for various domestic wastewater composition. Furthermore, the influence of the hydraulic retention time (HRT) on the SCNR was investigated.

4.2 Methodology

4.2.1 ADM1 extension modifications and implementation

The mathematical model proposed here presents ADM1 extension with denitrification to describe the SCNR in the anaerobic pre-treatment system treating domestic wastewater. The proposed model only considered a two-step denitrification process ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$). This assumption is consistent with several nitrification and denitrification models, including those proposed by Viraj e Bruce (2000); Henze et al. (2000); Huiliñir et al. (2009). The denitrifier biomass (facultative anaerobes) was introduced as a fraction of the fermentative consortia, and it was capable of fermenting valerate, butyrate and propionate in the absence of N-oxides (nitrate and nitrite) (Tugtas et al., 2006). In the presence of the N-oxides, it was assumed that butyrate, valerate, propionate, and acetate were the electron donors used by the denitrifiers (Kluber e Conrad, 1998a). In accordance with Aquino e Stuckey (2008), the hydrogen (H_2) consumption was omitted from the competition of the denitrifiers with the hydrogenotrophic methanogens due to their slow consumption. Furthermore, the consumption of sugars, amino acids, and long-chain fatty acids (LCFAs) by the denitrifiers was neglected because of their slower consumption kinetics (Tugtas et al., 2006).

A dissimilatory nitrate reduction to ammonia (DNRA) was not included in the model because low COD/ NO_3^- ratios ($< 50 \text{ g COD/g NO}_3^-$) were used in the simulation (Akunna et al., 1992). Additionally, although sulfate is often found in domestic wastewater with concentrations in the range of 50-100 mg.L^{-1} , the biological sulfate reduction process was

not considered (Batstone, 2006c). The prediction of the pH charge balance proposed by Batstone et al. (2002a) was modified by adding a concentration of the NO_3^- and NO_2^- ions. The denitrifying and the anaerobic microorganisms were assumed to reach optimal growth at a nearly neutral pH (Campos e Flotats, 2003; Estuardo et al., 2008).

Lastly, the hydrolysis of the influent substrate and the decay of the biomass were considered as two separate processes (Tugtaz et al., 2006). The hydrolysis rate for the carbohydrates, proteins and lipids of the influent substrate and the decay of the biomass were selected based on the classical literature data, as indicated in Table 4.1 (O'Rourke, 1968; Christ et al., 2000; Batstone et al., 2002a). Because the influent substrate is readily biodegradable and rapidly hydrolysable, only a disintegration step was used to represent the lysis of the biomass.

Table 4.1 - Disintegration and hydrolysis kinetic constants

Parameter	Units	Value	Reference
<i>Influent substrate</i>			
$k_{hyd,ch,feed}$	d^{-1}	0.21	O'Rourke (1968)
$k_{hyd,pr,feed}$	d^{-1}	0.10	O'Rourke (1968)
$k_{hyd,li,feed}$	d^{-1}	0.17	O'Rourke (1968)
<i>Biomass decay</i>			
k_{dis}	d^{-1}	0.5	Batstone et al. (2002a)
$k_{hyd,ch}$	d^{-1}	0.025	Christ et al. (2000)
$k_{hyd,pr}$	d^{-1}	0.015	Christ et al. (2000)
$k_{hyd,li}$	d^{-1}	0.005	Christ et al. (2000)

Figure 4.1 presents the proposed conceptual model for the simultaneous AD/DN processes of the domestic wastewater. It includes the following biochemical processes: (1) hydrolysis of carbohydrates; (2) hydrolysis of proteins; (3) hydrolysis of lipids; (4) acidogenesis from sugars; (5) acidogenesis from amino acids; (6) acetogenesis from LCFA; (7) propionate from acetogenesis; (8) butyrate and valerate acetogenesis; (9) acetoclastic methanogenesis; (10) hydrogenotrophic methanogenesis; (11) nitrate reduction; (12) nitrite reduction; and (13) death and disintegration of the biomass into carbohydrates, proteins, lipids, and inert. The biological kinetic rate expressions and the stoichiometric parameters of the extended ADM1 model related to the AD/DN process are reported in the Petersen matrix form as indicated in Table 4.2.

The degradation equations of the soluble substrate (valerate, butyrate, propionate and acetate, $i=4-7$) in the ADM1, including the denitrification processes with the proposed modification is given as follows:

Table 4.2 - Denitrification process included in the modified Anaerobic Digestion Model no1

Component \rightarrow	i	4	5	6	7	25	26	27	30	Process rate ($\rho_{j,n}$) (kg COD $m^{-3} \cdot d^{-1}$)
j Process		S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{no3}	S_{no2}	S_{n2}	$X_{f,nox}$	
8-1 Uptake of vale-rate	NO_3^-	-1				$-(1-Y_{c4})/1.14$	$(1-Y_{c4})/1.14$		Y_{c4}	$k_{no3,va} \frac{S_{va}}{K_{no3,va} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
8-2 Uptake of	NO_2^-	-1				$-(1-Y_{c4})/1.14$	$(1-Y_{c4})/0.57$		Y_{c4}	$k_{no2,va} \frac{S_{va}}{K_{no2,va} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
9-1 Uptake of buty-rate	NO_3^-		-1			$-(1-Y_{c4})/1.14$	$(1-Y_{c4})/1.14$		Y_{c4}	$k_{no3,bu} \frac{S_{bu}}{K_{no3,bu} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
9-2 Uptake of pro-pionate	NO_2^-			-1		$-(1-Y_{c4})/0.57$	$(1-Y_{c4})/0.57$		Y_{c4}	$k_{no2,bu} \frac{S_{bu}}{K_{no2,bu} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
10-1 Uptake of pro-pionate	NO_3^-			-1		$-(1-Y_{pro})/1.14$	$(1-Y_{pro})/1.14$		Y_{pro}	$k_{no3,pro} \frac{S_{pro}}{K_{no3,pro} + S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
10-2 Uptake of acetate	NO_2^-			-1		$-(1-Y_{ac})/1.14$	$(1-Y_{pro})/0.57$		Y_{pro}	$k_{no2,pro} \frac{S_{pro}}{K_{no2,pro} + S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
11-1 Uptake of acetate	NO_3^-			-1		$-(1-Y_{ac})/1.14$	$(1-Y_{ac})/1.14$		Y_{ac}	$k_{no3,ac} \frac{S_{ac}}{K_{no3,ac} + S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
11-2 Decay	NO_2^-				-1		$-(1-Y_{ac})/0.57$	$(1-Y_{ac})/0.57$	Y_{ac}	$k_{no2,ac} \frac{S_{ac}}{K_{no2,ac} + S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
20									-1	$k_{dec} X_{f,nox} X_{f,nox}$

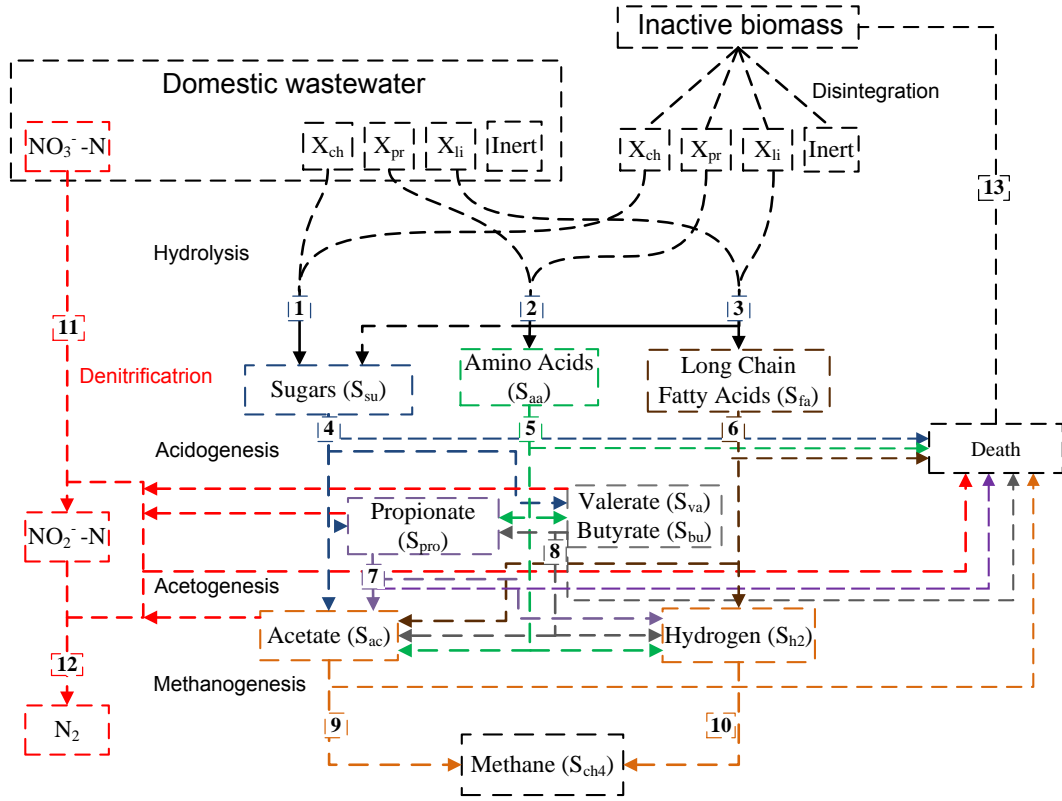


Figure 4.1: Conceptual model of the simultaneous AD/DN processes of domestic wastewater.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{in,i} - S_{liq,i}) - \sum_{j=5-7} \rho_j \nu_{i,j} - \sum_{j=8-10} (\rho_j + \rho_{j,nox}) \nu_{i,j} - \rho_{11} \nu_{7,11} I_{nox} - \rho_{j,n} \quad (4.1)$$

In Equation 4.1, the first term on right side is the substrate mass balance for a CSTR. The second term represents the process equations for the uptake of sugars, amino acids and LCFA by fermentation, as obtained from the ADM1 matrix. The third term is the fermentation (acetogenesis) of the soluble compounds i in the absence of the N-oxides by the denitrifiers. The fourth term represents the methanogenesis obtained by the ADM1 matrix multiplied by an N-oxide inhibition factor (I_{nox}) to account for the inhibitory effect of the N-oxide on the acetoclastic methanogens. The inhibitory effect was simulated using non-competitive inhibition functions. The fifth term represents the uptake of the soluble substrates by the denitrifiers in the presence of nitrate and nitrite. The general rate equation for the utilization of butyrate, valerate and propionate using facultative anaerobes in the absence of the N-oxides can be expressed as follows:

$$\rho_{j,nox} = k_{m,j} \frac{S_i}{K_S + S_i} \left[\frac{K_{S,no3}}{K_{S,no3} + S_{no3}} \frac{K_{S,no2}}{K_{S,no2} + S_{no2}} \right] \times \frac{S_i}{S_{va} + S_{bu} + S_{pro}} X_{f,nox}, \quad (4.2)$$

where $k_{m,j}$ is the rate constant for the fermentation of process j (kg substrate COD/kg biomass-COD.d); and $X_{f,nox}$ is the facultative anaerobes population (kg biomass-COD/m³). The general rate equation for the use of the N-oxides (nitrate, nitrite and nitrogen gas, $i = 25-27$) can be defined as follows:

$$\frac{dS_{i,nox}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{in,i,nox} - S_{liq,i,nox}) + \rho_{j,n} , \quad (4.3)$$

where $S_{i,nox}$ is the concentration of the N-oxide i (kg N/m³); and $\rho_{i,nox}$ is the rate of production/consumption of the N-compound i as a result of the denitrification (kg N/m³.d). The biomass retention in the reactor has been modeled in a simplified manner as suggested in the ADM1 report by [Batstone et al. \(2002a\)](#), which includes a term of the residence time of the solids ($t_{res,X}$) in the biomass mass balance equation to account for the difference between the hydraulic retention time (HRT) and the solid retention time (SRT). Equation 4.4 can represent the mass balance used by the ADM1 model to describe the dynamic behavior of the particulate in the liquid phase as follows:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{qX_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{X_{liq,i}}{t_{res,X} + \frac{V_{liq}}{q}} + \sum_{j=1-20} \rho_j \nu_{i,j} . \quad (4.4)$$

To predict the pH temporal profile and the associated potential inhibition in the acid-base equilibrium, the charge balances of the ADM1 model can be modified by adding the $S_{NO_3^-}$ and $S_{NO_2^-}$ components ([Huiliñir e Montalvo, 2013](#)), in Equation 4.5 as follows:

$$S_{Cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{NO_3^-} - S_{NO_2^-} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 , \quad (4.5)$$

where, S_{Ac^-} , S_{Pr^-} , S_{Bu^-} , S_{Va^-} , $S_{NH_4^+}$, $S_{HCO_3^-}$, $S_{NO_3^-}$ and $S_{NO_2^-}$ are the concentrations of the ionized forms of the buffer components.

The set of governing equations is solved simultaneously to simulate the dynamics and the biological kinetics in the reactors. The details of the model governing equations, input parameters, and underlying assumptions are described in [Batstone et al. \(2002a\)](#) and [Tugtas et al. \(2006\)](#). The ADM1 extension using denitrification for the domestic wastewater was coded by the authors using MATLAB/Simulink 2008b following the original ADM1 ([Batstone et al., 2002a](#)). The model was implemented as a set of ordinary differential equations using ODE15s as the numerical solver.

4.2.2 Batch model calibration

4.2.2.1 Experimental setup

The model calibration was performance using a set of data derived from batch experiments conducted by ([Kassab, 2009](#)). His experiments consisted of inoculating a reactor with 10 L of flocculent anaerobic sludge, originating from a continuous pilot upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. A synthetic wastewater medium of approximately

1500 mg COD.L⁻¹, which simulate the organic matter strength of the domestic sewage, was fed to the UASB reactor.

During the batch experiments, the sludge withdrawn from the bottom of the UASB reactor corresponding to a concentration of 500 mg VSS.L⁻¹ was added to twelve 250 ml capacity serum bottles. Sodium acetate corresponding to an initial concentration of 1500 mg COD.L⁻¹ was added as the substrate. Different amounts of potassium nitrate were added to four of these bottles to achieve COD/NO₃⁻ ratios of 150, and 40 in duplicates. The remaining two bottles did not receive any potassium nitrate and served as blanks. The total volume of 250 ml was achieved by adding distilled water. The anaerobic conditions were established by flushing each bottle with pure helium for five minutes. Incubation was performed at 32 °C with agitation. The total pressure of the cumulative biogas inside each bottle was measured using a digital manometer (SPER Scientific). The cumulative biogas composition was measured using a Philips Pye Unicam pu 4500 gas chromatograph operated under the previously mentioned conditions.

4.2.2.2 Model calibration procedure

The proposed mathematical model was calibrated to minimize the sum of squared errors between the experimental and the simulated data. The calibration procedure was based on the results conducted using the data from batch assay conditions consecutively performed with 1500 mg COD.L⁻¹ with 0, 10, and 37.5 mg NO₃⁻.L⁻¹. During the calibration procedure, the denitrifying and the methanogenic biomass concentration represented by Equation 4.6 as the objective function (F_{obj}) can be used for the parameter estimation as follows:

$$F_{obj}(\Theta) = \min \sum_{t=1}^n (y_{exp}(t) - y_{sim}(t, \Theta))^2 \quad (4.6)$$

where y_{exp} are the collected measurements; y_{sim} are the model predicted outputs, Θ represents the biomass concentration to be determined; and n is the number of measurements. The optimization was performed using the `fminsearch` optimization function in the MATLAB® toolbox, which is based on the Nelder-Mead simplex algorithm. The stoichiometric and kinetic parameters were the same as described here and in the original extended model (Tugtas et al., 2006).

4.2.3 Model simulation in a continuous reactor

The mathematical model proposed in this study was applied to simulate the AD/DN process in a completely mixed reactor (CSTR) operating under mesophilic conditions (35 °C) with $t_{res,X}$ equal to 40 days. The flow rate and the volume liquid were equal to 4,000 $m^3 \cdot d^{-1}$ and 1,000 m^3 , respectively, based an HRT value of 6 hours. The assumed gas headspace of the volume reactor was equal to 100 m^3 .

4.2.3.1 Model inputs and initial conditions

The input fractionation and characterization, i.e., the definition of the composition of the influent based on the model input variables is a critical step in modeling anaerobic digestion (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2006). Thus, for this reason, this study used a few simplifications based on the general information of domestic wastewater, as indicated in Figure 4.2 (Van Haandel e Van Der Lubbev, 2007).

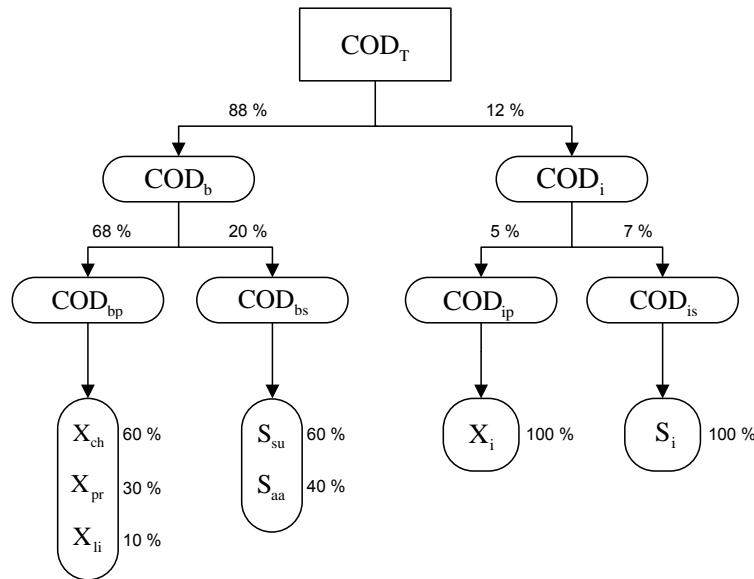


Figure 4.2: Schematic representation of the simplified COD fractionation. Percentages correspond to COD fractions immediately before each compound.

The influent total COD concentration can be divided into a biodegradable (COD_b) and a non-biodegradable (COD_i) fraction, both subdivided into soluble and particulate. The subdivision considers the physical size of the organic material.

The soluble biodegradable COD (COD_{bs}) was considered to be composed of sugars and amino acids (S_{su} and S_{aa}) and the other biodegradable soluble inputs were assumed to be zero (S_{va} , S_{bu} , S_{pro} , S_{ac} , S_{h2} and S_{ch4}). The soluble inert COD (COD_{is}) was allocated directly to S_i . The particulate biodegradable COD (COD_{bp}) was divided among the carbohydrates, proteins and lipids (X_{ch} , X_{pr} , X_{li}), and the particulate inert (X_i) was assumed

to be equal to the particulate inert COD (COD_{ip}). Ammonia (S_{in}) and bicarbonate (S_{ic}) were obtained from the data provided in Table 4.3. The anion concentration (S_{an}) was assumed to be equal to S_{in} according to Rosen e Jeppsson (2002), and the cation concentration (S_{cat}) was adjusted in each case based on each pH assumed in the simulation. The organic matter proportions between the carbohydrates, proteins and lipids were obtained by the characterization of the domestic wastewater, resulting in 60%, 30% and 10% of the corresponding particulate biodegradable COD, respectively, as reported by Orozco (2005) and Metcalf e Eddy (2007).

The initial biomass concentration of the seven microbial populations contained in the ADM1 (X_{su} , X_{aa} , X_{fa} , X_{c4} , X_{pro} , X_{ac} and X_{h2}) can be defined as follows:

$$X_i = \frac{Y_i}{Y_{nox}} X_{total} , \quad i = 17, \dots, 23 , \quad (4.7)$$

where, Y_i is the observed yield coefficient of each microbial group; Y_{nox} is the overall observed yield coefficient; and X_{total} is the total biomass concentration in the reactor measured as the volatile suspended solids. The Y_i and Y_{nox} values were obtained from the yield coefficients and decay rate (0.02 d^{-1}), respectively, as suggested by Batstone et al. (2002a) and Tugtas et al. (2006). The denitrifiers were assumed to be 40% of the butyrate, valerate and propionate degraders in the baseline model.

4.2.3.2 Definition of scenarios

From the assumptions made for the input fractionation and characterization, six different scenarios (S1-S6) were evaluated to investigate the effects of nitrate concentration on the SCNR. The proposed scenarios were based on the typical influent characteristic of domestic wastewater described by Metcalf e Eddy (2007): i) Scenarios S1, S2 and S3 correspond to weak, medium and strong domestic wastewater, respectively, with a nitrate concentration of 50 mg.L^{-1} ; ii) Scenario S4 considers strong domestic wastewater without the presence of nitrate (control); and iii) Scenarios S5 and S6 correspond to strong domestic wastewater with nitrate concentrations of 100 mg.L^{-1} and 20 mg.L^{-1} , respectively. These scenarios are summarized in Table 4.3.

The model simulations were used to investigate the effects of the change in the HRT on the SCNR under continuous conditions over 150 days. The composition of the simulated influent was the same as considered in Scenarios S3, S4, S5 and S6.

Table 4.3 - Different scenarios to simulate the effects of nitrate concentration on the SCNR in anaerobic-anoxic reactor for weak domestic wastewater (S1), medium domestic wastewater (S2), and strong domestic wastewater (S3 to S6)

Parameter/Compounds	Symbol	Units	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Total COD	COD _T	kg m ⁻³	0.27	0.50			1.00	
Particulate COD	COD _{bp}	kg m ⁻³	0.18	0.34			0.68	
Soluble COD	COD _{bs}	kg m ⁻³	0.054	0.10			0.20	
Volatile suspended solids	VSS	kg m ⁻³	0.095	0.16			0.315	
Total alkalinity	S _{alk}	kg CaCO ₃ m ⁻³	0.050	0.100			0.200	
Ammonium nitrogen	N-NH ₄	kg N m ⁻³	0.012	0.025			0.045	
Carbohydrates	X _{ch}	kg m ⁻³	0.110	0.204			0.408	
Proteins	X _{pr}	kg m ⁻³	0.055	0.102			0.204	
Lipids	X _{li}	kg m ⁻³	0.018	0.034			0.068	
Particulate inerts	X _i	kg m ⁻³	0.014	0.025			0.050	
Monosaccharides	S _{su}	kg m ⁻³	0.032	0.060			0.120	
Amino acid	S _{aa}	kg m ⁻³	0.022	0.040			0.080	
Soluble inerts	S _{si}	kg m ⁻³	0.019	0.035			0.070	
Inorganic carbon	S _{ic}	kmol C m ⁻³	0.0033	0.0067			0.010	
Inorganic nitrogen	S _{in}	kmol N m ⁻³	0.0009	0.0018			0.0036	
Cations	S _{cat}	kmol m ⁻³	0.0383	0.0417			0.0450	
Anions	S _{an}	kmol m ⁻³	0.001	0.002			0.004	
COD/NO ₃ ⁻ ratio			5.4	10	20	0	10	50
Nitrate concentration	S _{no3}	kg m ⁻³	0.05	0.05	0.05	0	0.1	0.02

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Batch reactor

4.3.1.1 Model calibration

The results of the model calibration are illustrated in Figure 4.9a. The experimental data were obtained through a series of batch assays allowing the inhibitory effects of nitrate on the methane production to be assessed; strict methanogenic sludge was used as the inoculum at an initial nitrate concentration of 0 (control), 10 and 37.5 mg N/L. Generally, the simulation results showed a good agreement with the experimental data.

Figure 4.9a indicates that the early addition of nitrate resulted in the immediate suppression of the methanogenesis in the 10 and 37.5 mg N/L solutions. The recovery of methanogenesis was concomitant to the complete reduction in the nitrate and the nitrite. The observed inhibition of the methanogenesis is attributed to the increased accumulation of nitrite. The inhibition of the methanogens by the nitrate and nitrite as well as the substrate competition between nitrate reducers and methanogens has been identified as the primary mechanisms involved in the suppression of the methanogenesis (Akunna et al., 1994). The continuous increase in the methane after the sixth day was observed even with zero concentrations of acetate. The kinetic constants values suggested in the ADM1

and the extension were estimated without isolating each stage of the anaerobic digestion process. In this case, several syntrophic relationships and a competition in the process are disregarded; consequently, the acetate derived from the decomposition of the biomass is not considered in the model. However, the input acetate is quickly consumed, and the continuous production of methane in the reactor is the result of the use of this substrate by the methanogenic Archaea acetoclastic and the hydrogenotrophic. A slight increase in the acetate concentration occurred concurrent to the complete nitrate and nitrite reduction, which was attributed to the cessation of the acetate utilization by the denitrifiers. This result is corroborated by a net increase in the percentage of the denitrifying after the nitrate and nitrite reductions. A net increase in the percentage of the acetoclastic methanogens was predicted at 0.5 and 1 days, which coincided with the complete nitrate and nitrite reduction as well as the beginning of the acetate utilization as a result of the methane production.

4.3.2 Simulation continuous reactor

4.3.2.1 Analysis of scenarios

Figures 4.4, 4.5 and 4.6 demonstrate the simulation results for the six scenarios described in Table 4.3. The variables analyzed were the COD removal, nitrate concentration, methane production, nitrogen gas, volatile fatty acids (VFA) concentration, pH and percentage of COD used by the denitrifying (DP) and methanogenic (MP) microorganisms.

From the results obtained from Scenarios S1, S2 and S3, it is observed that there was a lower organic matter removal efficiency in Scenarios S1 and S2 (Figure 4.4a). These results are attributed to the insufficient organic matter availability for the simultaneous AD/DN process. In this case, denitrification represents the primary route for the organic matter consumption (Figure 4.6b). The fastest nitrate reduction rates were observed in S3 (Figure 4.5a). However, a significant nitrate and nitrite accumulation (Figure 4.5a and b) was observed in S1 and S2 as a consequence of the inhibition of the methanogenic activity acetoclastic (Figure 4.4b). This inhibition caused an accumulation of the acetate and a reduction in the organic matter removal efficiency. This statement is corroborated by the lower methane production in S1 and S2 (Figure 4.4b). In S3, the initial suppression of the methanogenesis and its recovery is observed. In several studies, the nitrate and nitrite have shown to be inhibitory to the methanogenesis, partly due to the elevated level of the redox potential caused by the reduction in nitrate and partly to a direct toxic effect of the compound itself (Chen e Lin, 1993; Akunna et al., 1994). A slower reduction in the

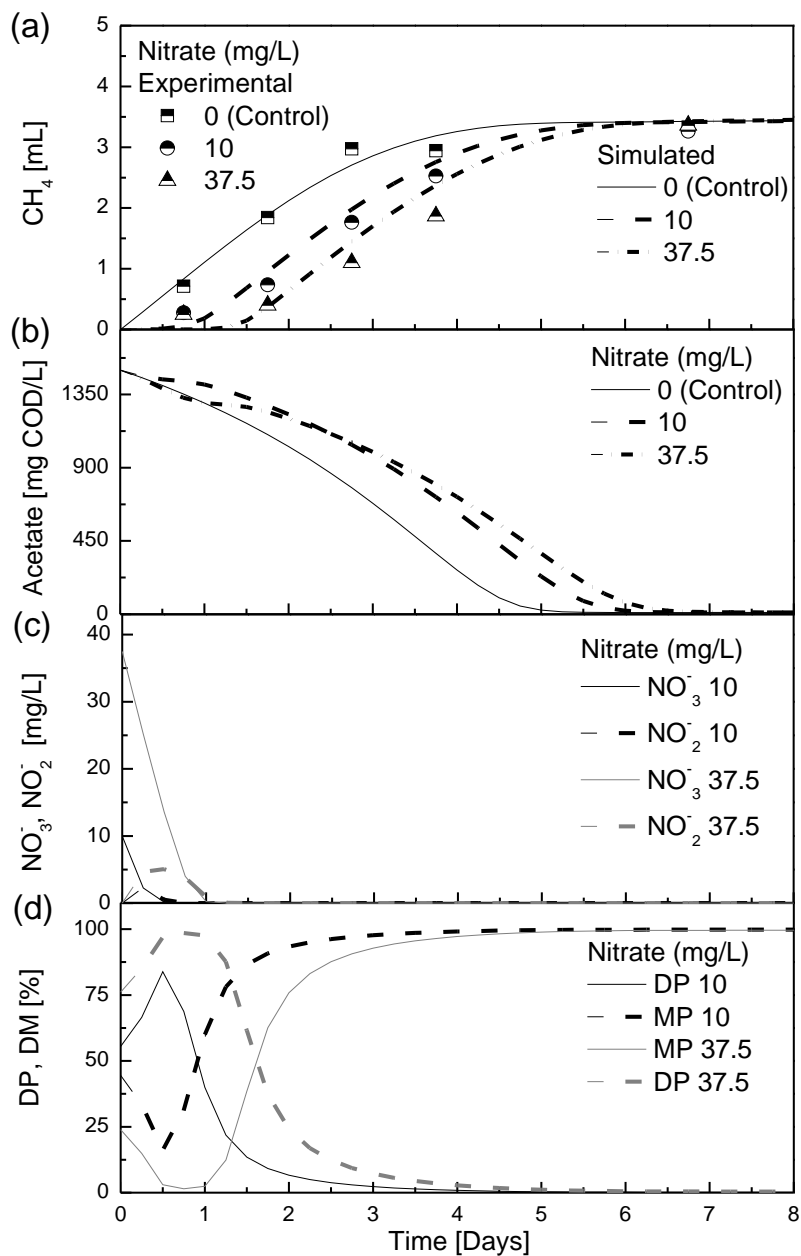


Figure 4.3: Model calibration for a batch reactor inoculated with strict methanogenic sludge after the addition of different concentrations of nitrate 0 (control), 10 and 37.5 mg N/L: (a) methane production; (b) production/consumption profiles of acetate; (c) consumption of nitrate; and (d) (DP) and (MP) % of COD used for the denitrification and methanogenic process, respectively.

nitrate and nitrite associated with S1 and S2, could be the reason for the slower nitrogen gas production (Figure 4.5c).

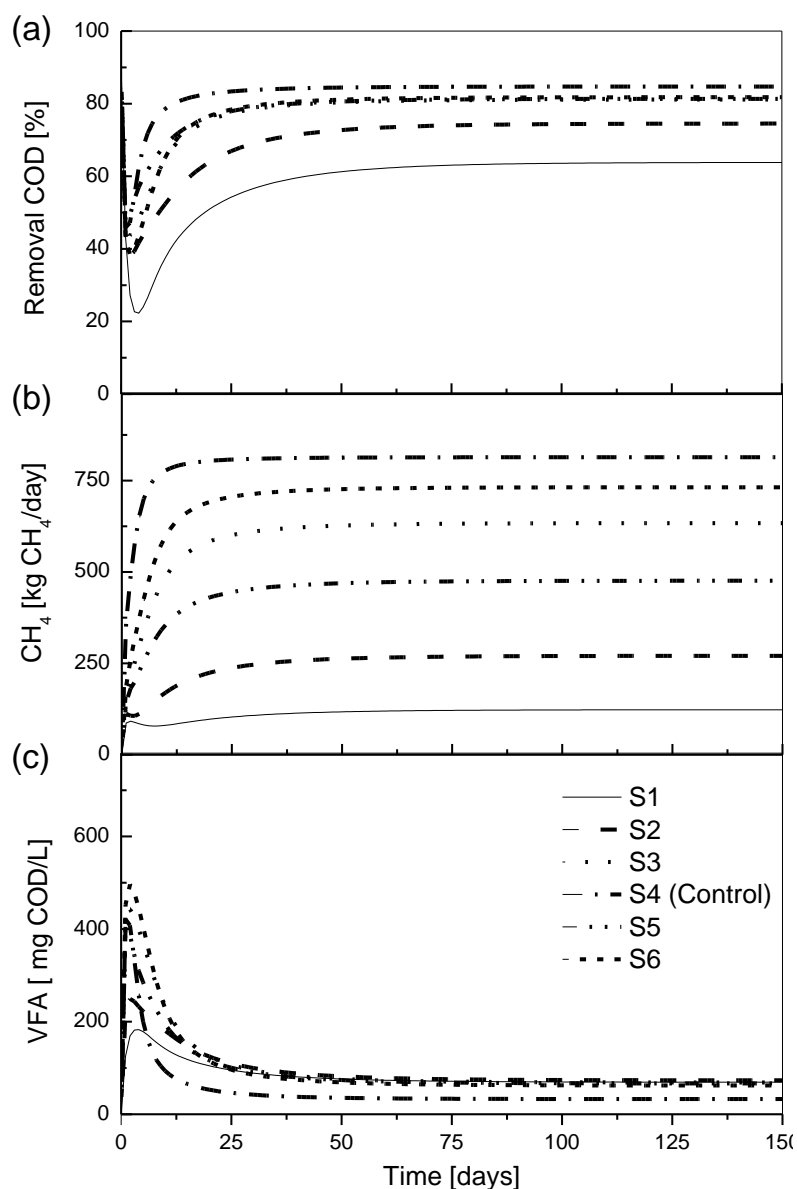


Figure 4.4: Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) removal COD; (b) methane production; and (c) VFA

The alkalinity can be generated in the system during the partial denitrification and causes a significant increase in the pH higher than of the control condition, thus confirming the occurrence of the denitrification process. Furthermore, Ramakrishnan and Gupta (2008) reported the increased alkalinity in the effluent as a result of the denitrification. This increase is due to the use of a strong acid (acetate) and a weak acid production (CO_2, aq) for the methanogenesis and denitrification processes. The pH value (Figure 4.6a) remains within the range of 6-9, as recommended in the literature. A pH value lower than six and higher than nine can inhibit both the acetogenic stage (Campos e Flotats, 2003; Huiliñir et al., 2008) and the denitrification process (Estuardo et al., 2008).

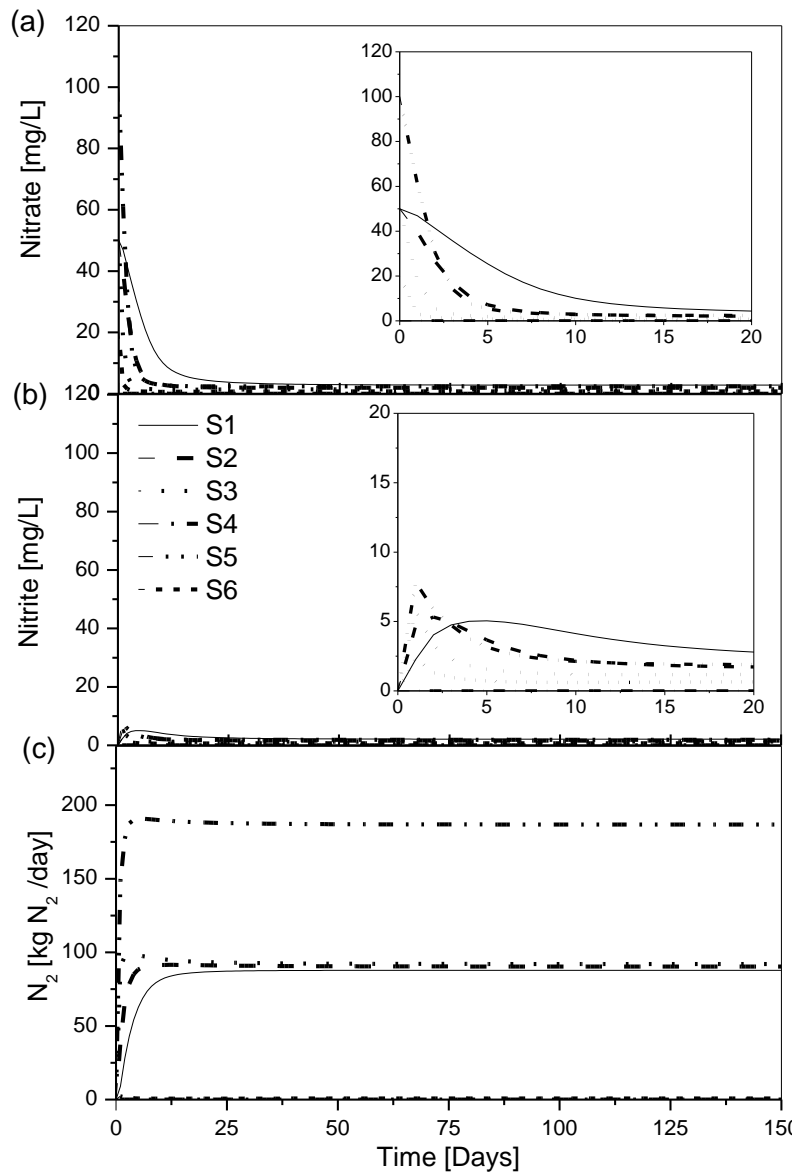


Figure 4.5: Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) consumption of nitrate; (b) consumption of nitrite; and (c) nitrogen gas production

The control scenario has the highest removal efficiency of the organic matter. However, the simulation results for the strong domestic wastewater indicate that in the presence of nitrate, the S3, S5 and S6 obtained the highest removal efficiency of the organic matter (Figure 4.4a). This finding could be explained by the largest consumption of both the VFAs (Figure 4.4c) by denitrifying and the acetate by acetoclastic methanogenic, resulting in the largest methane production and an increasing denitrification rate, as indicated in Figures 4.4b and 4.5a. In Figures 4.6b and c, it can be observed that for Scenarios S3 and S6, the primary route for the soluble organic matter consumption is the methanogenesis. Initially, the VFA is used for denitrifying, and the acetate is consumed then methanogenic process. The acetate is the predominant product, representing 45% of the total VFAs. This result agrees with those obtained by [Akunna et al. \(1994\)](#), [Bernet et al. \(1996\)](#) and [Mosquera-](#)

Corral et al. (2001). However, in S5, the primary route consumption of the organic matter is the denitrification, consequently, the methane production is lower. Additionally, it is possible to observe a rapid nitrate reduction rate during the initial days with respect to Scenarios S3, S5 and S6 (Figure 4.5a). A faster denitrification rate results in a pH within the ranges recommended for a high survival rate of the anaerobic and denitrifying microorganisms, even with the accumulation of acid in the reactor during the initial days.

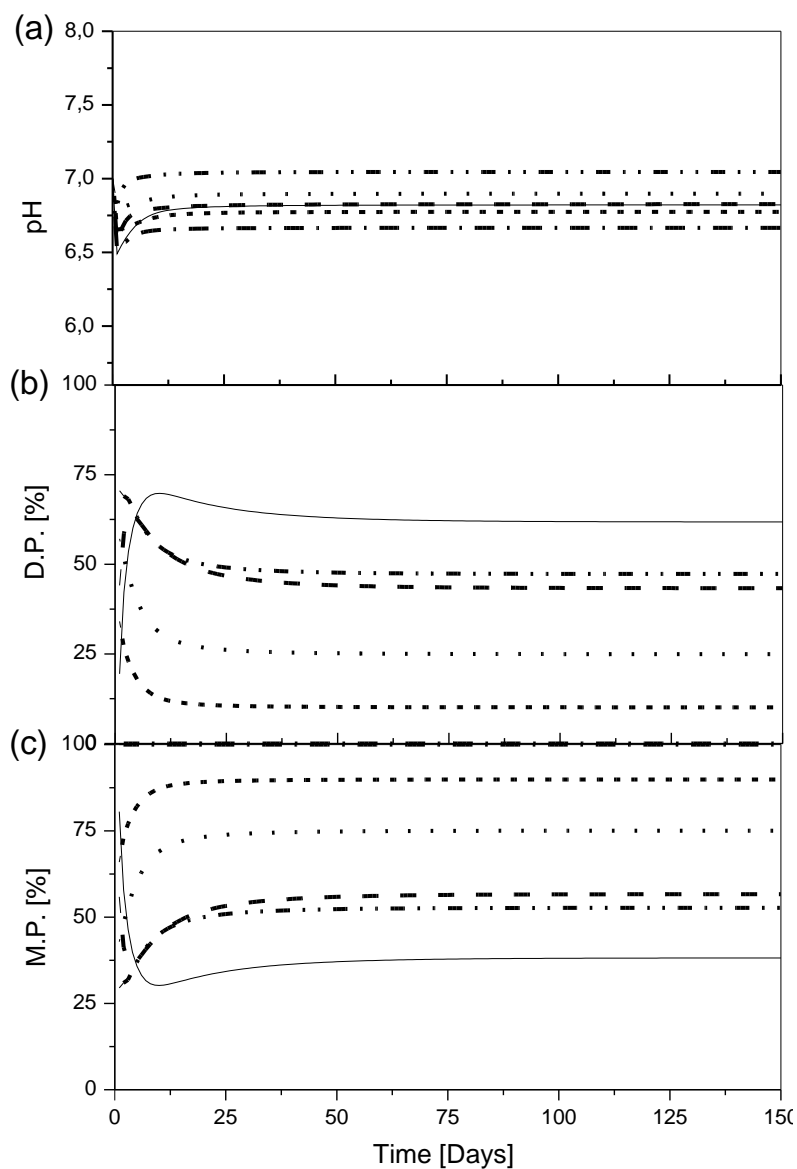


Figure 4.6: Results of the model simulation for continuous flow systems treating domestic wastewater: (a) pH; (b) (DP) % of COD used for denitrification; and (c) (MP) % of COD used for methanogenic.

Although Scenarios S2 and S5 have the same COD/NO_3^- ratio, it is observed that the organic matter removal efficiency and the gas nitrogen production in S5 were higher due to increased availability of the electron donor to perform the denitrification process. The nitrate and nitrite accumulation resulted in a slower rate of the initial methane production. Therefore, although Scenarios S3, S5 and S6 have similar values of organic matter removal efficiency, it can be observed that Scenario S6 is more favorable for achieving the AD/DN

processes in terms of the SCNR. In this scenario, approximately 70% of the organic matter is removed, and the methane production and nitrate reduction rates are higher. This behavior has also been experimentally observed by [Akunna et al. \(1992\)](#). They reported that the simultaneous denitrification and methanogenesis process occurred at $8.86 \leq \text{COD}/\text{NO}_3^- \leq 53$, while only denitrification was observed at $\text{COD}/\text{NO}_3^- \leq 8.86$. Although S6 has a higher methane production, a few researchers reported that the considerable losses of methane in the anaerobic reactors treating domestic wastewater are primarily due to the inappropriate gas-liquid-solid (GLS) separator device design, construction, and operation. Moreover, the inevitable loss of the dissolved methane in the effluent represents a considerable fraction of the total methane produced from the low-strength wastewaters ([Kobayashi et al., 1983](#); [Foresti et al., 2006](#)).

4.3.2.2 The effect of HRT on SCNR

Figures [4.7](#), [4.8](#) and [4.9](#) illustrate the effects of the HRT on the following properties: COD removal, nitrate concentration, methane production, pH, VFA production, nitrogen production, DP and MP. The HRT was gradually decreased from 15 to 4 hours as follows: 15, 10, and 4 hours on day 0, 50, and 100, respectively.

Figure [4.7a](#) depicts a decrease in the organic matter removal efficiency when the HRT decreases from 15 to 4 hours. The reason for the reduction in the COD removal efficiency was observed because of the insufficient contact time available for the microorganisms to mineralize the organic matters, allowing a part of the influent COD to leave the reactor without proper treatment ([Leitao et al., 2006](#)). The organic matter removal efficiency obtained in all of the scenarios was observed to be similar, with the exception of the control scenario. This finding indicates that for the same increase in the HRT from 6 to 15 hours during the SCNR for strong domestic wastewater, the soluble organic matter supply is limited at the beginning of the experiment, thus incomplete denitrification occurs, resulting in the accumulation of the acetate and a decrease in the COD removal. In S5, the soluble organic matter removal rate is higher in the first day of the 15 hour HRT. This result may be attributed to the faster utilization of the valerate, butyrate, propionate and acetate by the denitrifying microorganisms (Figure [4.9b](#)) in the initial days as well as increasing the fermentation rate of higher order VFAs due to an increase in the population size of the fermenting species after all of the N-oxides were consumed. The results of the effluent VFA concentration and DP support this observation: at longer HRTs (15 hour), an increased VFA consumption rate and a reduction in the denitrifiers from 75% to 37%

was observed.

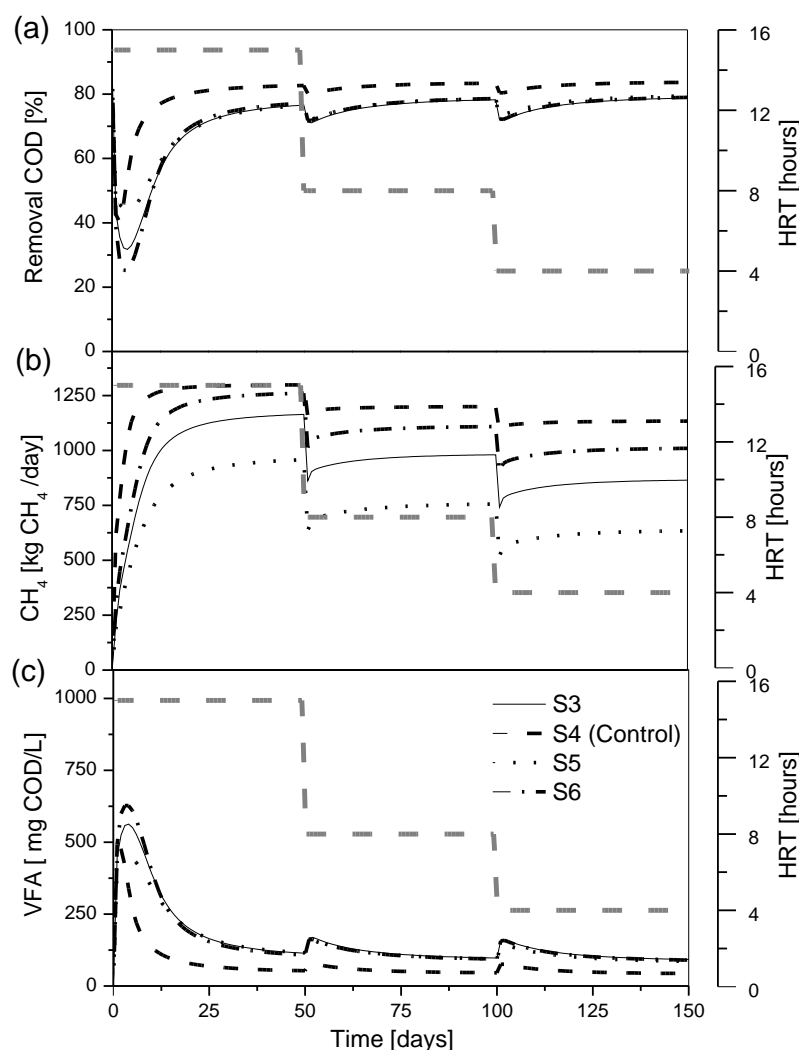


Figure 4.7: Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) removal COD; (b) methane production and (c) VFA

Figure 4.7b depicts a decline in the methane production due to the decreasing HRT in all of the scenarios, which caused a significant impact in S5. This result could be attributed to the inhibition of the acetoclastic methanogens as a result of the accumulation of the nitrates and nitrites (Figures 4.8a and b). The decrease in the nitrate reduction rate and the lowest methane production is confirmed.

Figure 4.9a indicates that there was a small reduction in the pH in the initial moments, where the HRT decreased, and remained without any variations. This result is primarily related to the accumulation of the VFA. However, when the VFA consumption rate is higher (Scenario S5), a increase in the pH during the initial hours is observed. It is interesting to note that when the HRT is equal to 15 hours, the VFA consumption rate is lower in Scenario S6, and the pH decrease and then increase thereafter. The decrease in the pH was caused by fermentation, and the increase in the pH was caused by denitrification.

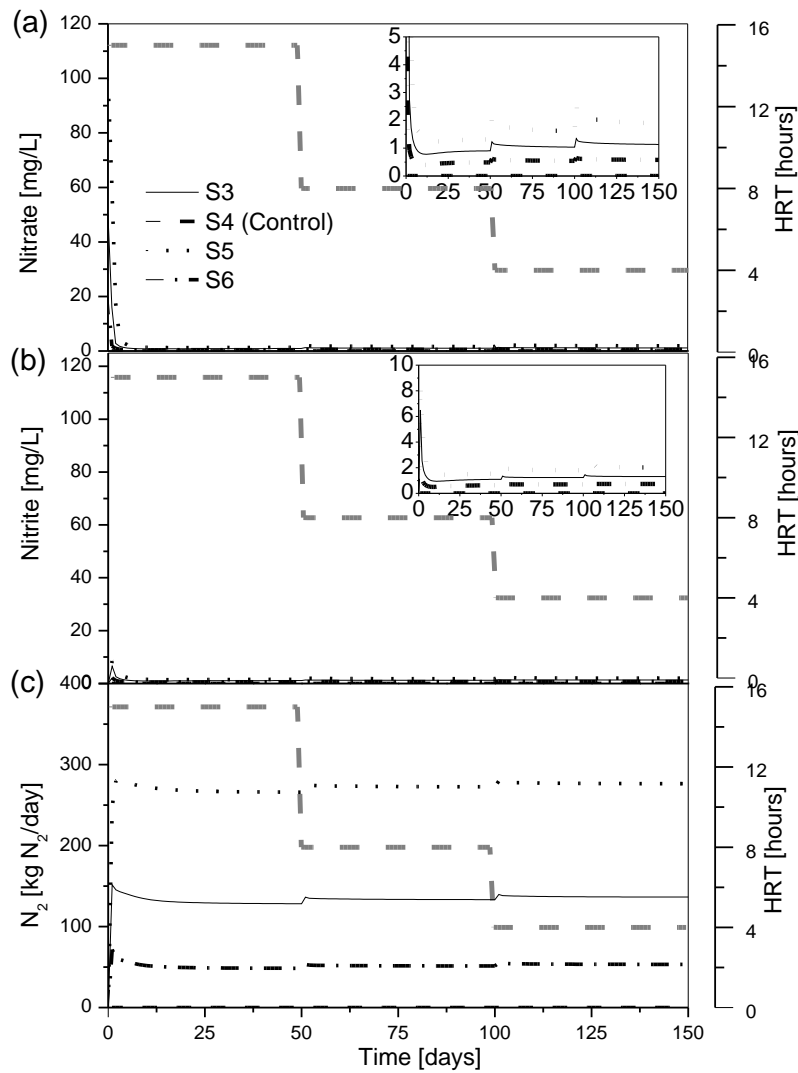


Figure 4.8: Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) consumption of nitrate; (b) consumption of nitrite; and (c) nitrogen gas production

Thus, the pH varied due to the balance of the fermentation and denitrification activities in simultaneous methanogenesis and denitrification processes in the domestic wastewater. Generally, it can be observed that the alkalinity can be generated during the denitrification process with an increase in the pH, which leads to a increase in the pH compared to that of the control.

4.4 Conclusions

A mathematical model of the AD/DN processes for domestic wastewater based on the ADM1 was presented. The model simulations for batch experiments conducted with the sludge of domestic wastewater fed with acetate for various initial nitrate concentrations agreed well with the experimental data. The simulation results under continuous conditions clearly indicate that the best scenario for the AD/DN processes in reactors treating

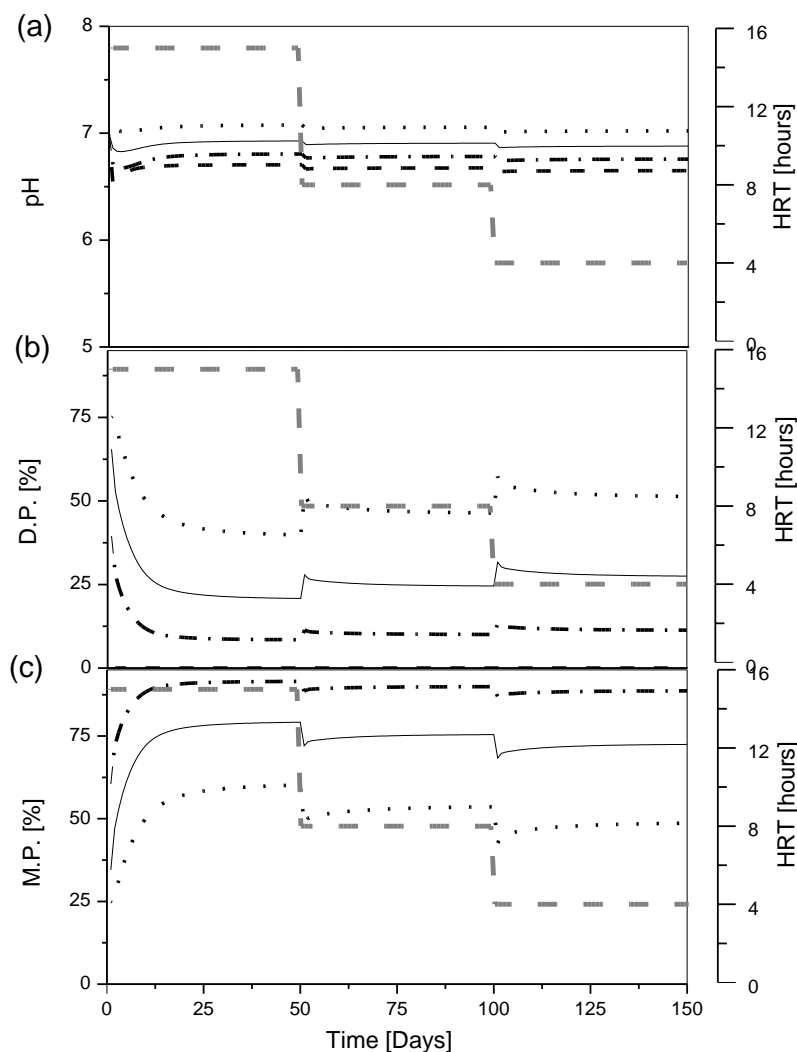


Figure 4.9: Results of the model simulation for continuous flow systems treating strong domestic wastewater experiencing three step decrements in the HRT from 15 to 4 hours: (a) pH; (b) (DP) % of COD used for denitrification; and (c) (MP) % of COD used for methanogenic

domestic wastewater was S5 where the COD/NO_3^- ratio equaled 10 and the HRT equaled 15 hours. However, when the COD/NO_3^- ratio is higher (> 10), as in S3 and S6, it is necessary to increase the HRT to improve the SCNR. In this case, there is a longer substrate contact time with the microorganism a greater efficiency of the removal of organic matter and nitrogen into the reactor. When the organic matter is limited, accumulation of the denitrification intermediates occurs, and a lower efficiency is observed in removing the organic matter. To treat the strong domestic wastewater, the primary route of consumption for the organic matter is denitrification and, consequently, the accumulation of the VFA acetate as the prime inhibition product of the methane production. Model calibration is needed to use the proposed mathematical model to model the full-scale anaerobic reactors fed with domestic wastewater.

Modeling of simultaneous carbon and nitrogen removal in an anaerobic-anoxic reactor treating salmon fishery wastewater

*Artigo submetido para publicação na revista
Water Research (0043-1354),
Fator de impacto (JCR 2014): 5.528.*

Abstract

This chapter presents the modeling of the SCNR, hereby extending the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with denitrification processes for a synthetic wastewater generated by a fish processing industry. The model was calibrated and validated using previously published experimental data from a batch reactor with suspended biomass fed with a mixture of a synthetic substrate and a saline protein-rich salmon-plant effluent. Based on a sensitivity analysis, five parameters of the original ADM1 and of the denitrification processes were estimated using iterative methods, which optimized the parameters with experimental results. Simulation with calibrated parameters indicated good agreement with experimental data, with the mean absolute error below 40%. The differences between the experimental and simulated data in the first 5 hours were observed because lag or a death phase are not considered in the ADM1 model. Cross-validation results indicated that the calibrated model was able to predict the experimental results of effluent COD, acetate, propionate, butyrate, nitrate and nitrite flows with good accuracy. This study demonstrates a useful approach for the implementation of the model for the treatment of a specific industrial wastewater.

keywords

Simulation; Denitrification; Anaerobic Digestion Model No. 1; salmon fishery wastewater

5.1 Introduction

The wastewater composition from the fish processing industry varies widely depending on the mode of operation of the processing plants. It contains large amounts of biodegradable organic matter, mainly in the form of proteins and lipids and high levels of salts, e.g. Cl^- , Na^+ , K^+ , and Mg^+ , especially when sea water is used in the processing. In addition, a high ammonia concentration is sometimes observed due to the high blood content of the wastewater. Among the different types of treatments for these wastewaters, biological processes are the most appropriate (Chowdhury et al., 2010).

Although aerobic processes are traditionally used in the treatment of industrial effluents, anaerobic processes are gaining prominence due to their advantages, such as lower sludge production, renewable energy production (biogas), smaller area requirements and suitability for the further degradation of pollutants from high-load effluents ($\text{COD} > 4000$ mg/L), such as those produced by the fish industry (Chernicharo, 2007; Appels et al., 2011). However, the nitrogen removal in the anaerobic system is practically negligible, occurring only in the transformation of the organic nitrogen into ammonium nitrogen (ammonification).

The biological treatment method to remove organic matter and nutrients is usually accomplished through the anaerobic-anoxic-aerobic (A^2O) process. The process for nitrogen removal, includes autotrophic nitrification and heterotrophic denitrification, which consecutively convert nitrate (NO_3^-) to nitrite (NO_2^-), nitric oxide (NO), nitrous oxide (N_2O) and finally to nitrogen gas (N_2) by denitrifying bacteria under anoxic conditions. This process is characterized by high energy demand, operational costs and the problems of sludge disposal (Kim et al., 2013). The integration of anaerobic digestion and denitrification (AD/DN) processes in an anaerobic pre-treatment system for simultaneous carbon and nitrogen removal (SCNR) is an approach that can change the traditional concept of biological nitrogen removal. This configuration could lead to a SCNR reduction in treatment costs, the removal of toxic compounds, lower energy consumption and reduced sludge production (Chuan et al., 2009; Winkler et al., 2015).

Recent studies have reported the use of integrated AD/DN processes in anaerobic pre-treatment systems to SCNR treat wastewaters generated by the fish processing industry (Huiliñir et al., 2011, 2012). As can be seen, there have been several experimental efforts in published, but, aspects such as the modeling of the process have scarcely been studied. Tugtas et al. (2006) presented a first attempt, including the denitrification process in four steps ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) to the Anaerobic Digestion Model No. 1

(ADM1) model; however, this work does not include important variables such as the pH. [Huiliñir et al. \(2009, 2011\)](#) have proposed models, however, the models were developed in a steady state and specially for biofilm processes. Therefore, there is still a necessity for improving the modeling of SCNR for fishery wastewater.

Mathematical models have proven their effectiveness for process design and operation. With respect to anaerobic digestion, the ADM1 model was proposed as a common platform for designing, developing, and validating models of anaerobic digestion processes ([Batstone et al., 2002a](#)). Then, over the last ten years, ADM1 has become a practical tool for dynamic modeling of anaerobic digestion. This model allows for the simulation and prediction of anaerobic processes under different states and operating conditions, and has been frequently expanded to accommodate an increasing range of processes ([Batstone, 2006c](#); [Penumathsa et al., 2008](#); [Girault et al., 2012](#); [Souza et al., 2013](#)). Although the inclusion of denitrification in ADM1 has been proposed ([Tugtas et al., 2006](#)), the application of this modified ADM1 to fishery wastewater has not yet been proposed. The use of a widely accepted model could help the fishery industry in the application and implementation of new biological technology such as SCNR.

Thus, the present chapter proposes an approach for modeling the SCNR in an anaerobic/anoxic reactor fed with a synthetic substrate to mimic the wastewaters generated by the fish processing industry. The model was calibrated and validated by using lab-scale data from a batch reactor, as proposed by ([Huiliñir et al., 2012](#)).

5.2 Methodology

5.2.1 Model description and implementation

The original ADM1 is described in a scientific and technical report prepared by an International Water Association (IWA) Task Group ([Batstone et al., 2002a](#)). This model takes into account seven bacterial groups. The biological degradation processes are described using Monod kinetics, while the extracellular processes (disintegration and hydrolysis) and the biomass decay are described by using first order kinetics.

The ADM1 extension with denitrification for salmon fishery wastewater was coded using the Matlab/Simulink ® 2010a toolset following the original ADM1 by [Batstone et al. \(2002a\)](#). The model was implemented as a set of ordinary differential equations using the ODE15s as the numerical solver.

Based on the experimental observations previously presented in [Huiliñir et al. \(2012\)](#) carbohydrates and their degradation intermediates were neglected as the organic compo-

nents of the substrate particulate. Therefore, the complex substrate used in this work is defined as protein and lipids. As protein and lipids in the fishery wastewater have a recalcitrant fraction (Aspe et al., 1997), and based on the ADM1 model and experimental evidence, it was assumed that the protein and lipids has a biodegradable part and an inert part.

The proposed model considered only a two-step denitrification process ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$). This assumption is consistent with many nitrification and denitrification models, including those proposed by Viraj e Bruce (2000), Henze et al. (2000), and Huiliñir et al. (2009). Denitrifier biomass (facultative anaerobes) was introduced as a fraction of the fermentative consortia that is capable of fermenting valerate, butyrate and propionate in the absence of N-oxides (nitrate and nitrite) (Tugtas et al., 2006). In the presence of N-oxides, it was assumed that butyrate, valerate, propionate, and acetate were the electron donors utilized by the denitrifiers (Kluber e Conrad, 1998a). In accordance with Aquino e Stuckey (2008), the hydrogen (H_2) consumption was omitted because of the slow consumption due to the competition of the denitrifiers with the hydrogenotrophic methanogens. Furthermore, the consumption of sugars, amino acids, and long-chain fatty acids (LCFAs) by denitrifiers was neglected also because of their slower consumption kinetics (Tugtas et al., 2006).

The pH charge balance prediction proposed by Batstone et al. (2002a) was modified by adding the concentration of NO_3^- and NO_2^- ions. Denitrifying and anaerobic microorganisms were assumed to reach optimal growth at a nearly neutral pH (Campos e Flotats, 2003; Estuardo et al., 2008).

Figure 5.1 indicate the proposed conceptual model for the simultaneous AD/DN processes of salmon fishery wastewater. It includes the following biochemical processes: (1) hydrolysis from protein; (2) hydrolysis from lipids; (3) acidogenesis from amino acids; (4) acetogenesis from long-chain fatty acids; (5) propionate from acetogenesis; (6) butyrate and valerate acetogenesis; (7) acetoclastic methanogenesis; (8) hydrogenotrophic methanogenesis; (9) nitrate reduction; (10) nitrite reduction; and (9) the death and disintegration of biomass into carbohydrate, protein, lipids, and inert substances. The biological kinetic rate expressions and the stoichiometric parameters of the extended ADM1 model related to the AD/DN process are reported in the Petersen matrix form as indicated in Table 5.1.

The degradation equations of the soluble substrate (valerate, butyrate, propionate and acetate, $i=4-7$) in ADM1 including denitrification processes with the proposed modification is given by:

Table 5.1 - Denitrification process included in the modified Anaerobic Digestion Model no1

Component \rightarrow	i	4	5	6	7	25	26	27	30	Process rate ($\rho_{j,n}$)
j	Process	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{no3}	S_{no2}	S_{n2}	$X_{f,nox}$	(kg COD $m^{-3} \cdot d^{-1}$)
8-1	Uptake of vale-rate	NO_3^-	-1			$-(1-Y_{c4})/1.14$	$(1-Y_{c4})/1.14$		Y_{c4}	$k_{no3,va} \frac{S_{va}}{K_{no3,va} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
8-2		NO_2^-	-1				$-(1-Y_{c4})/0.57$	$(1-Y_{c4})/0.57$	Y_{c4}	$k_{no2,va} \frac{S_{va}}{K_{no2,va} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
9-1	Uptake of buty-rate	NO_3^-	-1			$-(1-Y_{c4})/1.14$	$(1-Y_{c4})/1.14$		Y_{c4}	$k_{no3,bu} \frac{S_{bu}}{K_{no3,bu} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
9-2		NO_2^-	-1				$-(1-Y_{c4})/0.57$	$(1-Y_{c4})/0.57$	Y_{c4}	$k_{no2,bu} \frac{S_{bu}}{K_{no2,bu} + S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
10-1	Uptake of pro-pionate	NO_3^-		-1		$-(1-Y_{pro})/1.14$	$(1-Y_{pro})/1.14$		Y_{pro}	$k_{no3,pro} \frac{S_{pro}}{K_{no3,pro} + S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
10-2		NO_2^-		-1			$-(1-Y_{pro})/0.57$	$(1-Y_{pro})/0.57$	Y_{pro}	$k_{no2,pro} \frac{S_{pro}}{K_{no2,pro} + S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
11-1	Uptake of acetate	NO_3^-			-1	$-(1-Y_{ac})/1.14$	$(1-Y_{ac})/1.14$		Y_{ac}	$k_{no3,ac} \frac{S_{ac}}{K_{no3,ac} + S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{no3}}{k_{no3} + S_{no3}}$
11-2		NO_2^-			-1		$-(1-Y_{ac})/0.57$	$(1-Y_{ac})/0.57$	Y_{ac}	$k_{no2,ac} \frac{S_{ac}}{K_{no2,ac} + S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{no2}}{k_{no2} + S_{no2}}$
20	Decay								-1	$k_{dec} X_{f,nox}$

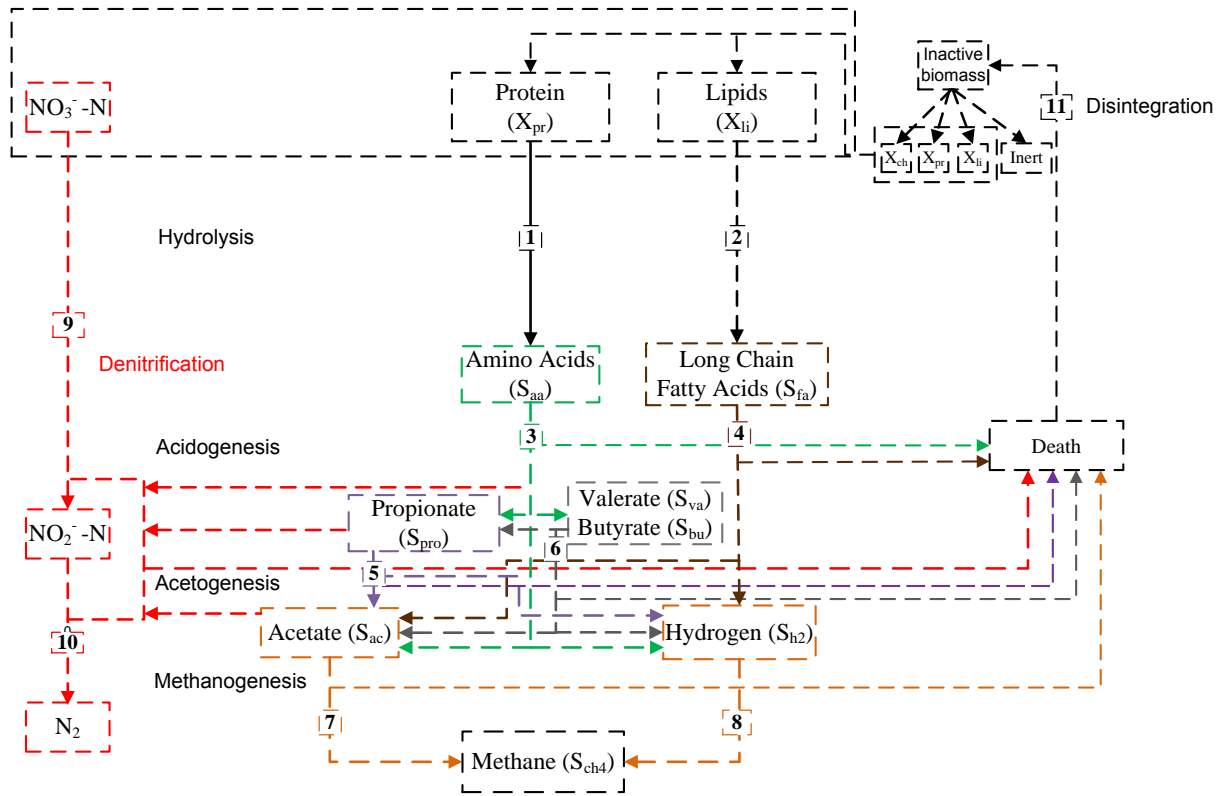


Figure 5.1: Conceptual model of the simultaneous AD/DN processes of salmon fishery wastewater.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{in,i} - S_{liq,i}) - \sum_{j=5-7} \rho_j \nu_{i,j} - \sum_{j=8-10} (\rho_j + \rho_{j,nox}) \nu_{i,j} - \rho_{11} \nu_{7,11} I_{nox} - \rho_{j,n} \quad (5.1)$$

In Equation 5.1, the first term of the right side is the substrate mass balance for a continuous stirred-tank reactor (CSTR). The second term represents the process equations for the uptake of amino acids by fermentation, obtained from the ADM1 matrix. The third term is the fermentation (acetogenesis) of soluble compounds i in the absence of N-oxides by denitrifiers. The fourth term represents the methanogens obtained by the ADM1 matrix multiplied by an N-oxide inhibition factor (I_{nox}) to account for the inhibitory effect of N-oxide on acetoclastic methanogens. The inhibitory effect was simulated using non-competitive inhibition functions. The fifth term represents the uptake of soluble substrates by denitrifiers in the presence of nitrate and nitrite. The general rate equation for the utilization of butyrate, valerate and propionate by facultative anaerobes in the absence of N-oxides is expressed as:

$$\rho_{j,nox} = k_{m,j} \frac{S_i}{K_S + S_i} \left[\frac{K_{S,no3}}{K_{S,no3} + S_{no3}} \frac{K_{S,no2}}{K_{S,no2} + S_{no2}} \right] \times \frac{S_i}{S_{va} + S_{bu} + S_{pro}} X_{f,nox} , \quad (5.2)$$

where $k_{m,j}$ is the rate constant for the fermentation of process j (kg substrate COD/kg biomass-COD.d), and $X_{f,nox}$ is the population facultative anaerobes (kg biomass-COD/m³). The general rate equation for the utilization of N-oxides (nitrate, nitrite and nitrogen gas, $i = 25-27$) is defined as follows:

$$\frac{dS_{i,nox}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{in,i,nox} - S_{liq,i,nox}) + \rho_{j,n} , \quad (5.3)$$

where $S_{i,nox}$ is the concentration of N-oxide i (kg N/m³) and $\rho_{i,nox}$ is the rate of production/consumption of N-compound i as a result of denitrification (kg N/m³.d). Equation 5.4 represents the mass balance used by the ADM1 model to describe the dynamic behavior of particulates in the liquid phase:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{qX_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{X_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum \rho_j \nu_{i,j} , \quad j = 1, 3, 4, 6 - 12, 14 - 20. \quad (5.4)$$

To predict the pH temporal profile and associated potential inhibition in acid-base equilibrium, the charge balances of the ADM1 model were then modified by adding the $S_{NO_3^-}$ and $S_{NO_2^-}$ components (Huiliñir e Montalvo, 2013), see Equation 5.5,

$$S_{Cat+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{NO_3^-} - S_{NO_2^-} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 , \quad (5.5)$$

where, S_{Ac^-} , S_{Pr^-} , S_{Bu^-} , S_{Va^-} , $S_{NH_4^+}$, $S_{HCO_3^-}$, $S_{NO_3^-}$ and $S_{NO_2^-}$ are the concentrations of ionized forms of buffer components.

Whereas the nitrogen gas is assumed to obey the ideal gas law and exists at a temperature that is equivalent to the liquid phase temperature in a constant volume (completely mixed) and a constant pressure headspace (Batstone et al., 2002a), the general dynamic gas phase concentration equation of nitrogen gas is written by Equation 5.6:

$$\frac{dS_{gas,N_2}}{dt} = \frac{S_{gas,N_2} q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,N_2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} , \quad (5.6)$$

where S_{gas,N_2} is the gas phase concentration of gas of nitrogen; q_{gas} is the gas flow outside the reactor; and V_{gas} is the reactor gas volume (headspace volume). ρ_{T,N_2} is the specific mass transfer rate of gas nitrogen expressed as follows:

$$\rho_{T,N_2} = k_L a (S_{liq,N_2} - 28 K_{H,N_2} p_{gas,N_2}) , \quad (5.7)$$

where $k_L a$ is the volumetric gas-liquid mass transfer coefficient, K_{H,N_2} is the Henry's law coefficient of nitrogen, S_{liq,N_2} is the liquid phase concentration of nitrogen gas and p_{gas,N_2} is the gas phase pressure of nitrogen calculated from the ideal gas law as follows:

$$p_{gas,N_2} = S_{gas,N_2} RT . \quad (5.8)$$

By summing the gas phase concentration of all gas components, a dynamic behavior is shown (CH₄, CO₂, H₂ and N₂), and the total pressure of the gas phase above the liquid

is equal to one atmosphere minus the vapor pressure of water at the specified reactor temperature. The gas production rate can be estimated by Equation 5.9:

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} + \rho_{T,N_2} \right). \quad (5.9)$$

The set of governing equations is solved simultaneously to simulate the dynamics and biological kinetics in reactors. Details about model governing equations, input parameters, and underlying assumptions are described in [Batstone et al. \(2002a\)](#) and [Tugtas et al. \(2006\)](#).

5.2.2 Experimental setup and initial conditions

Experimental observations from a characterization study of the SCNR process using salmon effluents carried out by ([Huiliñir et al., 2012](#)) were used for modelling, calibration and validation. During these experiments, an inoculum was obtained from a fed batch reactor, which was fed weekly to obtain an HRT of 125 days.

During two years of operation, the removal efficiencies of nitrate and total organic carbon (TOC) reached 100 and 79%, respectively. In addition to peptone substrate, 24 g L⁻¹ of NaCl was added to mimic a fish and salmon effluent. The experiments were performed at a temperature of 37 °C and at a constant pH of 7.5 in batch reactors with liquid and gas volume equal to 800 and 195 mL, respectively. More details about the experimental set-up, analytical methods and operating condition can be found in ([Huiliñir et al., 2012](#)).

In the experiments conducted by [Huiliñir et al. \(2012\)](#), the initial nitrate concentration was varied to obtain C/N ratios ranging from 2.0 to 63.0 mg TOC/ mg NO₃⁻. In this study, two sets of experimental data were chosen for calibration and direct validation (data set D1) and cross validation (data set D2) of the proposed model. Furthermore, experimental data measured in TOC were converted to COD because this is the ADM1 unit. The COD/TOC conversion factor of 2.185 mg COD/ mg TOC was based on experiments conducted by ([Aspé et al., 2001](#)) with wastewater from the salmon industry. The authors found a linear correlation with a regression coefficient (R²) equal to 0.921.

The influent COD concentrations of data set D1 and D2 were 2,720 mg COD /L and 2,904 mg COD/L, respectively. The initial nitrate concentrations of data set D1 and D2 were 34.95 mg NO₃⁻/ L and 85.95 mg NO₃⁻/ L, respectively. The initial biomass concentration of the seven microbial populations contained in the ADM1 (X_{aa}, X_{c4}, X_{pro}, X_{ac} and X_{h2}) are defined as follows:

$$X_i = \frac{Y_i}{Y_{nox}} X_{total} , \quad i = 17, \dots, 23 , \quad (5.10)$$

where Y_i is the observed yield coefficient of each microbial group, Y_{nox} is the overall observed yield coefficient, and X_{total} is the total biomass concentration in the reactor measured as volatile suspended solids. The Y_i and Y_{nox} values were obtained from the yield coefficients and decay rate (0.02 d^{-1}) as suggested by [Batstone et al. \(2002a\)](#) and [Tugtas et al. \(2006\)](#), respectively. Denitrifiers were assumed to be 40% of the butyrate, valerate and propionate degraders in the baseline model.

5.2.3 Sensitivity analysis

Sensitivity analysis has been widely applied to reduce the complexity of parameter estimation procedure, to determine the significance of model parameters and to identify the dominant parameters ([Tartakovsky et al., 2008](#)). Therefore, a parametric sensitivity analysis was performed to define the most sensitive parameters of the ADM1 extension. The parameters evaluated were hydrolysis constant rates for proteins ($k_{hyd,pr}$), Monod maximum specific substrate uptake rate (k_m), and half-saturation constant (K_S). Although [Jeong et al. \(2005\)](#) mentioned that the yield of product on substrate (f) and yield of biomass production (Y) values showed high sensitivities to components of the ADM1 extension analyzed, in this study these parameters were negligible due to their small variations. Concerning to parameters denitrification only the half saturation coefficient of component i on process j ($K_{S,j}$) and Monod maximum specific uptake rate for process j ($k_{m,j}$) were evaluated.

The sensitivities were quantified in terms of the variation of measurable process variables under the perturbation of model parameters in their neighborhood domain. The average of absolute differences between simulation results with prior determined parameters values suggested by [Soto et al. \(2002\)](#), [Gonzalez et al. \(2005\)](#), [Tugtas et al. \(2006\)](#), and [Batstone et al. \(2002a\)](#) and with parameters with a relative change of target parameter was used as the sensitivity index (SI), as presented in the following equation:

$$SI = \frac{\sum |C_{STD}(t) - C_{SENS}(t)|}{N}, \quad (5.11)$$

where $C_{STD}(t)$ and $C_{SENS}(t)$ are the simulation results with the suggested parameter values and the parameters with a relative change of target parameter, respectively, for each given time (t), and N is the number of data. The sensitivity analysis of kinetic parameters for four components was carried out by changing the value of a target parameter from 50% to 50% with respect to their suggested values ([Jeong et al., 2005](#)).

5.2.4 Model calibration and validation procedure

Calibration of the more sensitive model parameters was carried out. Model calibration was performed on an expert basis by a trial and error approach, driven by knowledge from the sensitivity analysis and using the parameter ranges reported in the literature as constraints. The iterative procedure reported by [Mendes et al. \(2015\)](#) was applied.

Direct and cross validation are usually considered as to be steps of the model validation procedure. The data then were then divided into two subsets as recommended by [Donoso-Bravo et al. \(2011\)](#): (1) data used during model calibration (data set D1) for direct validation, and (2) unseen data (data set D2) for cross validation. The accuracy of the predictions for direct and cross validation were evaluated by using the mean absolute error, which was classified as a quantitative prediction with high ($\pm 10\%$), medium (10-40%) or low (40-70%) accuracy ([Batstone e Keller, 2003](#)).

Model calibration was performed by comparing the model results with the experimental measurements for the nitrate, nitrite, COD, butyrate, propionate, and acetate concentrations and adjusting the unknown parameter until the model results adequately fit the experimental observations. Optimization was made using the `fminsearch` optimization function in the MATLAB® toolbox, which is based on the Nelder-Mead simplex algorithm. The biomass initial values are key parameters in the model calibration. The typical strategy proposed by [Donoso-Bravo et al. \(2011\)](#) was used to optimize the initial biomass values. It consists of simulating the process several times until the biomass concentrations are constant. After the calibration and direct validation process were complete, cross-validation was performed to verify the agreement between the model results and the experimental measurements using the previously calibrated value parameter. The cross-validation was performed using independent data set D2.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Sensitivity analysis and model calibration

The results of the sensitive analysis for organic matter (COD) and nitrate reduction (NO_3^-) are indicated in the Figures 5.2 and 5.3, respectively. As indicated in Figures 5.2a,b,c and 5.3a,b,c, the parameters, proteins hydrolysis constant ($k_{\text{hyd,pr}}$), Monod maximum specific uptake rate for amino acids utilizers ($k_{\text{m,aa}}$) and half saturation value for amino acids utilizers ($K_{\text{S,aa}}$) indicate more influence in the COD and NO_3^- . High sensitivity values were also observed for Monod maximum specific uptake rate for acetate utilization

rates by the denitrifiers ($k_{no3,ac}$) and half saturation value for the utilization of the acetate by the denitrifiers ($K_{S,no3,ac}$) (5.2d and 5.3d). Based on the sensitivity results, we decided to use $k_{hyd,pr}$, $k_{m,aa}$, $K_{S,aa}$, $k_{no3,ac}$ and $K_{S,no3,ac}$ for parameter estimation.

Table 5.2 shows the initial values of the kinetic parameters and their respective optimized values. The initial values of the protein hydrolysis parameters ($k_{hyd,pr}$) was found in the range of values found in the literature (Gonzalez et al., 2005). $k_{hyd,pr}$ parameter was chosen based on Gonzalez et al. (2005) because the similarity of the substrates (fishing wastewaters). Concerning the calibration of the denitrification parameters, the $K_{S,no3}$ and $K_{S,no2}$ values for the utilization of the nitrate and nitrite, respectively, were chosen based on data from the literature (Soto et al., 2002). The others, such as, the k_m values of the electron donors by the denitrifiers, K_S the values of electron donors by the denitrifiers and yield of electron donor denitrifiers (Y) were maintained the same as those suggested by Tugtás et al. (2006).

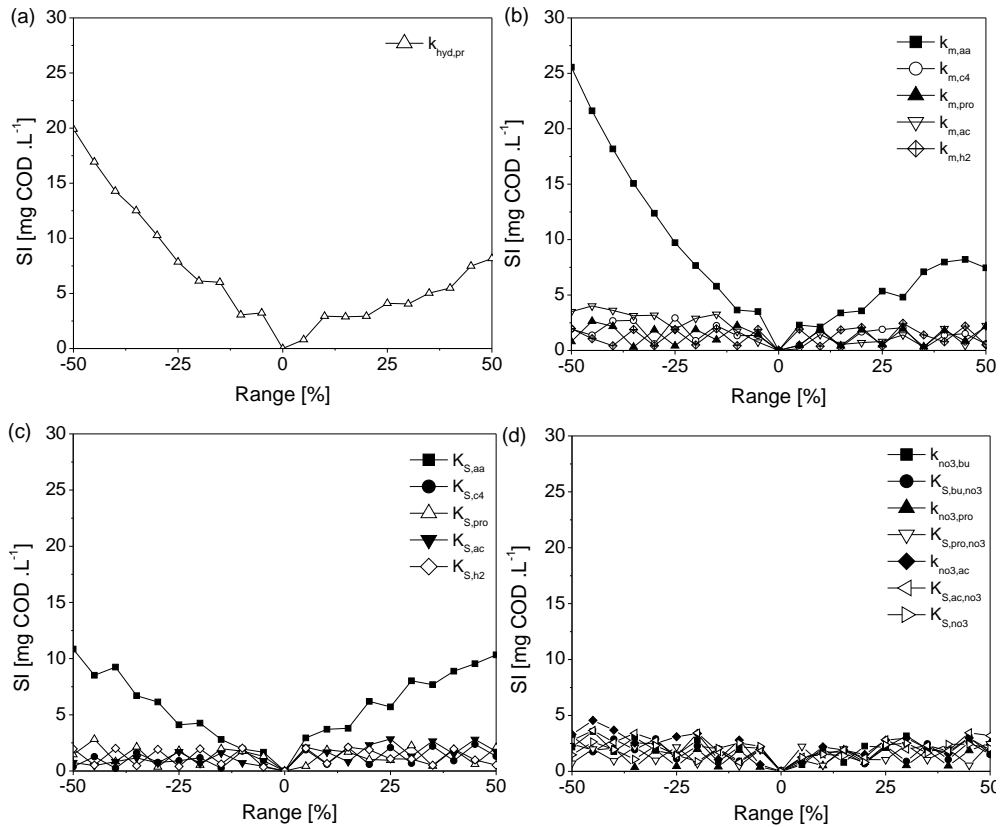


Figure 5.2: Sensitivity indices (SI) of the organic matter calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rate; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) parameters denitrification

In the calibration procedure, the disintegration constant was first estimated by matching the model outputs with the measured outputs. Then, the model outputs for the concentrations of acetic acid, propionic acid and butyrate acid were changed by changing the half saturation constants and maximum uptake rates.

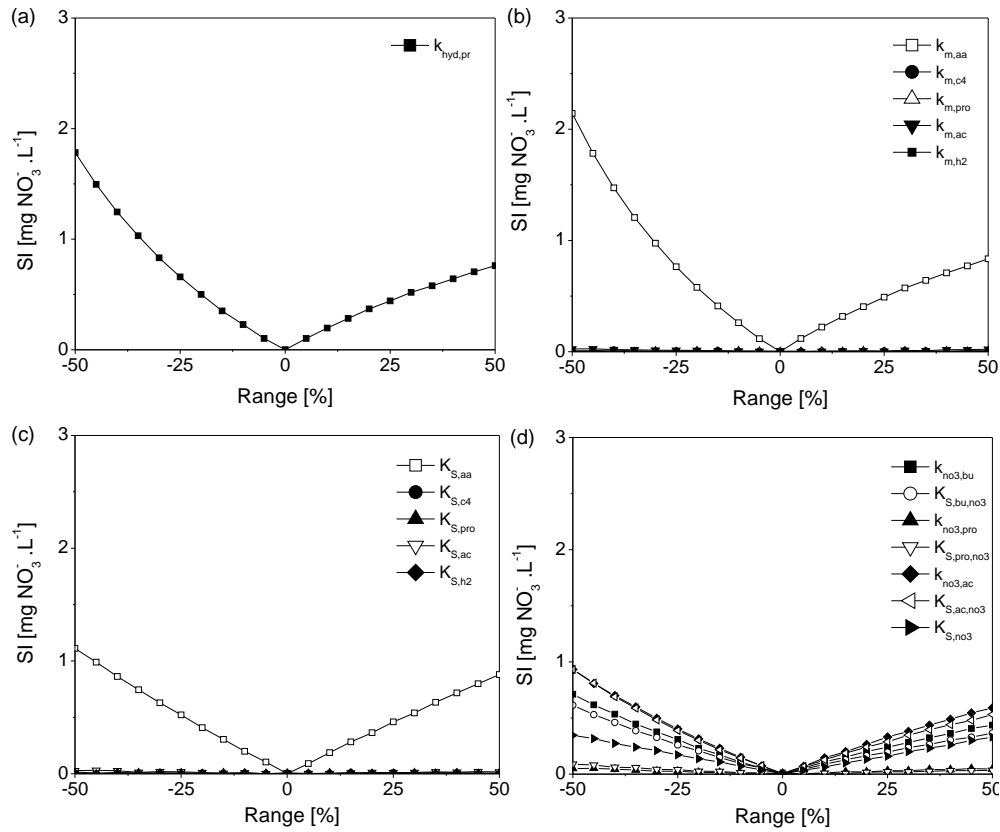


Figure 5.3: Sensitivity indices (SI) of the nitrate reduction calculated for different ranges of (a) hydrolysis constant rate; (b) Monod maximum specific uptake rates; (c) half-saturation constants; and (d) parameters denitrification

The optimum values for the parameters obtained throughout calibration are given in Table 5.2. The parameters k_m and K_S for acetic acid, propionic acid and butyrate acid were optimized together as they exhibit the lowest correlation and the highest relevance (Batstone et al., 2003).

Table 5.2 - Initial and estimated kinetic parameters of the implemented extended ADM1.

Parameter	Units	Initial values	Calibrated values	Reference
$k_{hyd,pr}$	h^{-1}	0.09	0.05	Gonzalez et al. (2005)
$k_{m,aa}$	h^{-1}	2.08	1.87	Batstone et al. (2002a)
$k_{no3,ac}$	h^{-1}	0.12	0.09	Tugtast et al. (2006)
$K_{S,aa}$	$kg\ COD\ m^{-3}$	0.30	0.23	Batstone et al. (2002a)
$K_{S,no3,ac}$	$kg\ COD\ m^{-3}$	0.50	0.38	Tugtast et al. (2006)
$K_{S,no3}$	$kg\ NO_3\ m^{-3}$	0.00047	0.00047	Soto et al. (2002)
$K_{S,no2}$	$kg\ NO_2\ m^{-3}$	0.00036	0.00036	Soto et al. (2002)

5.3.2 Direct validation

Figure 5.4 shows the simulation results after calibration for data set D1 in comparison to the experimental values for COD, VFAs, nitrate and for nitrite. It is expected that the simulation results merge with the observed data by the end of the calibration period.

In general, the results of the calibration indicated a good fit between the model and the measured data, exhibiting a mean absolute error below 40% (15%-38%), which is considered as a mean accuracy quantitative prediction (Batstone e Keller, 2003). However, a higher relative deviation between the measured and predicted values of the COD, VFAs, nitrate and nitrite and quality have been found in the 5 first hours. This behavior can be explained because in the ADM1 model, a lag or death phase is not considered. It is assumed that there is unrestricted growth of the biomass.

The complete reduction of nitrate and nitrite occurred in an period of 11 h. The maximum nitrate consumption rate was found between 6 and 8 h, when nitrite accumulation also took place, reaching a maximum concentration of 20 mg NO_2^- -N/L. A lag phase in the reactor was observed in the first 5 hours of operation. During this period, the organic matter in the reactor (protein) was not degraded by the microorganisms. This phenomenon likely occurs because of the changing of the substrate used at the beginning of the experiment. The substrate for the inocula reactor was proposed by Akunna et al. (1992), where K_2HPO_4 and KH_2PO_4 buffers were discarded and glucose as the organic matter source was replaced by peptone. As the peptone degradation rate is slower than glucose, microorganisms would have to adapt to the new conditions of the reactor. Thus, the resulting protein degradation VFAs and nitrite to nitrate reduction only occur after 5 hours of operation. In the period from 5 to 10 hours, the VFAs are consumed simultaneously with nitrite and nitrate degradation. Therefore, its consumption was directly associated with the denitrification process. After the nitrite and nitrate concentration became constant, the COD concentration became almost constant, and a VFA accumulated up to a concentration of 1002 mg COD L^{-1} . Acetate is the main VFA, representing 45% of the total VFA.

5.3.3 Cross validation

A model validation study was performed to assess the quality and applicability of the calibrated model. The model outputs were compared with data set D2 without changing the previously optimized parameter set.

Figure 5.5 shows the comparison of model predictions and experimental values for the process variables during the validation study. As seen, the COD, VFAs, nitrate and nitrite levels were moderately predicted by the model, showing a mean absolute error below 40% (19%-36%).

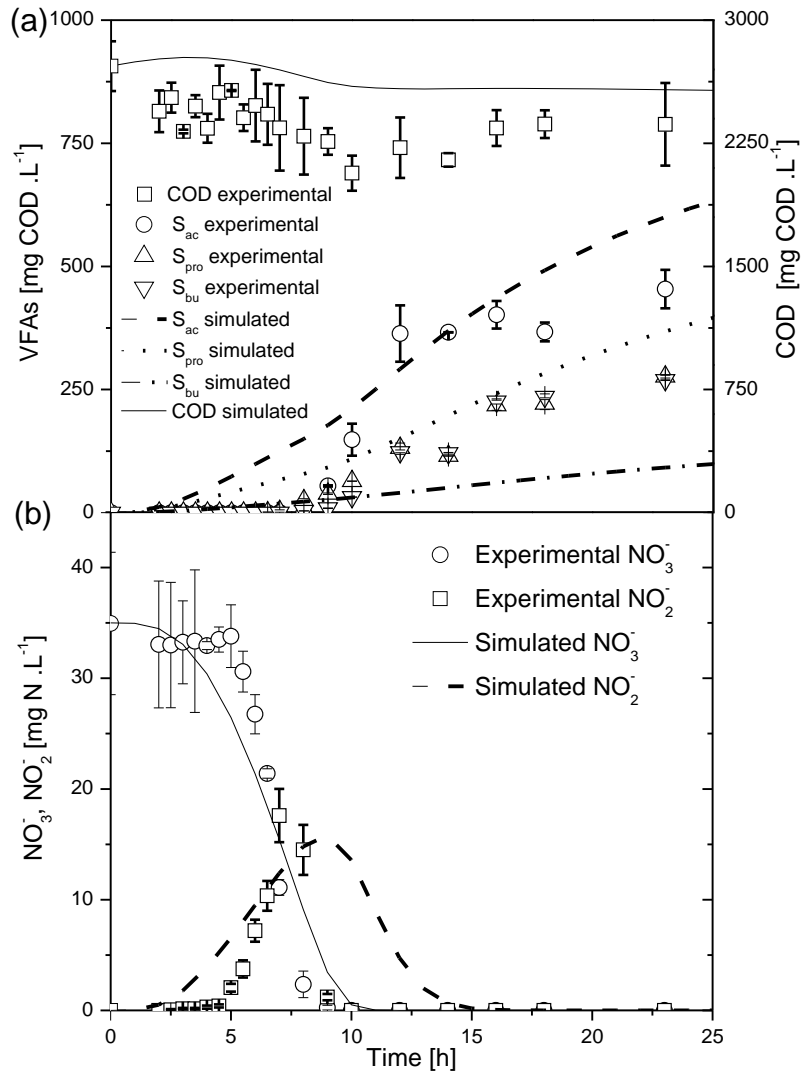


Figure 5.4: Comparison between simulations and experimental data for D1 set after calibration

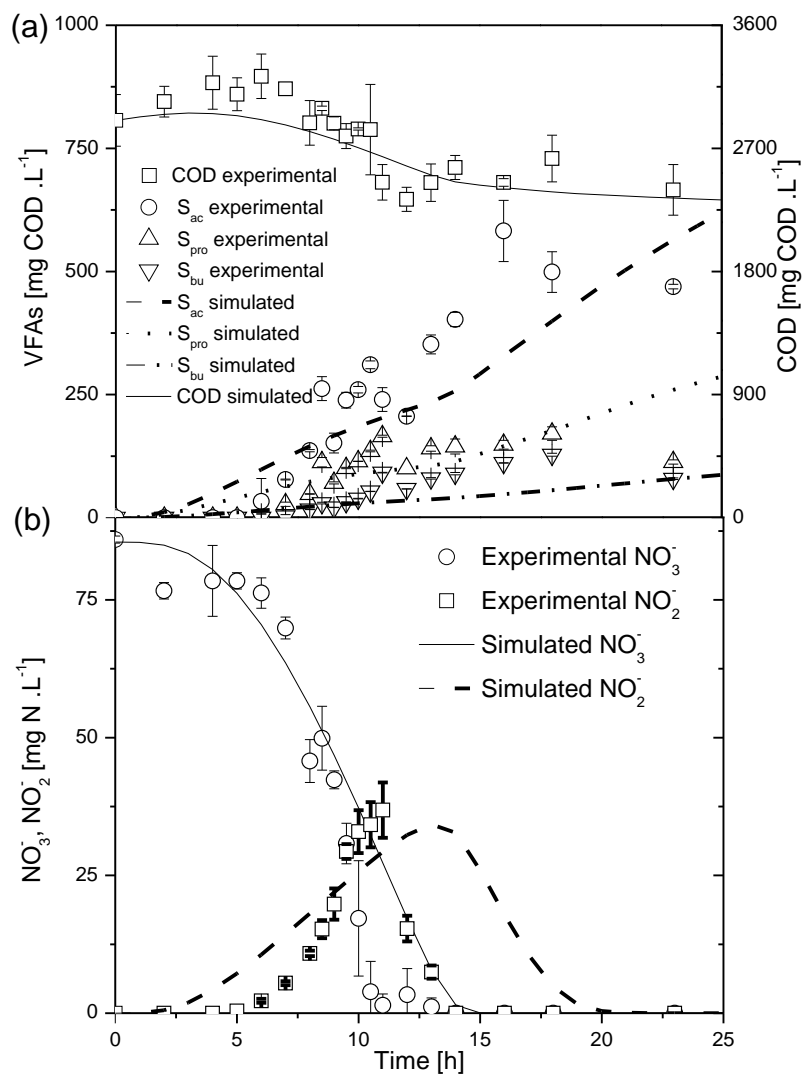


Figure 5.5: Validation of simulations with experimental results of D2 set

5.4 Conclusions

An extension of ADM1 with nitrate reduction was proposed, calibrated and validated to describe the anaerobic digestion of salmon fishery wastewater. Sensitivity analysis showed that among all kinetic parameters, k_{hyd} , $k_{\text{m,process}}$, and $K_{\text{S,process}}$ showed high sensitivities to almost all components. Important parameters including $k_{\text{hyd,pr}}$, $k_{\text{m,aa}}$, $K_{\text{S,aa}}$, $k_{\text{no3,ac}}$ and $K_{\text{S,no3,ac}}$ were estimated using iterative methods, which optimized the parameters with experimental results. The model predictions regarding COD, acetate, propionate, butyrate, nitrate and nitrite were in good agreement with the experimental data produced during the model validation. The kinetic parameters and the model structure proposed in this work can be considered valuable for describing the SCNR process in an anaerobic/anoxic reactor fed with wastewaters generated by the fish processing industry, increasing the applicability of ADM1 to a specific industrial wastewaters.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões

A compreensão dos processos de fermentação, metanogênese e desnitrificação para remover simultaneamente carbono e nitrogênio em reatores anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias diluídas e concentradas, é uma tarefa desafiadora. Nesse sentido, quando satisfatoriamente formulados, os modelos matemáticos constituem uma ferramenta útil ao estudo do comportamento desses processos. Neste trabalho buscou-se avaliar a RSCN em reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias diluídas (águas residuárias doméstica) e concentradas (águas residuárias de processamento de salmão) por meio da modelagem matemática e simulação.

As conclusões finais deste trabalho são apresentadas seguindo a mesma lógica de seu desenvolvimento ao longo do texto.

No Capítulo 3 foram apresentados os resultados da aplicação do ADM1 para prever o comportamento de um digestor anaeróbio, utilizado para estabilização do lodo de sistema de lodos ativados convencional operado sob condições mesofílicas. Os resultados da análise de sensibilidade permitiu identificar os parâmetros mais significativos para calibração do ADM1, como: $k_{m,ac}$, $k_{m,h2}$, $k_{m,su}$ e $k_{m,aa}$. Os resultados da calibração mostram boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo para as concentração de propionato, acetato, produção e composição de biogás e pH. Os resultados da simulação para avaliar o efeito do choque de carga orgânica no desempenho do processo anaeróbio revelaram que valores de carga orgânica volumétrica acima de 35 kg DQO/m³.dia causa instabilidade e falha no processo de fermentação e conseqüentemente na metanogênese, levando o acúmulo de AGV, falha no pH e redução na produção de metano. Conclui-se que os resultados da aplicação do ADM1 corroboraram a potencial utilização do modelo para prever o comportamento dos processos biológico de digestão anaeróbia.

No Capítulo 4 foram apresentados os resultados da calibração e simulação do modelo matemático baseado no ADM1 para remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbio-anóxico tratando esgoto doméstico. Os resultados simulados aderiram bem aos dados experimentais obtidos a partir de testes realizados em bateladas. As simulações realizadas em condições de regime contínuo indicaram que o melhor cenário para RSCN em reatores anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias doméstica foi o com a razão DQO/NO₃⁻ e TDH igual a 10 e 15 horas, respectivamente. No entanto, quando a razão é menor que 10, é necessário aumentar o TDH para melhorar a RSCN. Os resultados das simulações mostraram que quando a matéria orgânica é limitada, ocorre um acúmulo de nitrato e nitrito e uma redução na eficiência foi observada.

No Capítulo 5 foram apresentados os resultados da calibração e validação do modelo matemático baseado no ADM1 para remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias de processamento de salmão. Os dados experimentais foram obtidos a partir de um reator em batelada anaeróbio-anóxico alimentado com substrato sintético para simular um efluente de processamento de pescado. Uma análise de sensibilidade foi realizada para identificar os parâmetros mais importantes do modelo. Os resultados simulados das variáveis DQO, butirato, propionato, acetato, nitrato e nitrito aderiram satisfatoriamente aos dados experimentais na calibração e validação do modelo com um erro médio absoluto variando entre 15 e 38%, respectivamente. No entanto, foi observado um desvio entre os valores dos dados experimentais e dos simulados nas cinco primeiras horas. Este comportamento está relacionado à ausência da modelagem cinética da fase lag no ADM1. Os resultados demonstraram que o modelo matemático proposto nesse estudo pode ser considerado valioso para avaliar a RSCN em reatores anaeróbio-anóxico tratando águas residuárias de processamento de pescado.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A pesquisa realizada e os resultados obtidos despertam a abertura de várias frentes de trabalho, dentre as quais destacam-se:

1. Estudos mais sofisticados e aprofundados para desenvolver extensões e modificações do ADM1 contemplando:
 - os processos simultâneos de fermentação, metanogênese, sulfetogênese e desnitrificação heterotrófica;
 - a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo;

- os processos simultâneos de fermentação, metanogênese, desnitrificação heterotrófica e autotrófica considerando metano e compostos de enxofre como doadores de elétrons; e
 - o período de adaptação dos micro-organismos no meio (fase lag).
2. Determinar os parâmetros cinéticos intrínsecos aos processos de digestão anaeróbia e desnitrificação em reatores tratando águas residuárias de origem doméstica;
 3. Avaliar e aplicar a técnica de análise de componentes principais para simplificação dos modelos matemáticos proposto nesse trabalho;
 4. Avaliar os testes de biodegradabilidade anaeróbia para caracterização afluente da extensão do ADM1, visando identificar as frações de DQO e parâmetros cinéticos associados à sua degradação por meio da interpretação da curva da taxa de produção de metano.
 5. Desenvolver um modelo matemático com parâmetros distribuídos baseado noADM1 para simular os processos simultâneos de fermentação, metanogênese e desnitrificação em um reator UASB alimentado com águas residuárias de origem doméstica.
 6. Calibrar e validar o modelo matemático proposto no Capítulo 4 em um reator anaeróbio-anóxico operado em regime contínuo;
 7. Acoplar as adaptações do ADM1 para o processo de desnitrificação no ASM para simular a RSCN através da recirculação efluente aeróbio nitrificado para o sistema integrado anaeróbio-anóxico;
 8. Aplicar métodos para avaliação da incerteza de medição associadas às variáveis de entrada e aos parâmetros dos modelos matemáticos proposto neste trabalho em regime estacionário e transiente;
 9. Aplicar estimadores de estado para inferir as composições (variáveis de estado) dos modelos proposto neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Aboutboul Y., Arviv R., van Rijn J., Anaerobic treatment of intensive fish culture effluents: volatile fatty acid mediated denitrification, *Aquaculture*, 1995, vol. 133, p. 21
- Akunna J., Bizeau C., Moletta R., Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations - ammonification, denitrification and methanogenic activities., *Environmental Technology*, 1994, vol. 15, p. 41
- Akunna J., Bizeau C., Moletta R., Héduit A., Combined organic carbon and complete nitrogen removal using anaerobic and aerobic upflow filters., *Water Science and Technology*, 1994, vol. 30, p. 297
- Akunna J., Bizeau C., R M., Denitrification in anaerobic digesters: Possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio, *Environmental Technology*, 1992, vol. 13, p. 825
- Andrews J. F., Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process, Sanitary Engineering Division, 1969, vol. 21, p. 95
- Andrews J. F., Kinetic models of biological waste treatment processes, *Biotechnology and bioengineering symposium*, 1971, vol. 2, p. 25
- Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B. K., A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas, *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, vol. 63, p. 363
- Angelidaki I., Ellegard E., Ahring B., A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, 1993, vol. 42, p. 159

- Appels L., Lauwers J., Degreve J., Helsen L., Lievens B., Willems K., Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges, *Renewable Sustainable Energy Review*, 2011, vol. 15, p. 4295
- Aquino S., Stuckey D., Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions, *Biochemical Engineering*, 2008, vol. 38, p. 138
- Aspé E., Jara M., Roeckel M., Ammonia inhibition in the anaerobic treatment of fishery effluents., *Water Environment Research*, 2001, vol. 73, p. 154
- Aspe E., Marti M., Roeckel M., Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum, *Water Research*, 1997, vol. 31, p. 2147
- Baloch M. I., Akunna J. C., Collier P. J., Carbon and Nitrogen Removal in a Granular Bed Baffled Reactor, *Environmental Technology*, 2006, vol. 27, p. 201
- Banihani Q., Sierra-Alvarez R., Field J., Nitrate and nitrite inhibition of methanogenesis during denitrification in granular biofilms and digested domestic sludges, *Biodegradation*, 2009, vol. 20, p. 801
- Barrera E. L., Spanjers H., Solon K., Amerlinck Y., Nopens I., Jo D., Modeling the anaerobic digestion of canemolasses vinasse: Extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater, *Water Research*, 2015, vol. 71, p. 42
- Barrou O., Karama A., Lakhel E., Bernard O., Pons M., Corriou J., Estimation of a reduced model of the BSM1 activated sludge wastewater treatment plant., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008, vol. 6, p. A63
- Batstone D., Jensen P., , 2011 in Wilderer P., ed., , *Treatise on Water Science*. Elsevier Oxford pp 615 – 639
- Batstone D., Keller J., Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1), *Water Science Technology*, 2003, vol. 47, p. 199
- Batstone D., Keller J., Newel B., Newland M., Modelling anaerobic digestion of complex wastewater I: Model development, *Bioresource Technology*, 2000, vol. 75, p. 67

- Batstone D., Pind P., Angelidaki I., Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate, *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, vol. 84, p. 195
- Batstone D., Tait S., Starrenburg D., Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters, *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, vol. 102, p. 1513
- Batstone D. J., Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2006a, vol. 5, p. 57
- Batstone D. J., Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use, *Reviews in Environmental Science and Bio Technology*, 2006b, vol. 5, p. 57
- Batstone D. J., Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use, *Reviews in Environmental Science and Bio Technology*, 2006c, vol. 5, p. 57
- Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhny S., Pavlostathis S., Rozzi A., Sanders W., Siegrist H., Vavilin V., Anaerobic digestion model No. 1, Scientific and Technical Report No. 13. IWA Publishing, London, 2002a
- Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhny S. V., Pavlostathis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H., Vavilin V. A., The IWA Anaerobic digestion model no 1. (ADM1), *Water Science and Technology*, 2002b, vol. 45, p. 65
- Batstone D. J., Puyol D., Flores-Alsina X., Rodríguez J., Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs, *Reviews In Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, vol. 11, p. 1
- Bernard O., Bastin G., Identification of reaction networks for bioprocesses: determination of a partially unknown pseudo-stoichiometric matrix., *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2005a, vol. 193, p. 51
- Bernard O., Bastin G., On the estimation of the pseudo-stoichiometric matrix for macroscopic mass balance modelling of biotechnological processes, *Mathematical Biosciences*, 2005b, vol. 193, p. 51

- Bernard O., Chachuat B., Helias A., Rodriguez J., Can we assess the model complexity for a bioprocess: theory and example of the anaerobic digestion process ?, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 53, p. 85
- Bernard O., Hadj-Sadok Z., Dochain D., Genovesi A., Steyer J., Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process, *Biotechnology and Bioengineering*, 2001, vol. 75, p. 424
- Bernet N., Delgenes J., Delgenes J., Moletta R., SBR as a relevant technology to combine anaerobic digestion and denitrification in a single reactor, *Water Science and Technology*, 2001, vol. 43, p. 209
- Bernet N., Delgenes N., Akunna J., Delgenes J., Moletta R., Combined anaerobic - aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater, *Water Research*, 2000, vol. 34, p. 611
- Bernet N., Habouzit F., Moletta R., Use of an industrial effluent as a carbon source for denitrification of a high-strength wastewater., *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1996, vol. 46, p. 92
- Blumensaat F., Keller J., Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), *Water Research*, 2005, vol. 39, p. 171
- Bollon J., Le-Hyari R., Benbelkacem H., Buffière P., Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: focus on acetate degradation and moisture content, *Biochemical Engineering Journal*, 2011, vol. 56, p. 212
- Buendía I., Fernández F., Villasenor J., Rodríguez L., Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions, *Water research*, 2008, vol. 42, p. 67
- Campos E., Flotats X., Dynamic simulation of pH in anaerobic processes, *Biochemistry and Biotechnology*, 2003, vol. 109, p. 63
- Cardoso R., Sierra-Alvarez R. Rowlette P., Flores E., Gómez J., Field J., Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions., *Biotechnology Bioengineering*, 2006, vol. 95, p. 1148
- Chachuat B., Roche N., Latifi M., Reduction of the ASM 1 model for optimal control of small-size activated sludge treatment plants - Réduction du modèle ASM 1 pour la commande optimale des petites stations d'épuration à boues activées, *Revue des Sciences de l'eau*, 2003, vol. 16, p. 5

- Chaudhry M., Beg S., Modelling of simultaneous methanogenesis and denitrification in an upflow packed-bed biofilm reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, vol. 70, p. 267
- Chen K., Lin Y., The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges., *Water Research*, 1993, vol. 27, p. 1749
- Chen S., Suna D., Chung J.-S., Simultaneous methanogenesis and denitrification of aniline wastewater by using anaerobic-aerobic biofilm system with recirculation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 169, p. 575
- Chernicharo C., *Biological wastewater treatment series. Anaerobic reactors*. London, 2007
- Chowdhury P., Viraraghavan T., Srinivasan A., Biological treatment processes for fish processing wastewater: a review, *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, p. 439
- Christ O., Wilderer P., Angerhofer R., Faulstich M., Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes., *Water Science and Technology*, 2000, vol. 41, p. 61
- Chuan C., Aijie W., Nanqi R., Duu-Jong L., Juin-Yih L., High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor, *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 2316
- Copp J., Jeppsson U., Rosen C., Towards an ASM1 e ADM1 state variable interface for plant-wide wastewater treatment modeling. In *Proceedings of the 76th Annual WEF Conference and Exposition (WEFTEC)*, Los Angeles, USA , 2003
- Costello D., Greenfield P., Lee P., Dynamic modeling of a single-stage high rate anaerobic reactor .1. Model derivation, *Water Research*, 1991, vol. 25, p. 847
- Dalmau J., Comas J., Rodríguez-Roda I., Pagilla K., Steyer J.-P., Model development and simulation for predicting risk of foaming in anaerobic digestion systems, *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, p. 4306
- Del Pozo R., Diez V., Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment, *Water Research*, 2005, vol. 39, p. 1114
- Dereli R. K., Ersahin M. E., Ozgun H., Ozturk I., Aydin A. F., Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents, *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, p. 89

- Donoso-Bravo A., Mailier J., Martin C., Rodríguez J., Aceves-Lara C. A., Wouwer A. V., Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review, *Water Research*, 2011, vol. 45, p. 5347
- Eastman J., Ferguson J., Solubilization of Particulate Organic-Carbon During the Acid Phase of Anaerobic-Digestion., *journal water pollution control federation*, 1981, vol. 53, p. 352
- Elefsiniotis P., Wareham D. G and S. M., Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification, *Biotechnology*, 2004, vol. 114, p. 289
- Esposito G., Frunzo L., Panico A., Pirozzi F., Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors., *Waste Management*, 2011, vol. 109, p. 2527
- Estuardo C., Marti M., Huiliner C., Lillo E., von Bennewitz M., Improvement of nitrate and nitrite reduction rates prediction, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2008, vol. 11, p. 1
- Fedorovich V., Lens P., Kalyuzhnyi S., Extension of anaerobic digestion model no. 1 with processes of sulfate reduction, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, vol. 109, p. 33
- Fezzani B., Cheikh R., Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, p. 1563
- Fezzani B., Cheikh R. B., Implementation of IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM 1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester, *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 141, p. 75
- Foresti E., Zaiat M., Vallero M., Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2006, vol. 5, p. 3
- Fountoulakis M., Stamatelatou K., Batstone D., Lyberatos G., Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of secondary sludge, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 119

- Galí A., Benabdallah T., Astals S., Mata-Alvarez J., Modified version of ADM1 model for agro-waste application, *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 2783
- Gao D., Peng Y., Wu W., Kinetic model for biological nitrogen removal using shortcut nitrification-denitrification process in sequencing batch reactor, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 5015
- Garca-Diéguez C., Bernard O., Roca E., Reducing the Anaerobic Digestion Model No. 1 for its application to an industrial wastewater treatment plant treating winery effluent wastewater, *Bioresource technology*, 2013, vol. 132, p. 244
- Garibay-Orijel C., Ahring B., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Varaldo H., A simple model for simultaneous methanogenic-denitrification systems., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, vol. 81, p. 173
- Gavala H. N., Angelidaki I., Ahring B. K., Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process, *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 2003, vol. 81, p. 57
- Gernaey K. V., van Loosdrecht M. C., Henze M., Lind M., Jorgensen S. B., Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art, *Environmental Modelling & Software*, 2004, vol. 19, p. 763
- Ghaniyari-Benis S., Borja R., Bagheri M., Ali Monemian S., Goodarzi V., Tooyserkani Z., Effect of adding nitrate on the performance of a multistage biofilter used for anaerobic treatment of high-strength wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 156, p. 250
- Giraldo-Gomez E., Goodwin S., Switzenbaum M. S., Influence of mass transfer limitations on determination of the half saturation constant for hydrogen uptake in a mixed-culture CH₄-producing enrichment, *Biotechnology and Bioengineering*, 1992, vol. 40, p. 768
- Girault R and; Bridoux G., Nauleau F., Poullain C., Buffet J., Steyer J., Ag S., Béline F. A., Waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics, *Water Research*, 2012, vol. 46, p. 4626
- Gonzalez G., Urrutia H., Roeckel M., Aspe E., Protein hydrolysis under anaerobic, saline conditions in presence of acetic acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, vol. 80, p. 151
- Graef S., Andrews J., Stability and Control of Anaerobic Digestion, *Journal Water Pollution Control Federation*, 1974, vol. 46, p. 666

- Hao L.-P., Fan L., Pin-Jing H., Lei L., Li-Ming S., Predominant Contribution of Syntrophic Acetate Oxidation to Thermophilic Methane Formation at High Acetate Concentrations, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 508
- Hendriksen H. V., Ahring B. K., Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance, *Water Research*, 1996, vol. 30, p. 1451
- Henze M., Gujer W., Mino T. and van Loosdrecht M., , 2000 Technical report Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. Scientific and technical report no. 9 IWA, London.
- Henze M., van Loosdrecht M. C. M., Ekama G. A., *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, London, UK, 2008
- Hierholtzer A., Akunna J., Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process, *Water Science and Technology*, 2012, vol. 66, p. 1565
- Hinken L., Huber M., Weichgrebe D., Rosenwinkel K., Modified ADM1 for modelling an UASB reactor laboratory plant treating starch wastewater and synthetic substrate load tests, *Water Research*, 2014, vol. 64, p. 82
- Huang J.-S., Chou H.-H., Chen C.-M., Chiang C.-M., Effect of recycle-to-influent ratio on activities of nitrifiers and denitrifiers in a combined UASB activated sludge reactor system, *Chemosphere*, 2007, vol. 68, p. 382
- Huete E., De Gracia M., Ayesa E., Garcia-Heras J., ADM1 based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 157
- Huiliñir C., Aspe E., Roeckel M., Model of simultaneous denitrification and methanogenesis in an upflow packed-bed biofilm reactor: Nitrogen compounds inhibition and pseudo two-dimensional biofilm model, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, vol. 84, p. 254
- Huiliñir C., Estrell A., Roeckel M., Modeling of the denitrification/anaerobic digestion process of salmon fishery wastewater in a biofilm tubular reactor, *Journal of Environmental Management*, 2011, vol. 92, p. 1591

- Huiliñir C., Hernández S., Aspe E., Roeckel M., Simultaneous nitrate and organic matter removal from salmon industry wastewater: The effect of C/N ratio, nitrate concentration and organic load rate on batch and continuous process, *Journal of Environmental Management*, 2012, vol. 101, p. 82
- Huiliñir C., Montalvo S., Modeling of an anoxic/methanogenic biofilm: effect of pH calculation within the biofilm., *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2013, vol. 36, p. 1675
- Huiliñir C., Roa E., Vargas D., Roeckel M., Aspe E., Kinetics of syntrophic acetogenesis in a saline medium, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, vol. 83, p. 1433
- Jeong H.-S., Suh C.-W., Lim J.-L., Lee S.-H., Shin H.-S., Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2005, vol. 27, p. 81
- Kalyuzhnyi S., Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. II. Description, verification and application of model, *Bioresource Technology*, 1997a, vol. 59, p. 249
- Kalyuzhnyi S., Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling II. Description, verification and application of model, *Bioresource Technology*, 1997b, vol. 59, p. 249
- Kalyuzhnyi S., Fedorovich V., Lens P., Hulshoff Pol L., Lettinga G., Mathematical modeling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria, *Biodegradation*, 1998, vol. 9, p. 187
- Kassab G. N., Combined carbon and nitrogen removal in integrated anaerobic/anoxic sludge bed reactors for the treatment of domestic sewage, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2009, Tese de Doutorado
- Kerroum D., Mossab B.-L., Abdssalam Hassen M., Use of ADM1 model to simulate the anaerobic digestion process used for sludge waste treatment in thermophilic conditions, *Engineering and Environmental Sciences*, 2010, vol. 34, p. 121
- Khan A. A., Mehrotra I., Kazmi A., Sludge profiling at varied organic loadings and performance evaluation of UASB reactor treating sewage, *Biosystems Engineering*, 2015, vol. 131, p. 32

- Kim B., Kim S., Shin T., Kim H., Sang B., Comparison of the bacterial communities in anaerobic, anoxic, and oxic chambers of a pilot A2O process using pyrosequencing analysis, *Current Microbiology*, 2013, vol. 6, p. 555
- Kleerebezem R., van Loosdrecht M., Critical analysis of some concepts proposed in ADM1, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 51
- Kluber H., Conrad R., Inhibitory effects of nitrate, nitrite, NO and N₂O on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri* and *Methanobacterium bryantii*, *FEMS Microbiology Ecology*, 1998a, vol. 25, p. 331
- Kluber H., Conrad R., Inhibitory effects of nitrate, nitrite, NO, and N₂O on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri* and *Methanobacterium bryantii*, *FEMS Microbiology Ecology*, 1998b, vol. 25, p. 331
- Kobayashi H., Stenstrom M., Mah R., Treatment of low strength wastewater using the anaerobic filter, *Water Research*, 1983, vol. 17, p. 903
- Lee C., Shin H., Hwang S., Characteristics of granular sludge in a single upflow sludge blanket reactor treating high levels of nitrate and simple organic compounds, *Water Science Technology*, 2004, vol. 50, p. 217
- Lee M.-Y., Suh C.-W., Ahn Y.-T., Shin H.-S., Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation, *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 2816
- Leitao R., Van Haandel A., Zeeman G., Lettinga G., The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review, *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, p. 1105
- Lengeler J.W. Drews G., Schlege H., *Biology of the prokaryotes*. Stuttgart, Germany., 1999
- Lubken M., Wichern M., Schlattmann M., Gronauer A., Horn H., Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops, *Water Research*, 2007, vol. 41, p. 4085
- Lyberatos G., Skiadas I., Modelling of Anaerobic Digestion - A review, *Global Nest: the International Journal*, 1999, vol. 1, p. 63
- Mccarty P. L., The development of anaerobic treatment and its future, *Water Science Technology*, 2001, vol. 44, p. 149

- Madigan M., Martinko J., Parker J., *Microbiologia de Brock*. São Paulo, 2004
- Mairet F., Bernard O., Ras M., Lardon L., Steyer J.-P., Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1, *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, p. 6823
- Marazioti C., Kornaros M., Lyberatos G., Kinetic modeling of a mixed culture of *Pseudomonas denitrificans* and *Bacillus subtilis* under aerobic and anoxic operating conditions., *Water Research*, 2003, vol. 37, p. 1239
- Mendes C., Esquerre K., Queiroz L. M., Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion, *Waste Management*, 2015, vol. 35, p. 89
- Metcalf Eddy *Wastewater engineering: treatment disposal reuse*. New York, 2007
- Moawad A., Mahmoud U., El-Khateeb M., El-Molla E., Coupling of sequencing batch reactor and UASB reactor for domestic wastewater treatment, *Desalination*, 2009, vol. 242, p. 325
- Mosey F., *Mathematical-Modeling of the Anaerobic-Digestion Process - Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose*, *Water Science and Technology*, 1983, vol. 15, p. 209
- Mosquera-Corral A., Sánchez M., Campos J., Méndez R., Lema J., Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry, *Water Research*, 2001, vol. 35, p. 411
- Mu S., Zeng Y., Wu P., Lou S., Tartakovsky B., Anaerobic digestion model no. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: I. Model development, *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, p. 3665
- Mu S. J., Zeng Y., Tartakovsky B., Wu P., Simulation and Control of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor Using an ADM1-Based Distributed Parameter Model, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, p. 1519
- Muha I., Grillo A., Heisig M., Schönberg M., Linke B., Wittum G., Mathematical modeling of process liquid flow and acetoclastic methanogenesis under mesophilic conditions in a two-phase biogas reactor, *Bioresource Technology*, 2012, vol. 106, p. 1

- Nopens I., Batstone D., Copp J., Jeppsson U., Volke E., Alex J., Vanrolleghem P., An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation, *Water Research*, 2009, vol. 43, p. 1913
- O'Rourke J., Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures, Stanford University, Stanford, CA, USA, 1968, Tese de Doutorado
- Orozco A., Bioingeniería de aguas residuales: teoría y diseño. Acodal, 2005
- Palatsi J., Illa J., Prenafeta-Boldú F., Laurení M., Fernández B., Angelidaki I., Flotats X., Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling, *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, p. 2243
- Parker W., Wu G., Modifying ADM1 to include formation and emission of odourants, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 111
- Parker W. J., Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, p. 1832
- Pavlostathis S., Giraldo-Gomez E., Kinetics of Anaerobic Treatment - a Critical-Review, *Critical Reviews in Environmental Control*, 1991, vol. 21, p. 411
- Pavlostathis S. G., Gossett J. M., A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, 1986, vol. 28, p. 1519
- Peiris B., Rathnasiri P., Johansen J., Kuhn A., Bakke R., ADM1 simulation of hydrogen production, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 53, p. 129
- Penumathsa B., Premier G., Kyazze G., Dinsdale R., Guwy A., Esteves S., Rodríguez J., ADM1 can be applied to continuous bio-hydrogen production using a variable stoichiometry approach, *Water research*, 2008, vol. 42, p. 4379
- Philips S., Laanbroek H. J., Verstraete W., Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 2002, vol. 1, p. 115
- Ramakrishnan A., Gupta S., Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 843

- Ramirez I., Mottet A., Carrère H., Déléris S., Vedrenne F., Steyer J., Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge., *Water Research*, 2009, vol. 43, p. 3479
- Rodríguez J., Lema J., Van Loosdrecht M., Kleerebezem R., Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1., *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 101
- Rodríguez J., Roca E., Lema J., Bernard O., Determination of the adequate minimum model complexity required in anaerobic bioprocesses using experimental data., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, vol. 83, p. 1694
- Rosen C., Jeppsson U., , 2002 Technical report Anaerobic COST benchmark model description. Department of Industrial Electrical Engineering and Automation (IEA), Lund University, Lund, Sweden
- Rousseau P., Steyer J., Volcke E., Bernet N., Béline F., Combined anaerobic digestion and biological nitrogen removal for piggery wastewater treatment: a modelling approach, *Water Science and Technology*, 2008, vol. 58, p. 133
- Roy R., Conrad R., Effect of methanogenic precursors (acetate, hydrogen, propionate) on the suppression of methane production by nitrate in anoxic rice field soil, *FEMS, Microbial Ecology*, 1999, vol. 28, p. 49
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R., Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio, *Process Biochemistry*, 2006, vol. 41, p. 1338
- Scheid D., Stubner S., Conrad R., Effects of nitrate and sulfate amendment on the methanogenic populations in rice root incubations, *FEMS Microbial Ecology*, 2003, vol. 43, p. 309
- Shapleigh J. P., *Denitrifying Prokaryotes*. Springer, 2006
- Shimada T., Zilles J., Raskin L., Morgenroth E., Carbohydrate storage in anaerobic sequencing batch reactors, *Water Research*, 2007, vol. 41, p. 4721
- Siegrist H., Renggli D., Gujer W., *Mathematical Modelling of Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment*, *Water Science and Technology*, 1993, vol. 27, p. 25

- Siegrist H., Vogt D., Garcia-Heras J., Gujer W., Mathematical model for meso and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 1113
- Soto O., Sanchez O., Aspe E., Roeckel M., Denitrification kinetics of simulated fish processing wastewater at different ratios of nitrate to biomass, *Biotechnology Letters*, 2002, vol. 24, p. 1173
- Souza T., Carvajal A., Donoso-Bravo A., Pena M., Polanco F., ADM1 calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters, *Water research*, 2013, vol. 47, p. 3244
- Steffens M., Lant P., Newell R., A systematic approach for reducing complex biological wastewater treatment models, *Water Research*, 1997, vol. 31, p. 590
- Tai C., Singh K., Grant S., Combined removal of carbon and nitrogen in an integrated UASB-Jet loop reactor bioreactor system, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2006, vol. 132, p. 634
- Tartakovsky B., Morel E., Steyer J., Guiot S., Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester, *Biotechnology Progress*, 2002, vol. 18, p. 898
- Tartakovsky B., Mu S., Zeng Y., Lou S., Guiot S., Wu P., Anaerobic digestion model No. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation, *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, p. 3676
- Tejasen S., Taruayanon K., Modelling of Two-Stage Anaerobic Treating Wastewater from a Molasses-Based Ethanol Distillery with the IWA Anaerobic Digestion Model No.1, *Engineering Journal*, 2010, vol. 14, p. 25
- Tugtas A., Tezel U., Pavlostathis S., An extension of the anaerobic digestion model no.1 to include the effect of nitrate reduction processes, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 41
- Tugtas A. E., Pavlostathis S., Electron donor effect on nitrate reduction pathway and kinetics in a mixed methanogenic culture, *Biotechnology and Bioengineering*, 2007a, vol. 98, p. 756
- Tugtas A. E., Pavlostathis S. G., Inhibitory effects of nitrogen oxides on a mixed methanogenic culture, *Biotechnology and Bioengineering*, 2007b, vol. 96, p. 444

- van Haandel A., Lettinga G., *Anaerobic Sewage Treatment*. John Wiley and Sons, 1994
- Van Haandel A., Van Der Lubbe J., *Handbook Biological Waste Water Treatment e Design and Optimization of Activated Sludge Systems..* Quist Publishing, 2007
- Van Haandel A. Marais G., *O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações*. Campina Grande: Epgraf, 142 p., 1999
- van Lier J., High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end of the pipe treatment to resource oriented conversion techniques, *Chemosphere*, 2008, vol. 57, p. 1137
- Vanrolleghem P., Rosen C., Zaher U., Copp J., Benedetti L., Ayesa E., Jeppsson U., Continuity-based interfacing of models for wastewater systems described by Petersen matrices, *Water Science and Technology*, 2005, vol. 52, p. 493
- Vavilin V., Rytow S., Lokshina L., Modelling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyric and propionic groups of acidogenic bacteria, *Bioresource Technology*, 1995, vol. 54, p. 171
- Vavilin V., Vasiliev V., Ponomarev A., Rytov S., Simulation model methane as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter., *Bioresource Technology*, 1994, vol. 48, p. 1
- Viraj S., Bruce E. R., Nonsteady-state modeling of multispecies activated sludge process, *Water Environment Research*, 2000, vol. 72, p. 554
- Von Munch E., Keller J., Lant P., Newell R., Mathematical modelling of prefermenters - I. Model development and verification, *Water Research*, 1999, vol. 33, p. 2757
- Wang L., Aziz T. N., de los Reyes F. L., Determining the limits of anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge with grease interceptor waste, *Water Research*, 2013, vol. 47, p. 3835
- Wang Q., Noguchi C., Kuninobu M., Hara Y., Kakimoto K., Ogawa H., Kato Y., Influence of hydraulic retention time on anaerobic digestion of pretreated sludge, *Bioresource Technology*, 1997, vol. 11, p. 105
- Wang R., Li Y., Chen W., Zou J., Chen Y., Phosphate release involving PAOs activity during anaerobic fermentation of EBPR sludge and the extension of ADM1, *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 26, p. 212

- Wawrzynczyk J., Enzymatic treatment of wastewater sludge, sludge solubilisation, improvement of anaerobic digestion and extraction of extra cellular polymeric substances, Lund University, 2007, Tese de Doutorado
- Westerholm M., Dolfig J., Angela S., Gray N. D., Head I. M., Schnürer A., Quantification of syntrophic acetate-oxidizing microbial communities in biogas processes, *Environmental Microbiology Reports*, 2011, vol. 3, p. 500
- Wett B., Eladawy A., Ogurek M., Description of nitrogen incorporation and release in ADM1, *Water Science and Technology*, 2006, vol. 54, p. 67
- Wichern M., Gehring T., Fischer K., Andrade D., Lubken M., Koch K., Gronauer A., Horn H., Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: measurements and mathematical modeling with ADM 1, *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 1675
- Winkler M.-K., Ettwig K., Vannecke T., Stultiens K., Bogdan A., Kartal B., Volcke E., Modelling simultaneous anaerobic methane and ammonium removal in a granular sludge reactor, *Water Research*, 2015, vol. 73, p. 323
- Xie L., Chen J., Wang R., Zhou Q., Effect of carbon source and COD/NO₃-N ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, vol. 113, p. 759
- Yasui H., Goel R., Li Y., Noike T., Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis, *Water Research*, 2008, vol. 42, p. 249
- Yingyu A., Fenglin Y., Fook S. W., Hwee C. C., Effect of Recirculation Ratio on Simultaneous Methanogenesis and Nitrogen Removal Using a Combined Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Membrane Bioreactor, *Environmental Engineering Science*, 2009, vol. 26, p. 1047
- Yingyu A., Fenglin Y., Hwee C. C., Fook S. W., Bing W., The integration of methanogenesis with shortcut nitrification and denitrification in a combined UASB with MBR, *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, p. 3714
- Zaher U., Buffiere P., Steyer J., Chen S., A procedure to estimate proximate analysis of mixed organic wastes, *Water Environment Research*, 2009, vol. 81, p. 407
- Zaher U., Grau P., Benedetti L., Ayesa E., Vanrolleghem P., Transformers for interfacing anaerobic digestion models to pre- and post-treatment processes in a plant-wide modelling context, *Environmental Modelling and Software*, 2007, vol. 22, p. 40

Zumft W., Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1997, vol. 61, p. 533