ANDRÉ SAMPAIO QUEEN

Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1

**São Paulo
2006**

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

São Paulo 22 de junho de 2006

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Queen, André Sampaio

Simulador de reatores anaeróbios com base no ADM1 / A.S. Queen. -- São Paulo, 2006.

p.

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

1.Efluentes 2.Tratamento biológico anaeróbio 3.Reatores anaeróbios (Simulação) 4.Modelos matemáticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle II.t.

ANDRÉ SAMPAIO QUEEN

Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1

Orientador: Prof. Dr. Claudio Garcia

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle – EPUSP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Sistemas.

São Paulo - SP

2006

FOLHA DE APROVAÇÃO

André Sampaio Queen

Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle – EPUSP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração: Engenharia de Sistemas.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____.

Instituição: _____ **Assinatura:** _____.

Prof. Dr. _____.

Instituição: _____ **Assinatura:** _____.

Prof. Dr. _____.

Instituição: _____ **Assinatura:** _____.

Prof. Dr. _____.

Instituição: _____ **Assinatura:** _____.

Prof. Dr. _____.

Instituição: _____ **Assinatura:** _____.

DEDICATÓRIA

A Deus, minha mulher e minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cuidado e por tudo que tem feito em minha vida.

A minha mulher pelo amor, paciência e apoio ao longo desse trabalho.

A meus pais e meus irmãos por todo amor e apoio que sempre me deram.

Ao Dr. Claudio Garcia pela amizade e orientação.

Aos amigos do Enerq

Ao Cnpq pelo auxílio financeiro.

EPÍGRAFE

"Quem conhece a sua ignorância revela a mais profunda sapiência. Quem ignora a sua ignorância vive na mais profunda ilusão". - Lao-Tsé

RESUMO

Primeiramente, esse trabalho pretende esclarecer a importância de pesquisas em modelagem, simulação e controle nos processos de tratamento de efluentes e apontar o atraso do Brasil nesta área de pesquisa comparado ao avanço das iniciativas internacionais. O trabalho apresenta o problema específico da modelagem dos processos anaeróbios e propõe uma nova ferramenta de simulação de regime permanente para esses sistemas, desde digestores de lodo a reatores UASB. O simulador se baseia no ADM1 (Anaerobic Digestion Model No 1), modelo proposto pela IWA em 2002, e está implementado em C++. A intenção é disponibilizar livremente um software de simulação com o diferencial de uma metodologia e interface gráfica amigável, capaz de trazer para o dia-a-dia do profissional da área toda a sofisticação de uma modelagem mais completa, tanto do ponto de vista microbiológico como físico-químico.

A metodologia proposta se mostrou muito eficiente para a obtenção da condição de regime permanente, fazendo com que a caracterização do afluente se tornasse a etapa limitante do processo de simulação. O método desenvolvido é tão eficaz que permite que sejam realizadas simulações com afluentes e reatores hipotéticos, tornando possível estudos desvinculados da necessidade de análises laboratoriais complexas ou fora do comum.

ABSTRACT

First, this work intends to show the importance of research in modeling, simulation and control of wastewater treatment processes, and to point the delay of our country (Brazil) in this subject, compared to the advance of the international initiatives. This work presents the specific problem of modeling the anaerobic digestion and proposes a new tool to simulate the steady state condition in anaerobic reactors. The simulator is based on the ADM1 (Anaerobic Digestion Model No 1), developed by IWA in 2002, and is implemented in C++. The intention is to give free access to a new simulation software with the advantages of better methodology and friendly graphical interface. This tool should be able to bring to the professionals all the sophistication of a more complete modelling in the microbiological and physical-chemical point of view.

The developed methodology revealed itself to be very efficient for the attainment of the steady state condition. Consequently, it makes the characterization of the influent the critic stage of the simulation process. The developed method is so efficient that allows simulation studies to be carried out using hypothetical influents and reactors. Thus, it brings independence for simulation studies with no need of complex or unusual laboratorial analyses.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Aminoácidos
Ac	Acetato
ADM1	Anaerobic Digestion Model No 1
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
Bu	Butirato
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IC	Carbono inorgânico
IWA	International Water Association
LCFA	Ácidos graxos de cadeia longa
MS	Monossacarídeos
PID	Controlador Proporcional - Integral - Derivativo
Pr ou Pro	Propionato
qGás	Vazão de gás em m ³ /dia
roCO ₂	taxa de transferência de CO ₂ da fase líquida para a fase sólida (M/dia)
roCH ₄	taxa de transferência de CH ₄ da fase líquida para a fase sólida (M/dia)
roH ₂	taxa de transferência de H ₂ da fase líquida para a fase sólida (M/dia)
Saa	Concentração de aminoácidos em kgDQO/m ³
Sac	Concentração de acetato em kgDQO/m ³
Sacion	Concentração de acetato ionizado em kgDQO/m ³
San	Concentração de ânions de ácidos fortes em eq
Sbu	Concentração de butirato em kgDQO/m ³
Sbuion	Concentração de butirato ionizado em kgDQO/m ³

Scat	Concentração de cátions de bases fortes em eq
Sch4	Concentração de metano em kgDQO/m ³
Sfa	Concentração de ácidos graxos solúveis em kgDQO/m ³
Sgch4	Concentração de gás metano na fase gasosa em kgDQO/m ³
Sgco2	Concentração de gás carbônico na fase gasosa em kgDQO/m ³
Sgh2	Concentração de gás hidrogênio na fase gasosa em kgDQO/m ³
Sh2	Concentração de gás hidrogênio dissolvido em kgDQO/m ³
Shion	Concentração de íon H ⁺ em M
Si	Concentração de solúveis inertes em kgDQO/m ³
Sic	Concentração de carbono inorgânico em M
Sin	Concentração de nitrogênio inorgânico em M
Sohion	Concentração de OH ⁻ em M
Spro	Concentração de propionato em kgDQO/m ³
Sproion	Concentração de propionato ionizado em kgDQO/m ³
Ssu	Concentração de monossacarídeos em kgDQO/m ³
Sva	Concentração de valerato em kgDQO/m ³
Svaion	Concentração de valerato ionizado em kgDQO/m ³
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
Va ou Val	Valerato
Xaa	Concentração de bactérias consumidoras de aminoácidos em kgDQO/m ³
Xac	Concentração de bactérias consumidoras de acetato em kgDQO/m ³
Xc	Concentração do material orgânico complexo particulado em kgDQO/m ³
Xc4	Concentração de bactérias consumidoras de valerato e butirato em kgDQO/m ³
Xch	Concentração de carboidratos em kgDQO/m ³
Xfa	Concentração de bactérias consumidoras de ácidos graxos em kgDQO/m ³

Xh ₂	Concentração de bactérias consumidoras de H ₂ em kgDQO/m ³
X _i	Concentração de particulado inerte em kgDQO/m ³
X _{li}	Concentração de lipídios em kgDQO/m ³
X _{pr}	Concentração de proteínas em kgDQO/m ³
X _{pro}	Concentração de bactérias consumidoras de propionato em kgDQO/m ³

Sumário

1	Introdução	15
1.1	OBJETIVO	17
1.2	JUSTIFICATIVA	18
1.3	APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA DE MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE UM PROCESSO ANAERÓBIO	21
2	Revisão bibliográfica	23
2.1	ANDREWS (1969)	23
2.2	HILL E BARTH (1977)	24
2.3	MOSEY (1983)	25
2.4	COSTELLO, GREENFIELD E LEE (1991)	27
2.5	ANGELIDAKI, ELLEGAARD E AHRING (1993)	28
2.6	ANGELIDAKI, ELLEGAARD E AHRING (1999)	29
2.7	IWA – ADM1 (2002)	31
3	Metodologia	34
3.1	SOLUÇÃO DO SISTEMA NÃO LINEAR	35
3.2	EQUAÇÃO ALGÉBRICA	36
3.3	FLUXOGRAMA DO ALGORITMO DO SIMULADOR	37
3.4	ETAPAS ANTERIORES À SIMULAÇÃO	38
4	Resultados e Discussões	39
4.1	RESULTADOS PARCIAIS COM O CASO BASE	39
4.2	INVESTIGAÇÃO DOS PROBLEMAS ENCONTRADOS	43
4.3	ALTERNATIVAS E ALTERAÇÕES NA METODOLOGIA	45
4.4	NOVOS RESULTADOS COM O CASO BASE E AS ALTERAÇÕES NA METODOLOGIA	48
4.5	SIMULAÇÃO DE UM CASO HIPOTÉTICO USANDO A NOVA METODOLOGIA	52
4.5.1	<i>Caracterização do afluente (esgoto doméstico)</i>	<i>53</i>
4.5.2	<i>Parâmetros do reator (dimensionamento)</i>	<i>55</i>
4.5.3	<i>Resultado da simulação do UASB</i>	<i>56</i>
4.6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS FINAIS	58

5	Conclusões	60
6	Referências Bibliográficas	62
	Apêndices.....	66
	A - ETES CONVENCIONAIS	66
	B – FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	68
	C – CINÉTICA DE MICROORGANISMOS	70
	<i>C.1 – Cinética do crescimento de microorganismos.....</i>	<i>70</i>
	<i>C.2 – Produção de Biomassa</i>	<i>72</i>
	<i>C.3 – Taxa de utilização de substrato</i>	<i>73</i>
	D – MODELO DE ANDREWS (1969).....	74
	E – MODELO DE HILL E BARTH (1977).....	75
	F – MODELO DE ANGELIDAKI, ELLEGAARD E AHRING (1993)	79
	G – MODELO DA IWA – ANAEROBIC DIGESTION MODEL NO 1 (2002)	82
	<i>G.1 - Fase líquida.....</i>	<i>84</i>
	<i>G.2 - Processos Físico-químicos.....</i>	<i>88</i>
	<i>G.3 - Funções de Inibição</i>	<i>91</i>
	H – DESCRIÇÃO DO CASO BASE	93

1 Introdução

A formação de núcleos urbanos concentra populações que geram grandes volumes de resíduos. O processo de eliminação e tratamento desses dejetos deve ser feito de forma planejada, segundo uma política de saneamento adequada. O lançamento de esgoto bruto (ou em condições inadequadas) em corpos receptores pode causar a degradação de ecossistemas, prejuízos econômicos e comprometer a saúde pública.

A degradação ambiental nos corpos d'água ocorre basicamente devido às altas concentrações de matéria orgânica nos esgotos que provocam o consumo excessivo de oxigênio por bactérias, resultando em eventuais condições anaeróbias (sem oxigênio) incompatíveis com a vida vegetal e animal.

Os custos e os prejuízos causados à saúde pública decorrem da presença de microorganismos patogênicos ou substâncias tóxicas e perigosas nos esgotos que podem ocasionar doenças e mortalidade. Como consequência, têm-se gastos médicos para tratar pacientes, diminuição da expectativa de vida e o comprometimento das atividades econômicas relacionadas aos corpos receptores, como o turismo ou a pesca.

Com o intuito de minimizar esses impactos e otimizar a eficiência do processo de tratamento, surgiram as estações de tratamento de esgotos (ETE). Elas são compostas de sistemas complexos e interdependentes, reunidos em um processo de várias etapas, cuja interação e efeitos cumulativos determinam a qualidade do efluente produzido [BRAGA, 2000]. Para o detalhamento de uma ETE convencional, ver apêndice A.

Nos últimos trinta anos, os processos de digestão anaeróbia passaram a ser adotados na etapa secundária do tratamento de esgoto [PROSAB, 1999]. A partir de então, foi aberto um vasto campo de estudos que se encontra hoje em pleno desenvolvimento.

As principais vantagens do tratamento anaeróbio em relação ao aeróbio se referem à produção de gás metano, à baixíssima produção de sólidos, e ao fato de serem mais econômicos do ponto de vista energético [CHERNICHARO, 1997; PROSAB, 1999].

Nos sistemas anaeróbios, a maior parte da matéria orgânica biodegradável (70 a 90%) é convertida e removida da fase líquida na forma gasosa, o biogás. Sua composição é formada basicamente de metano e, devido a seu alto teor calorífico, o biogás é considerado uma fonte de energia renovável, obtido através do tratamento de esgotos, e inserido no ciclo de reciclagem de matéria. Quanto à produção de sólidos, uma pequena parcela da matéria orgânica (5 a 15%) é convertida em biomassa microbiana [CHERNICHARO, 1997; PROSAB, 1999].

Nos sistemas aeróbios, ocorre apenas a degradação de 40 a 50% da matéria orgânica biodegradável convertida em gás carbônico, e ainda gasta-se muita energia na alimentação de ar nos tanques de aeração. Outra desvantagem, é que grande parte da matéria orgânica biodegradável (50 a 60%) é transformada em biomassa, constituindo o lodo excedente do sistema [CHERNICHARO, 1997; PROSAB, 1999].

Apesar das vantagens colocadas, os sistemas aeróbios ainda são mais frequentes. Isso ocorre porque os processos anaeróbios são ainda conhecidos por se tornarem instáveis frente a variações nas condições de operação. Segundo [LYBERATOS; SKIADAS 1999; SIMEONOV, 1999], o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de reproduzir os problemas evidenciados na prática vem se tornando uma ferramenta cada vez mais importante para se projetar e operar mais eficientemente um reator anaeróbio. Ainda segundo os autores citados, os estudos de modelos contribuem para uma melhora na estabilidade do processo e maior aceitação do tratamento de águas residuárias pela via anaeróbia.

Os estudos de modelagem, simulação e controle da digestão anaeróbia fazem parte da evolução do conhecimento e domínio técnico do processo. É nesse contexto que se insere este projeto de pesquisa.

1.1 Objetivo

O objetivo desta pesquisa é construir uma ferramenta para o aprimoramento da atividade dos profissionais e pesquisadores que trabalhem com processos anaeróbios no tratamento de águas residuárias.

Desenvolveu-se neste trabalho um simulador de reatores anaeróbios para condição de regime permanente, conforme esquematizado na figura 1.1. Foi adotado o modelo proposto pela IWA (International Water Association) [IWA, 2002] apresentado na revisão bibliográfica. O projeto inclui a implementação, teste e validação do simulador desenvolvido em C++.

Figura 1.1 Esquema geral do simulador

Diversos estudos podem ser feitos a partir de variações nos parâmetros do reator ou na vazão e composição do afluente. A partir dessas simulações, pode-se chegar em condições limite que determinem situações de colapso do sistema, ou condições ótimas de operação de reatores.

A simulação em regime permanente é mais interessante para processos de tratamento de efluentes inseridos em processos industriais, uma vez que apresentam regime de composição e vazão mais constantes e geralmente possuem efluentes mais fáceis de serem determinados nas frações de composição exigidas pelo ADM1. Mesmo assim, o simulador ainda tem valor para processos de tratamento de esgotos sanitários porque mostra para onde o sistema é levado caso sejam mantidas as condições impostas na entrada do reator.

O simulador tem também a utilidade de gerar as condições iniciais para uma simulação dinâmica do sistema. O modelo dinâmico do sistema já foi implementado no Simulink/Matlab no trabalho [CHUI; QUEEN, 2003].

1.2 Justificativa

No Brasil, o enorme déficit em saneamento básico e a escassez de recursos para investimento fazem com que o problema sanitário seja geralmente associado à expansão dos serviços de coleta e tratamento de esgotos a baixo custo. Considerando apenas o tratamento de esgoto doméstico, a engenharia sanitária se confunde com a construção de novos sistemas que sejam confiáveis, viáveis e baratos. O Brasil está muito atrasado tanto na área de modelagem e simulação quanto na de controle de sistemas anaeróbios. Nenhum trabalho de desenvolvimento de modelos foi feito no Brasil, e apenas um [BRAGA, 2000], referente ao controle de processos anaeróbios, foi encontrado. Praticamente não existem no Brasil ETEs com medidas disponíveis on-line em reatores anaeróbios e a grande maioria trabalha em malha aberta, sem nenhum controle.

Em países mais desenvolvidos, instituições internacionais de pesquisa vêm investindo muito na área de modelagem, simulação e controle de processos de

tratamento de águas residuárias. A seguir, serão colocados dois casos que ilustram o interesse e a importância da área no cenário internacional.

A IWA criou em 1998 um grupo com a tarefa de propor um modelo de digestão anaeróbia que servisse como base para simulações dinâmicas do processo. A intenção é gerar um modelo tão popular e bem aceito como os modelos propostos pela IWA para lodos ativados (ASM1, ASM2 etc...). O trabalho do grupo "*IWA – AD Task group on mathematical modelling of anaerobic digestion*" foi publicado em 2002 [IWA, 2002] e já obteve boa aceitação tanto no mercado internacional como no meio acadêmico.

A COST (European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research) é uma cooperação de pesquisa intergovernamental que também mantém pesquisas com instituições fora da Europa, como Argentina, Austrália e Canadá. De 1992 a 1998 a COST criou uma "frente de pesquisa" - *Action 682* - intitulada "*Optimizing the design and operation of biological wastewater treatment plants through the use of computer programs based on a dynamic modelling of the process*". Nesse período expandiu-se e aprofundou-se o conhecimento dos processos de tratamento de águas residuárias e dos modelos matemáticos relacionados. De 1998 até 2004 foi dada continuidade ao trabalho com uma outra "frente" - *Action 624* - "*Optimal management of wastewater systems*". Essa etapa teve como objetivo otimizar o desempenho das ETEs, focando no desenvolvimento de novas estratégias mais sustentáveis na gestão de sistemas de tratamento de efluentes como um todo. Para tal objetivo, a *Action 624* continuou envolvendo pesquisas na área de modelagem e simulação com enfoque na integração dos modelos previamente desenvolvidos.

Os resultados de trabalhos nessa área de pesquisa estão presentes em uma série de produtos amplamente comercializados no mundo todo. Os pacotes de simulação GPS-X, SIMBA, HEMMIS (WEST) e AQUASIM colocam em evidência a importância

e o valor do trabalho de modelagem dos processos de tratamento de águas residuárias não só no campo acadêmico, mas também na própria indústria.

O Brasil, como já foi dito, possui um enorme déficit sanitário e é possível que não tenha recursos alocados para investimentos específicos na área de modelagem em questão. De fato, o desenvolvimento desse tipo de modelo matemático requer altos investimentos em laboratórios, equipamentos de alta tecnologia e equipes multidisciplinares capacitadas e especializadas em áreas como microbiologia, biotecnologia, engenharia, matemática, tecnologia etc.

Porém, é importante que o Brasil desenvolva competência para ao menos aproveitar os benefícios originados no conhecimento gerado fora do país. O interesse do mercado em ferramentas de simulação mostra que os investimentos devem dar retorno em melhoria na operação, aumento na eficiência de projeto e otimização dos processos.

Uma forma de se desenvolver competência é aprender a trabalhar com os produtos prontos citados anteriormente: GPS-X, SIMBA, HEMMIS, AQUASIM etc. Como exemplo tem-se a própria Sabesp que usa o GPS-X. As desvantagens da adoção desses pacotes de simulação é que são muito caros e difíceis de usar.

Uma outra forma seria estudar os modelos propostos fora do país e implementá-los aqui. Essa seria uma alternativa mais barata e ainda resulta num conhecimento e domínio maiores da modelagem. É muito importante dominar e ter disponíveis (abertos) os modelos matemáticos para tornar viável e facilmente realizáveis estudos de controle e da dinâmica do sistema.

O presente trabalho se dispõe exatamente a estudar e entender o modelo proposto pela IWA [IWA, 2002] e implementá-lo inicialmente para condições de regime permanente, de forma que o produto dessa pesquisa seja um software de fácil

utilização para os profissionais e pesquisadores da área de tratamento de efluentes. A intenção é disponibilizar livremente o software desenvolvido em C++.

1.3 Apresentação do problema de modelagem, simulação e controle de um processo anaeróbio

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual grupos de diferentes tipos de microorganismos promovem, na ausência de oxigênio, a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples, como os gases metano e carbônico. Trata-se de um processo fermentativo complexo, composto por várias etapas de reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica (ver apêndices B e C).

Como já foi dito anteriormente, apesar das vantagens, os sistemas anaeróbios sofrem de instabilidade que podem ser causadas por uma série de fatores: sobrecarga, baixa carga, presença de inibidores ou controle inadequado de temperatura. A instabilidade geralmente é evidenciada com a queda da produção de metano, queda de pH e aumento dos ácidos orgânicos voláteis (AOV).

De acordo com [BERNARD et al., 2001; LYBERATOS; SKIADAS 1999], esse problema pode ser contornado através de estratégias apropriadas de controle. O termo controle deve ser entendido como malhas de controle em plantas com medições *on-line* ou como associações entre procedimentos de monitoração (medição) e sistemáticas de suporte à decisão que permitam uma operação estável.

O estudo de estratégias de controle parte das informações disponíveis, *on* ou *off-line*, tomadas para o acompanhamento de reatores anaeróbios. Estas são geralmente limitadas a métodos que permitam medições freqüentes a um custo razoável. Como exemplo, pode-se citar: pH, vazão afluente, vazão de gás e pressão do gás. Alcalinidade

e AOV (ácidos orgânicos voláteis) são medidos *off-line*, mas a tendência é torná-los disponíveis *on-line* segundo [BERNARD *et al.*, 2001].

As medidas tomadas em campo são mais apropriadas para modelos simples, como os modelos propostos em [BERNARD *et al.*, 2001; HILL; BARTH, 1977]. No entanto, quando se torna necessária uma melhor compreensão do processo, os modelos devem ser sofisticados para representar a complexidade da composição da água residuária e da interação entre a biomassa com a mesma [ZAHER *et al.*, 2003]. Isso significa adicionar mais elementos que tenham relevância no processo e possibilitar uma caracterização mais precisa da água residuária afluenta.

No capítulo seguinte de revisão bibliográfica será esboçada a evolução dos modelos de digestão anaeróbia até a chegada do ADM1, modelo proposto em [IWA, 2002].

Os modelos expandidos, que buscam uma melhor representação do processo biológico, são tidos muitas vezes como complicados e não apropriados para projetos de controle [SIMEONOV; STOYANOV, 2003; SIMEONOV; MOMCHEV; GRANCHAROV, 1996]. No entanto, segundo [MAILLERET; BERNARD; STEYER, 2003] o controle de reatores anaeróbios continua sendo um problema delicado, mesmo quando baseado em modelos matemáticos mais simples. Isso se deve à dificuldade de estimar parâmetros de cinética bacteriana gerais para processos que envolvam mais de uma etapa da conversão biológica anaeróbia.

Para finalizar, o trabalho de [HIDÉN, 2003] implementa um PID para simular o controle da concentração de propionato usando o ADM1 [IWA, 2002]. Como conclusão o trabalho apresenta o ADM1 como sendo um modelo que pode ser usado para projeto ou sintonia de estratégias de controle.

2 Revisão bibliográfica

Nesta revisão bibliográfica serão colocadas descrições breves de alguns modelos de digestão anaeróbia já propostos para ilustrar a evolução na área de pesquisa e auxiliar a decisão de qual modelo será adotado no simulador proposto neste trabalho.

2.1 Andrews (1969)

Sendo composto por várias etapas, a digestão anaeróbia geralmente possui um passo limitante, mais lento, que acaba determinando a taxa ou velocidade do processo como um todo. As primeiras tentativas de modelagem da digestão anaeróbia centravam-se apenas na etapa limitante, considerada responsável pela desestabilização do sistema. A hipótese da etapa limitante leva à construção de modelos simples e fáceis de usar.

Pode-se dizer que o primeiro trabalho de modelagem dinâmica foi o de Andrews em 1969. O modelo proposto considerava a metanogênese a partir do acetato como o passo limitante do processo, por possuir o grupo de bactérias mais sensível. Apenas levava em conta as reações de consumo de acetato para a produção final de metano. Na taxa de crescimento da biomassa (bactérias) Andrews incluiu também a inibição do crescimento dos microorganismos por excesso de ácido acético (não dissociado), para conseguir prever instabilidade no processo, isto é, *wash-out* das bactérias, devido a um pH baixo [AZEITEIRO; CAPELA; DUARTE, 2001]. O modelo foi detalhado no apêndice D com base nos trabalhos [ANDREWS, 1968; AZEITEIRO; CAPELA; DUARTE, 2001].

2.2 Hill e Barth (1977)

Durante um longo período de operação, o passo limitante pode não ser sempre o mesmo. Dessa forma, modelos construídos apenas considerando uma etapa limitante não são bons representantes de um sistema anaeróbio [LYBERATOS; SKIADAS, 1999].

[HILL; BARTH, 1977] propuseram um modelo um pouco mais elaborado, de acordo com a figura 2.1. Duas etapas foram consideradas: a acidogênica e a metanogênica, cada uma com seu grupo de bactérias específico. [HILL; BARTH, 1977] consideraram também a hidrólise de material orgânico insolúvel em orgânicos solúveis, substrato das bactérias acidogênicas. Assim como no modelo de Andrews, a inibição pela presença de ácidos foi inserida na taxa de crescimento das acidogênicas e metanogênicas. Foi modelada também a inibição por amônia (não ionizada) apenas nas metanogênicas.

Figura 2.1 – Diagrama do modelo [HILL; BARTH, 1977]

Como contribuição, esse modelo incorpora diferentes grupos de bactérias, uma etapa de hidrólise e a inibição por amônia livre. (Ver apêndice E para a apresentação do modelo de [HILL; BARTH, 1977]).

2.3 Mosey (1983)

Mosey propôs um modelo ainda mais elaborado, com 5 grupos de bactérias: um acidogênico, dois acetogênicos (a partir do propionato e butirato) e dois metanogênicos (a partir do acetato e do hidrogênio), conforme a figura 2.2.

Figura 2.2 – Diagrama de Mosey (1983) de acordo com [LIBERATOS; SKIADAS, 1999]

Mosey incluiu duas formas de inibição biológica: por pH (sofrida por todos os grupos de bactérias quando $\text{pH} < 6$) e por H_2 .

Ele identificou uma relação de inibição entre a presença de H_2 (expressa pela pressão parcial do gás) e a proporção de formação dos ácidos de acetato, butirato e propionato. Essa proporção depende da relação entre as formas reduzida e oxidada dos nucleotídeos NAD - nicotinamida adenina dinucleotídeo - NADH e NAD^+ respectivamente. No modelo, a relação NADH/NAD é equacionada em função da pressão parcial do gás H_2 [ROZICKA, 1996]. A presença de H_2 (expressa em pressão parcial) também inibe o grupo acetogênico. Altas concentrações de H_2 inibem termodinamicamente as reações de formação de acetado a partir do propionato e butirato.

O modelo previa a instabilidade do processo anaeróbio quando o aumento de carga orgânica acarreta em acúmulo de ácidos graxos voláteis devido à cinética acetogênica, mais lenta que a acidogênica. A conseqüente queda no pH inibe as metanogênicas consumidoras de H_2 e aumenta a pressão parcial do gás hidrogênio, provocando uma maior queda de pH com a acumulação de ácidos de propionato e butirato [LYBERATOS; SKIADAS, 1999].

Além de considerar um maior número de microorganismos e a inibição por pH, a maior contribuição do seu modelo foi ter colocado, pela primeira vez, a importância do gás hidrogênio como elemento regulador da digestão anaeróbia.

2.4 Costello, Greenfield e Lee (1991)

O trabalho de [COSTELLO; GREENFIELD; LEE, 1991] traz um modelo baseado no de Mosey (descrito anteriormente), considerando a glicose como substrato de matéria orgânica em geral. São considerados seis grupos de bactérias: dois acidogênicos (consumidores de glicose e lactato), dois acetogênicos (consumidores de propionato e butirato) e dois metanogênicos (consumidores de H_2 e acetato), conforme ilustrado na figura 2.3.

Figura 2.3 – Diagrama de Costello, Greenfiel e Lee (1991)

Neste modelo são incluídos três tipos de inibição: por pH em todos os grupos de bactérias e por H_2 e produtos nos grupos acidogênicos e acetogênicos.

O trabalho de [COSTELLO; GREENFIELD; LEE, 1991] traz como novidade a inclusão do lactato e um outro grupo de bactérias para a sua degradação em acetato e propionato.

2.5 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993)

O modelo em questão, esquematizado na figura 2.4, considera as seguintes etapas da digestão anaeróbia: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese a

Figura 2.4 – Diagrama do modelo de Angelidaki, Allegard e Ahring (1993)

A hidrólise foi considerada como um processo de cinética de primeira ordem, passível de ser inibido por altas concentrações de ácidos voláteis (acetato, propionato e butirato). As etapas de conversão biológica possuem cada uma seu grupo de bactérias específico. Nas metanogênicas foram consideradas inibições por amônia e pH, nas acetogênicas por acetato e pH. Para a determinação das concentrações de $[H^+]$ e de $[NH_3]$ foi equacionado o equilíbrio de cargas na fase líquida do reator, considerando-se uma série de íons.

No caso estudado pelos pesquisadores, a digestão de esterco de gado, mudanças abruptas no pH e instabilidades no processo não foram notadas. Foram observados altos valores de pH acompanhados de altas concentrações de ácidos voláteis por longos períodos estáveis de operação. A razão para esta situação é o efeito que a amônia e o bicarbonato exercem na manutenção da estabilidade do pH. Quando há uma concentração suficiente de amônia, as metanogênicas são inibidas causando o acúmulo de ácidos orgânicos e uma queda no pH. Quando o pH diminui ($[H^+]$ aumenta), cai também a concentração de amônia livre. Esse mecanismo tende a estabilizar o processo [ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1993].

A contribuição deste trabalho foi o reconhecimento da amônia não só como inibidor, mas como um possível regulador da digestão anaeróbia. (Ver apêndice F para detalhes deste modelo).

2.6 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999)

O modelo de [ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999], sintetizado na figura 2.5, é bem próximo do modelo que será adotado no presente trabalho. Pela primeira vez, um modelo propôs a caracterização do substrato complexo em proteínas,

lipídios e carboidratos. Processos enzimáticos extracelulares convertem proteínas e carboidratos em aminoácidos e carboidratos solúveis. A cinética da hidrólise é de primeira ordem e pode ser inibida pelo excesso de ácidos orgânicos voláteis, assim como foi definido em [ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1993]. A transformação dos lipídios em ácidos graxos e glicerol é considerada como sendo instantânea, seguindo uma estequiometria da quebra de lipídios.

A partir daí, vêm os processos biológicos definidos por oito grupos de bactérias: 1- acidogênicas (glicose); 2- lipolíticas (glicerol); 3- acetogênicas (ácidos graxos); 4- acidogênicas (aminoácidos); 5- acetogênicas (propionato); (6) acetogênicas (butirato); (7) acetogênicas (valerato); (8) metanogênicas (acetato). Entre parênteses está o substrato de cada grupo.

Figura 2.5 – Diagrama do modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999)

2.7 IWA – ADM1 (2002)

A IWA (International Water Association), com a intenção de padronizar os modelos de sistemas anaeróbios, propôs em 2002 um modelo genérico, o ADM1, que pode ser aplicado a diversos processos, desde digestores até reatores do tipo UASB. A intenção do [IWA, 2002] é de promover o uso da modelagem e simulação como uma ferramenta para pesquisa, projeto, operação e otimização de processos anaeróbios. O modelo engloba:

- Duas etapas extracelulares:
 - desintegração - quebra do material orgânico complexo em proteínas, carboidratos e lipídios;
 - hidrólise – conversão de proteínas, carboidratos e lipídios em glicose, aminoácidos e ácidos graxos de cadeias longas.
- Sete grupos de bactérias:
 - Dois acidogênicos consumidores de glicose e aminoácidos
 - Três acetogênicos consumidores de butirato, valerato e propionato
 - Dois metanogênicos consumidores de H_2 e acetato
- Processos físico-químicos: equação de equilíbrio de cargas com equilíbrio químico dos íons considerados na fase líquida do reator e equações de transferência líquido-gás;
- Funções de inibição por pH em todos os grupos de bactérias, amônia livre no grupo metanogênico acetoclástico e hidrogênio (H_2) nos acetogênicos.

Na figura 2.6 pode-se acompanhar cada um dos passos da transformação da matéria orgânica relacionando-os com os grupos de bactérias modelados no ADM1. É

importante notar que o composto orgânico complexo dentro do reator é alimentado também pelas bactérias mortas de todos os grupos.

Além das inibições acima colocadas, o modelo possui ainda duas funções de regulação do processo: a inibição por falta de nitrogênio inorgânico e a competição entre valerato e butirato, consumidos pelo mesmo grupo de bactérias. Os processos extracelulares são considerados como sendo de primeira ordem e as transformações biológicas são do tipo de Monod. Na figura 2.7 é apresentado um esquema geral de todo o modelo. Para o seu detalhamento ver apêndice G.

Figura 2.6 [IWA, 2002]

Processos bioquímicos: 1) acidogênese de açúcares, 2) acidogênese de aminoácidos, 3) acetogênese de LCFA, 4) acetogênese de propionato, 5) acetogênese de butirato e valerato, 6) metanogênese acetoclástica e 7) metanogênese hidrogenotrófica.

Figura 2.7 – Esquema geral do ADM1

3 Metodologia

Pela própria proposta do modelo, por ser muito bem estruturado matematicamente e por ter sido aceito nas comunidades acadêmica e industrial, conforme colocado no capítulo de introdução, o ADM1 foi escolhido como o modelo matemático base para o desenvolvimento do simulador proposto neste trabalho.

O ADM1 é um modelo em espaço de estados que engloba fenômenos biológicos, químicos, bioquímicos e físico-químicos decorrentes da digestão anaeróbia dos compostos orgânicos complexos até os produtos finais (CH_4 e CO_2).

Os estudos realizados no primeiro ano de pesquisa deste trabalho pretenderam aprofundar os conhecimentos do modelo ADM1. A segunda etapa consistiu em implementar o solucionador do sistema de equações algébricas não-lineares para a obtenção da condição de regime permanente.

A primeira parte da segunda etapa é a elaboração de um projeto de implementação. Em seguida foram realizados testes baseados em um caso experimental feito na Universidade de Queensland, na Austrália, pela equipe do professor D. J. Batstone [BATSTONE, 2001], um dos dois responsáveis pela equipe de desenvolvimento do modelo matemático da IWA [IWA, 2002].

De forma geral, o simulador foi desenvolvido segundo os itens a seguir.

3.1 Solução do sistema não linear

O método numérico usado para a solução do sistema algébrico não-linear é o clássico Newton-Raphson. O problema do trabalho proposto pode ser apresentado na forma:

Determinar $x_1, x_2, \dots, x_{27}$ tal que

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_{27}) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_{27}) &= 0 \\ &\vdots \\ f_{27}(x_1, x_2, \dots, x_{27}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

sendo $x_1, x_2, \dots, x_{27}$ os estados presentes no reator anaeróbio e as funções $f_1, f_2, \dots, f_{27}$ as derivadas no tempo dos estados $x_1, x_2, \dots, x_{27}$.

Seguindo a forma apresentada, o método iterativo de Newton-Raphson (equação 6.2) garante a convergência quando se parte de uma estimativa inicial $\mathbf{x}^{(0)} = (x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_{27}^{(0)})$ próximo o suficiente da raiz $\mathbf{x}^{(r)} = (x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, \dots, x_{27}^{(r)})$

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}^{(k)})[\mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}] = -\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)}) \quad (3.2)$$

sendo $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_{27})$ e $\mathbf{J}(\mathbf{x}^{(k)})$ o jacobiano da função $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ cujo elemento $\mathbf{J}(i,j)$ é obtido calculando-se $\partial f_i / \partial x_j$ no ponto $\mathbf{x}^{(k)} = (x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{27}^{(k)})$.

Pode-se notar que em cada passo iterativo é preciso solucionar um sistema linear

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}^{(k)})[\Delta \mathbf{x}] = -\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)}) \quad (3.3)$$

obtendo-se $\mathbf{x}^{(k+1)}$ a partir da solução do sistema:

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \Delta \mathbf{x} \quad (3.4)$$

O solucionador de sistemas linear será o método direto de Eliminação de Gauss com Condensação Pivotal.

3.2 Equação Algébrica

A equação de balanço de carga na fase líquida pode ser apresentada na forma

$$g(x_1, x_2, \dots, x_{12}, [H^+]) = 0 \quad (3.5)$$

Para um dado estado do sistema ($\mathbf{x}^{(k)}$), a equação fica em função apenas da concentração do íon $[H^+]$ ($g([H^+]) = 0$).

O pH ($-\log[H^+]$) é uma variável importantíssima no comportamento do sistema, interferindo em todos os processos biológicos e nas concentrações de CO_2 e NH_3 . Matematicamente, o pH altera o jacobiano do sistema.

Então, para cada iteração do método de Newton-Raphson, antes de determinar a solução do sistema linear, o Jacobiano é recalculado usando o valor de $[H^+]$ que é raiz de $g([H^+])=0$.

A raiz é obtida usando o método (iterativo) de Newton:

$$g(H^+) = 0 \quad (3.6)$$

$$H_{n+1}^+ = H_n^+ - \frac{g(H_n^+)}{g'(H_n^+)} \quad (3.7)$$

Devem ser aceitas como raízes da equação uma concentração do íon hidrogênio que corresponda a um pH na faixa $0 < \text{pH} < 14$.

3.3 Fluxograma do algoritmo do simulador

O fluxograma da figura 3.1 ilustra a lógica do simulador.

Figura 3.1 – Fluxograma do algoritmo do simulador

Obs: o critério de convergência é um erro percentual pré-definido aplicado a todos os estados do sistema.

3.4 Etapas anteriores à simulação

A simulação do regime permanente supõe que algumas tarefas sejam realizadas anteriormente. São elas:

- A caracterização do afluente nas frações exigidas pelo ADM1.
- Determinação dos parâmetros biológicos do processo a ser simulado. Esses valores podem ser obtidos diretamente da literatura [IWA, 2002].
- Definição dos parâmetros físico-químicos: transferências de gases e equilíbrios químicos. Esses também podem ser obtidos da literatura.
- Escolha dos parâmetros do reator, de acordo com o dimensionamento do mesmo.
- Especificar uma estimativa inicial para a solução do regime. O ideal é que essa estimativa possa assumir valores quaisquer, sendo o algoritmo do simulador independente dessa etapa.

Esquemáticamente, o processo de simulação pode ser apresentado de acordo com a figura 3.2:

Figura 3.2 – Diagrama do processo de simulação

4 Resultados e Discussões

Depois de implementado o ADM1, foi feita a primeira avaliação da metodologia proposta. Os primeiros testes basearam-se em um experimento feito na Universidade de Queensland [BATSTONE, 2001], como já foi colocado no capítulo de metodologia. Dele foram obtidos todos os parâmetros necessários para a simulação referente a um pequeno digestor de sólidos em escala piloto [BATSTONE, 2001]. A caracterização do afluente (lodo), do reator, os inúmeros parâmetros biológicos, físico-químicos e estequiométricos estão colocados no apêndice H. Como referência para comparação foi também obtida a implementação desse caso no simulador AQUASIM [BATSTONE, 2001]. O simulador AQUASIM disponibiliza uma versão demonstração no link [AQUASIM DEMO VERSION].

4.1 Resultados parciais com o caso base

O primeiro teste foi simulado assumindo a estimativa inicial como sendo a própria condição de regime previamente conhecida. Em seguida, como condição para determinar a convergência do método de Newton-Raphson, foi adotado um erro percentual de $1e-8\%$ para todas as variáveis de estado do modelo. A baixa tolerância torna possível analisar melhor a evolução do processo iterativo e verificar, num primeiro instante, algum comportamento não esperado no método proposto. A seguir estão as tabelas com os resultados da simulação.

Tabela 4.1 – Iterações do primeiro teste: valores das variáveis de estados

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049233	2,55E-07	0,054237
Iteração 1	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049233	2,55E-07	0,054237
Iteração 2	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049234	2,55E-07	0,054237
Iteração 3	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049226	2,55E-07	0,054234
Iteração 4	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049271	2,55E-07	0,054253
Iteração 5	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049047	2,55E-07	0,054202
Iteração 6	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,050557	2,55E-07	0,054032
Iteração 7	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,042082	2,55E-07	0,053975
Iteração 8	0,01261	0,005639	0,109843	0,011725	0,014854	0,01796	0,546426	2,55E-07	0,038121
Iteração 9	0,132873	0,060222	8,86327	0,486171	0,62542	1,86307	5,17888	0,000328	0,033739
Iteração 10	-0,017863	-0,003795	8,92816	0,907158	1,36808	1,63435	4,58927	7,16E-05	0,035017
Iteração 11	0,01108	0,005591	8,88889	4,43979	7,0255	-0,178414	-0,743653	-0,000125	0,036603
Iteração 12	0,012582	0,005633	8,84308	8,70823	13,9207	-2,34144	-7,22048	-0,000603	0,034502
Iteração 13	0,022551	0,010044	8,94731	-0,534609	-0,915602	2,35448	6,71144	0,000501	0,034501
Iteração 14	0,017041	0,007614	8,96574	-2,27522	-3,54512	3,24589	9,21396	-0,00214	0,045586
Iteração 15	0,023612	0,010518	8,92668	1,33074	2,07885	1,40231	3,89895	-0,001727	0,041624
Iteração 16	0,012425	0,005591	8,92729	1,27813	2,01507	1,43266	3,97083	-0,001931	0,042607
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	0,075065	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 1	0,075065	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 2	0,075069	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 3	0,075046	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 4	0,075164	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 5	0,074418	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 6	0,081304	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 7	0,046774	0,032443	1,67073	1,04007	0,010345	0,010345	0,015518	0,354127	0,356824
Iteração 8	9,35757	0,032566	1,67009	1,03939	0,010339	0,010339	0,015508	0,354028	0,35675
Iteração 9	0,013796	0,039941	1,63002	0,99645	0,009911	0,009911	0,014867	0,33903	0,348927
Iteração 10	0,014963	0,040697	1,62843	0,994745	0,009894	0,009894	0,014842	0,349758	0,352471
Iteração 11	0,014015	0,043302	1,61463	0,979964	0,009747	0,009747	0,014621	0,345503	0,350326
Iteração 12	2,64535	0,046525	1,59798	0,962121	0,00957	0,00957	0,014355	0,3428	0,348394
Iteração 13	0,01392	0,039556	1,63382	1,00052	0,009952	0,009952	0,014928	0,347656	0,35229
Iteração 14	0,016769	0,038309	1,64035	1,00752	0,010022	0,010022	0,015032	0,349073	0,353188
Iteração 15	0,015964	0,040955	1,62658	0,992764	0,009875	0,009875	0,014812	0,34645	0,351423
Iteração 16	0,017656	0,040947	1,6268	0,992996	0,009877	0,009877	0,014816	0,347299	0,351735
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	0,390668	0,144876	0,06098	0,470399	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66988	0,011292
Iteração 1	0,390668	0,144876	0,06098	0,470399	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66987	0,011292
Iteração 2	0,390668	0,144876	0,06098	0,470399	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66989	0,011291
Iteração 3	0,390668	0,144876	0,06098	0,470399	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66979	0,011293
Iteração 4	0,390668	0,144876	0,06098	0,470397	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,67043	0,011283
Iteração 5	0,390668	0,144876	0,06098	0,470405	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,6687	0,01131
Iteração 6	0,390668	0,144876	0,06098	0,47035	0,223732	19,9414	1,19E-05	1,66299	0,011399
Iteração 7	0,39067	0,144876	0,06098	0,47066	0,223733	19,9415	1,19E-05	1,66101	0,01143
Iteração 8	0,390591	0,144844	0,060965	0,452194	0,22367	19,9402	7,72E-06	1,13226	0,019692
Iteração 9	0,003197	0,09372	-0,001844	1,02E-10	0,011557	19,86	9,04E-06	1,13226	0,019692
Iteração 10	0,000164	0,044849	-9,51E-05	-1,12E-16	0,000246	19,8569	-0,015015	1,17742	0,019926
Iteração 11	0,000171	-0,357689	-0,000101	3,63E-21	7,27E-05	19,8293	-0,003143	1,23078	0,01835
Iteração 12	0,00011	-0,84627	-0,000617	-3,04E-20	1,69E-05	19,796	-0,001256	1,16014	0,019335
Iteração 13	-4,43E-06	0,207399	2,84E-05	-6,47E-27	4,23E-07	19,8676	-0,001248	1,16012	0,019335
Iteração 14	-8,20E-07	0,398733	5,38E-06	-2,38E-33	7,82E-08	19,8807	-0,151547	1,53287	0,022905
Iteração 15	9,37E-10	-0,005302	-5,75E-09	7,71E-41	5,12E-11	19,8532	-0,107334	1,39963	0,022223
Iteração 16	1,48E-12	-5,06E-05	-8,84E-12	1,70E-46	2,73E-14	19,8536	-0,11848	1,43268	0,022404

Tabela 4.2 – Iterações do primeiro teste: valores das variáveis da fase gasosa

	qGas	Sco2	Sch4	Sh2	Sgco2	Sgch4	Sgh2	roCO2	roCH4	roH2
Iteração 0	15,3188	0,007878	0,054237	2,55E-07	0,011292	1,66988	1,18E-05	0,006194	0,912522	6,44E-06
Iteração 1	15,2036	0,007877	0,054237	2,55E-07	0,011292	1,66987	1,18E-05	0,006041	0,912522	6,44E-06
Iteração 2	15,8277	0,007881	0,054237	2,55E-07	0,011291	1,66989	1,18E-05	0,006874	0,912522	6,44E-06
Iteração 3	12,4151	0,00786	0,054234	2,55E-07	0,011293	1,66979	1,18E-05	0,002317	0,912523	6,44E-06
Iteração 4	29,9755	0,00797	0,054253	2,55E-07	0,011283	1,67043	1,18E-05	0,025763	0,912519	6,44E-06
Iteração 5	-76,5441	0,007278	0,054202	2,55E-07	0,01131	1,6687	1,18E-05	-0,116457	0,912534	6,45E-06
Iteração 6	902,334	0,013875	0,054032	2,55E-07	0,011399	1,66299	1,19E-05	1,19049	0,912466	6,03E-06
Iteração 7	-1170,81	5,61E-05	0,053975	2,55E-07	0,01143	1,66101	1,19E-05	-1,57747	0,912903	6,13E-06
Iteração 8	1,39E+06	9,2903	0,038121	2,55E-07	0,019692	1,13226	7,72E-06	1855,32	0,887867	2,18E-05
Iteração 9	-132,504	0,012779	0,033739	0,000328	0,019692	1,13226	9,04E-06	-0,181195	0,011513	0,065643
Iteração 10	-29,506	0,013628	0,035017	7,16E-05	0,019926	1,17742	-0,015015	-0,043814	-0,001592	0,0711
Iteração 11	-1900,76	6,75E-05	0,036603	-0,000125	0,01835	1,23078	-0,003143	-2,53695	-0,001877	-0,013204
Iteração 12	380891	2,5562	0,034502	-0,000603	0,019335	1,16014	-0,001256	508,553	-0,001829	-0,115827
Iteração 13	-27,0937	0,013224	0,034501	0,000501	0,019335	1,16012	-0,001248	-0,042707	-0,001848	0,104983
Iteração 14	54,4275	0,016236	0,045586	-0,00214	0,022905	1,53287	-0,151547	0,063641	-0,002442	0,145049
Iteração 15	-200,264	0,014089	0,041624	-0,001727	0,022223	1,39963	-0,107334	-0,271132	-0,00223	0,060559
Iteração 16	18,2989	0,015673	0,042607	-0,001931	0,022404	1,43268	-0,11848	0,020607	-0,002283	0,061768

Tabela 4.3 – Iterações do primeiro teste: variáveis do equilíbrio de cargas

	BALANCE	Scat	Snh4	Shion	Svaion	Sbuion	Sproion	Sacion	Sohion	Shco3	San
Iteração 0	-8,47E-22	0,04	0,031834	5,79E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000767	3,59E-07	0,067187	0,003571
Iteração 1	-7,62E-21	0,04	0,031834	5,79E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000767	3,59E-07	0,067187	0,003571
Iteração 2	-2,85E-19	0,04	0,031834	5,79E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000767	3,59E-07	0,067187	0,003571
Iteração 3	-7,62E-21	0,04	0,031832	5,78E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000767	3,60E-07	0,067186	0,003571
Iteração 4	-8,47E-22	0,04	0,031841	5,86E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000767	3,55E-07	0,067193	0,003571
Iteração 5	5,93E-21	0,04	0,031785	5,35E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000764	3,89E-07	0,067141	0,003571
Iteração 6	-1,44E-20	0,04	0,032094	1,02E-07	5,60E-05	9,22E-05	0,000159	0,000785	2,05E-07	0,06743	0,003571
Iteração 7	-4,24E-13	0,04	0,011292	5,93E-10	5,64E-05	9,28E-05	0,00016	0,000658	3,51E-05	0,046718	0,003571
Iteração 8	-8,47E-22	0,04	0,032565	6,82E-05	1,06E-05	1,62E-05	2,60E-05	0,001734	3,05E-10	0,067275	0,003571
Iteração 9	2,96E-21	0,04	0,039934	6,21E-06	0,00168	0,002735	0,01131	0,059627	3,35E-09	0,001017	0,003571
Iteração 10	4,24E-22	0,04	0,040688	5,04E-06	0,003309	0,006339	0,010556	0,055583	4,13E-09	0,001335	0,003571
Iteração 11	-1,29E-14	0,04	0,029561	2,39E-09	0,021342	0,043902	-0,001593	-0,011618	8,70E-06	0,013948	0,003571
Iteração 12	1,95E-20	0,04	0,046521	1,42E-05	0,022113	0,043953	-0,01008	-0,06217	1,47E-09	0,089148	0,003571
Iteração 13	-8,47E-21	0,04	0,039551	9,38E-06	-0,001614	-0,00347	0,012281	0,068097	2,22E-09	0,000696	0,003571
Iteração 14	3,81E-21	0,04	0,038306	1,51E-05	-0,005611	-0,010855	0,013532	0,077151	1,38E-09	0,000533	0,003571
Iteração 15	-4,24E-21	0,04	0,040942	3,71E-06	0,005184	0,010339	0,009771	0,050205	5,61E-09	0,001875	0,003571
Iteração 16	1,21E-20	0,04	0,040936	3,90E-06	0,004931	0,009917	0,00987	0,050667	5,33E-09	0,001983	0,003571

Pode ser observado que inicialmente o sistema (todas as variáveis) se mantém próximo da condição de regime permanente. Porém, ao longo do processo iterativo, a solução diverge e termina com um erro no cálculo do pH na iteração de número 17, quando Shion dá origem a um valor de pH fora da faixa de 0 a 14.

Se fosse considerada uma tolerância de 0,1%, o processo iterativo seria interrompido na primeira iteração, como se já estivesse chegado à condição estável de regime permanente. Mas o fato da solução não se manter próxima do regime é um mau sinal e deveria ser investigado mais profundamente. Ele poderia ser uma indicação de algum problema na metodologia proposta.

Para continuar a etapa de testes, foi feita uma segunda simulação adotando novamente a condição de regime estacionário conhecida como estimativa inicial, mas com um valor de $Sic = 7,4e-2$ no lugar de $7,5e-2$. Abaixo estão as tabelas que registram as iterações desse teste.

Tabela 4.4 – Iterações do segundo teste: valores das variáveis de estado

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,049233	2,55E-07	0,054237
Iteração 1	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,051515	2,55E-07	0,054084
Iteração 2	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,04207	2,55E-07	0,054038
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	0,074	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 1	0,085086	0,032445	1,67072	1,04005	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356822
Iteração 2	0,038497	0,032443	1,67073	1,04007	0,010345	0,010345	0,015518	0,354127	0,356824
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	0,390668	0,144876	0,06098	0,470399	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66988	0,011292
Iteração 1	0,390668	0,144875	0,06098	0,470315	0,223731	19,9414	1,16E-05	1,66476	0,011372
Iteração 2	0,39067	0,144876	0,06098	0,470661	0,223732	19,9415	1,16E-05	1,66314	0,011397

Nesse caso, o processo iterativo é cessado não porque se chegou numa solução, mas porque no ponto onde se encontrava o sistema era impossível encontrar um valor de pH entre 0 e 14 que satisfizesse a equação de equilíbrio de carga. Por esse motivo e pela observação dos valores de Sic, fica claro que o processo iterativo é divergente e que o método proposto fracassa na tentativa de se chegar na solução esperada.

Depois de apresentados os resultados parciais, fica evidente que a metodologia proposta no capítulo 3 não é adequada. Ela exige um chute inicial muito próximo do regime permanente e, ainda assim, o modelo se mostra muito sensível, incapaz de manter o sistema próximo da solução. Além disso, foi constatada no primeiro teste a divergência do processo iterativo até para uma estimativa inicial igual à condição de regime estacionário.

O fracasso tornou necessário um aprofundamento na análise desse problema. Foi preciso encontrar uma outra forma de atacá-lo.

4.2 Investigação dos problemas encontrados

O ADM1 na forma de um sistema dinâmico-algébrico de equações, como foi implementado, acaba tornando o cálculo do pH uma tarefa muito complicada e sensível. Qualquer pequena variação nos estados relacionados ao equilíbrio de cargas interfere significativamente no cálculo da concentração de H^+ . Isso pode ser notado diretamente das equações de balanço de carga e de equilíbrios químicos.

Por sua vez o valor de pH exerce influência em todos os processos biológicos e físico-químicos do modelo. Segundo o ADM1, essas influências se manifestam nas inibições da cinética biológica em todos os grupos de bactérias e em todos os equilíbrios químicos. Dentre os equilíbrios químicos vale ressaltar a importância de dois deles: NH_3/NH_4^+ e CO_2/HCO_3^- . A amônia (NH_3) inibe as metanogênicas acetoclásticas, que, com efeito, interferem na concentração de acetato. Já a concentração de CO_2 influencia na sua transferência da fase líquida para a gasosa.

Em resumo, pode-se dizer que o cálculo do pH sofre influência e ao mesmo tempo influencia todos os processos do modelo. A figura 4.1 ilustra a discussão.

Figura 4.1 – Diagrama da discussão acerca da influência do pH

Acompanhando a evolução das iterações do primeiro teste, pode-se notar na tabela de gases (Tabela 4.2) o início do processo de divergência. A variável $roCO_2$, que indica a taxa de transferência do gás carbônico da fase líquida para gasosa, é a primeira que sofre um desvio significativo em relação ao valor do regime. De acordo com a Figura 4.1, esse pequeno desvio provoca uma interferência no valor do pH. Como consequência, todos os processos e variáveis do modelo sofrem alterações, iniciando-se assim a divergência do método iterativo proposto.

Uma outra indicação de que esse é o desencadeador da divergência está na implementação do ADM1 no AQUASIM para esse mesmo caso. Nele, as concentrações de CO_2 e HCO_3^- na fase líquida não são consideradas como variáveis algébricas, mas sim dinâmicas. Na verdade, o estado dinâmico de carbono inorgânico Sic se divide em dois: Sco_2 e $Shco_3^-$, sendo adicionado mais um processo no modelo. O termo colocado abaixo é adicionado à derivada do estado Sco_2 e subtraído da derivada de $Shco_3^-$.

$$K_{A/BCO_2}(Shco_3^- - K_{a,CO_2}Sco_2), \text{ com } K_{A/BCO_2} = 1e-14 \quad (4.1)$$

Isso significa que no AQUASIM as concentrações de gás carbônico e bicarbonato não são calculadas algebricamente a partir da hipótese de equilíbrio químico. O carbono inorgânico passa a ser transferido de um estado (CO_2) para outro (HCO_3^-) de acordo com o termo equacionado.

O modelo implementado neste trabalho não adotou essa variação de implementação do ADM1 proposta no AQUASIM por três motivos colocados pelo *task group* da IWA. É recomendado que seja usada a solução algébrica no equilíbrio de carga porque é mais simples de se entender, tem um valor educacional maior e porque a utilização de equações dinâmicas introduz erros e inflexibilidade ao sistema [IWA, 2002].

Por fim, depois desse aprofundamento conceitual do modelo, fica claro porque o método proposto fracassou. Qualquer pequena variação nos estados do sistema desencadeia um processo de divergência no qual o maior influente é o pH.

4.3 Alternativas e alterações na metodologia

A mudança na metodologia se baseou numa idéia muito simples e que se mostrou muito eficiente: fixar um valor de pH ao longo de todo processo iterativo.

A adoção de um valor fixo torna a simulação independente da variação do pH e da verificação do equilíbrio de cargas. É como se existisse um controlador de pH com o *set point* no valor fixado. A figura 4.2 ilustra um novo esquema da simulação.

Figura 4.2 – Esquema de simulação: pH fixo

Testes feitos com essa nova metodologia indicaram um caminho eficiente para se chegar na condição de regime permanente. A descrição do novo algoritmo é feita a seguir.

Primeiramente caracteriza-se o afluente nas frações requeridas pelo ADM1, define-se os parâmetros biológicos, estequiométricos e físico-químicos do processo e do reator, e escolhe-se uma estimativa de resultado qualquer. Fixando o pH (próximo de 7), o processo iterativo converge facilmente. Assim, o último passo é o de analisar o

resultado obtido para reutilizá-lo, fazendo algumas alterações simples, como uma nova estimativa inicial de uma outra simulação. No item 4.4 está colocado uma aplicação esclarecedora usando caso base como teste da nova metodologia. Na figura 4.3 está seu esquema/fluxograma de funcionamento.

Figura 4.3 – Fluxograma da nova metodologia

A fixação de um valor de pH ocasiona um erro no balanço de carga. Pelo fato desse erro se manter isolado apenas na inexatidão do balanço de carga, ainda foi possível construir um módulo de refinamento do resultado. Esse refinamento se baseia

na busca de um valor de pH, dentro de uma faixa e um passo pré-estabelecidos, que provoque um erro dentro de uma tolerância especificada. A figura 4.4 ilustra sua lógica.

Figura 4.4 – Fluxograma de refinamento do resultado

4.4 Novos resultados com o caso base e as alterações na metodologia

Partindo-se do caso base, foi fixado um valor de pH igual a 7 e uma estimativa inicial bem afastada da condição de regime (0,01 em todas as variáveis de estado). O erro adotado para a determinação da convergência foi de 0,01% para todos os estados do modelo. Os resultados obtidos estão colocados nas tabelas a seguir.

Tabela 4.5 – Iterações do primeiro teste da metodologia alterada: valores das variáveis de estado

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Iteração 1	0,10139	-0,148647	8,92897	1,30453	2,02399	1,41544	0,321998	0,000528	0,002145
Iteração 2	-0,005182	-0,073157	8,94645	1,31962	2,07669	1,43522	-0,488392	0,003669	0,020633
Iteração 3	0,011935	-0,015206	8,94728	1,28504	2,02459	1,43826	-1,66503	0,00362	0,026275
Iteração 4	0,012596	0,004078	8,91317	1,27589	2,01107	1,42989	7,99022	0,007249	0,00904
Iteração 5	0,012602	0,005629	8,92721	1,27765	2,01433	1,43283	3,99535	0,001562	0,05108
Iteração 6	0,012602	0,005635	8,9273	1,27766	2,01435	1,43285	3,97141	0,00872	0,000326
Iteração 7	0,012602	0,005635	8,9273	1,27766	2,01435	1,43285	3,9714	0,008766	7,43E-09
Iteração 8	0,012602	0,005635	8,9273	1,27766	2,01435	1,43285	3,9714	0,008766	1,34E-17
Iteração 9	0,012602	0,005635	8,9273	1,27766	2,01435	1,43285	3,9714	0,008766	-2,42E-25
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Iteração 1	0,003922	0,041109	1,63154	0,998078	0,009928	0,009928	0,014891	0,341559	0,36127
Iteração 2	0,050874	0,040407	1,63243	0,999037	0,009937	0,009937	0,014906	0,349459	0,356976
Iteração 3	0,057444	0,039728	1,63385	1,00055	0,009952	0,009952	0,014928	0,348432	0,353764
Iteração 4	0,039944	0,041923	1,62181	0,987656	0,009824	0,009824	0,014736	0,34651	0,351246
Iteração 5	0,037225	0,040953	1,62677	0,992965	0,009877	0,009877	0,014815	0,347281	0,35173
Iteração 6	0,038907	0,040947	1,6268	0,992997	0,009877	0,009877	0,014816	0,347286	0,351733
Iteração 7	0,038911	0,040947	1,6268	0,992997	0,009877	0,009877	0,014816	0,347286	0,351733
Iteração 8	0,038911	0,040947	1,6268	0,992997	0,009877	0,009877	0,014816	0,347286	0,351733
Iteração 9	0,038911	0,040947	1,6268	0,992997	0,009877	0,009877	0,014816	0,347286	0,351733
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,006248	0,024993	0,000391
Iteração 1	0,000514	0,001219	0,000287	0,135122	-0,000312	19,8631	0,011428	0,040439	0,000906
Iteração 2	-0,000139	-0,002628	-7,67E-05	0,162584	2,52E-05	19,8649	0,177807	0,655578	0,012298
Iteração 3	-1,17E-08	-1,14E-06	-6,46E-09	0,205887	1,74E-09	19,8677	0,175132	0,835146	0,013887
Iteração 4	7,61E-11	4,75E-08	4,15E-11	-0,14657	-3,74E-12	19,8436	0,367217	0,338415	0,009694
Iteração 5	1,93E-13	7,59E-10	1,04E-13	-0,000873	-3,15E-15	19,8535	0,066297	1,71781	0,009011
Iteração 6	-1,33E-14	-3,52E-10	-7,10E-15	-2,17E-07	6,67E-17	19,8536	0,444963	0,010973	0,009419
Iteração 7	1,90E-19	3,16E-14	1,00E-19	-1,35E-14	-3,75E-22	19,8536	0,447418	2,50E-07	0,009421
Iteração 8	-6,14E-29	-6,43E-23	-3,19E-29	8,20E-22	-1,80E-22	19,8536	0,447418	4,51E-16	0,009421
Iteração 9	-1,81E-46	-1,17E-39	-9,03E-47	-7,80E-28	-5,62E-29	19,8536	0,447418	-8,15E-24	0,009421

Tabela 4.6 – Iterações do primeiro teste da metodologia alterada: valores dos balanços de massa

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,24864	0,308495	0,431964	0,002839	0,003976	0,001608	0,002819	-2,32131	-1,52189
Iteração 1	-1,47205	18,0298	0,000603	-3,81484	-4,13596	-0,472485	-6,48564	-0,732984	0,360024
Iteração 2	0,366614	6,0703	-0,000169	-1,28565	-1,49775	-0,367565	-3,6292	-0,398167	1,20049
Iteração 3	0,013274	1,26736	-1,43E-08	-0,268173	-0,304739	-0,061513	-1,62149	-0,072234	1,09272
Iteração 4	8,98E-05	0,088036	9,25E-11	-0,018628	-0,021069	-0,004071	0,666138	-0,004875	-0,66364
Iteração 5	1,39E-07	0,000332	5,03E-13	-7,02E-05	-7,94E-05	-1,53E-05	0,003967	-1,83E-05	-0,003884
Iteração 6	1,06E-11	3,61E-09	-1,52E-14	-9,22E-10	-1,13E-09	-8,76E-11	1,01E-06	5,12E-09	-9,64E-07
Iteração 7	7,86E-19	-6,72E-18	6,09E-19	1,44E-14	2,38E-14	-7,28E-15	4,14E-14	-1,62E-10	-4,75E-14
Iteração 8	0	0	2,01E-31	4,90E-25	8,13E-25	1,69E-21	2,21E-20	-3,70E-15	-3,25E-24
Iteração 9	0	0	1,36E-20	8,89E-42	1,47E-41	1,69E-21	-1,36E-20	2,10E-19	1,40E-35
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	-0,288386	-0,00037	0,037464	0,531579	-0,099536	-0,099536	-0,099036	-0,000153	0,000542
Iteração 1	-0,050208	-0,118231	8,67E-13	5,62E-12	-2,16E-13	-2,16E-13	-3,39E-13	0,147205	-1,44238
Iteração 2	-0,006371	-0,039624	4,33E-16	1,71E-15	-2,38E-16	-2,38E-16	2,84E-15	-0,036661	-0,485624
Iteração 3	0,012288	-0,008589	6,84E-16	8,67E-15	-4,26E-16	-4,26E-16	4,64E-15	-0,001327	-0,101389
Iteração 4	-0,010696	-0,000354	-5,83E-15	-4,21E-14	3,63E-15	3,63E-15	4,91E-14	-8,98E-06	-0,007043
Iteração 5	-6,19E-05	-8,79E-07	2,40E-15	4,85E-14	-1,32E-15	-1,32E-15	-2,02E-14	-1,39E-08	-2,66E-05
Iteração 6	-1,51E-08	2,94E-10	1,08E-17	2,17E-16	-1,15E-16	-1,15E-16	-1,18E-16	-1,06E-12	-2,89E-10
Iteração 7	3,21E-16	1,99E-17	-6,78E-21	1,60E-19	-2,71E-20	-2,71E-20	-2,71E-20	-7,79E-20	5,37E-19
Iteração 8	-2,17E-19	-2,75E-22	-3,39E-21	1,78E-20	-6,78E-21	-6,78E-21	0	0	8,47E-22
Iteração 9	-2,67E-19	1,46E-22	0	-9,32E-21	0	0	0	0	8,47E-22
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	-0,000736	-0,000735	-0,000736	-0,000502	0,020042	0,96475	10,6605	8,7387	1,55688
Iteração 1	-3,62E-05	-6,55E-05	-2,02E-05	0,019462	-0,000623	-2,86E-11	0,327472	0,976423	0,032604
Iteração 2	1,01E-05	0,000186	5,61E-06	0,063142	5,08E-05	-5,07E-14	0,03435	0,127001	0,002352
Iteração 3	8,56E-10	8,04E-08	4,72E-10	0,057512	3,51E-09	-8,00E-14	0,00062	-0,041621	-0,000368
Iteração 4	-5,58E-12	-3,42E-09	-3,04E-12	-0,034928	-7,55E-12	6,82E-13	0,417871	-1,08061	-0,00912
Iteração 5	-1,40E-14	-5,07E-11	-7,52E-15	-0,000204	-6,33E-15	-2,81E-13	0,293778	-1,34666	0,000667
Iteração 6	9,78E-16	2,55E-11	5,21E-16	-5,07E-08	1,35E-16	-1,79E-15	0,001887	-0,008506	2,03E-06
Iteração 7	-1,40E-20	-2,29E-15	-7,35E-21	-3,17E-15	-7,57E-22	-4,95E-19	4,36E-08	-1,94E-07	3,82E-12
Iteração 8	4,51E-30	4,65E-24	2,34E-30	1,92E-22	-3,64E-22	6,78E-21	5,74E-15	-3,49E-16	-3,45E-16
Iteração 9	1,33E-47	8,43E-41	6,63E-48	-1,83E-28	-1,14E-28	1,36E-20	-1,82E-17	6,28E-24	1,14E-18

O processo iterativo converge claramente para um ponto onde os balanços de massa, ou as derivadas dos estados no tempo podem ser considerados nulos (Tabela 4.6, última iteração). Nota-se que alguns estados já alcançaram valores próximos do regime (Ssu, Saa, Xsu e Xaa) enquanto outros ainda não chegaram na solução esperada.

Percebe-se também que excluindo os grupos de bactérias consumidoras de açúcar (Xsu) e de aminoácidos (Xaa), todos os outros não entraram em atividade no sistema, se apresentando em concentrações baixíssimas ou até mesmo negativas. Por isso, os valores de seus respectivos substratos são altos demais quando comparados aos

valores esperados. Pelo mesmo motivo a produção de metano é muito baixa, quase desprezível nessa primeira simulação.

O próximo passo para a determinação da condição de regime seria reutilizar esse resultado obtido como estimativa inicial para uma próxima simulação, aplicando nele algumas alterações inteligentes:

- Assumir a composição do biogás: 70% de metano, 30% de gás carbônico e participação desprezível do gás hidrogênio
- Impor uma concentração baixíssima, da ordem de $1e-7$, de H_2 na fase líquida.
- Como o primeiro resultado obtido apresentou muito substrato (Sfa, Sva, Sbu, Spro e Sac) e pouca biomassa (Xfa, Xc4, Xpro, Xac), a próxima estimativa inicial passa a ter a tendência inversa: muita biomassa e pouco substrato.
- Como a concentração de CH_4 obtida primeiramente foi baixíssima, esse valor passa a ser elevado.

Fixando-se novamente o pH em 7, obtém-se o resultado:

Tabela 4.7 – Iterações da segunda etapa na avaliação da metodologia alterada: valores dos estados.

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,012602	0,005635	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1,00E-07	0,1
Iteração 1	0,012608	0,005638	0,066187	0,003958	0,004777	0,002727	0,033134	1,68E-07	0,041539
Iteração 2	0,01261	0,005639	0,10528	0,011322	0,01428	0,015585	0,042062	2,54E-07	0,052033
Iteração 3	0,01261	0,005639	0,109801	0,011724	0,014853	0,017909	0,042562	2,55E-07	0,051494
Iteração 4	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,042564	2,55E-07	0,051492
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	0,038911	0,040947	1,6268	0,5	0,009877	0,009877	0,014816	0,347286	0,351733
Iteração 1	0,081345	0,032401	1,67095	1,0403	0,010348	0,010348	0,015521	0,354161	0,356849
Iteração 2	0,051077	0,032439	1,67075	1,04009	0,010346	0,010346	0,015518	0,35413	0,356826
Iteração 3	0,052761	0,032443	1,67073	1,04007	0,010345	0,010345	0,015518	0,354126	0,356824
Iteração 4	0,052767	0,032443	1,67073	1,04007	0,010345	0,010345	0,015518	0,354126	0,356824
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	19,8536	6,25E-08	1,24965	0,019526
Iteração 1	0,392604	0,145667	0,061544	0,472808	0,224739	19,9419	-1,11E-06	1,24216	0,019671
Iteração 2	0,390872	0,14492	0,061055	0,470845	0,223844	19,9415	1,17E-05	1,59563	0,012324
Iteração 3	0,390671	0,144876	0,060981	0,470645	0,223734	19,9415	1,17E-05	1,57758	0,012733
Iteração 4	0,39067	0,144876	0,06098	0,470643	0,223732	19,9415	1,17E-05	1,57752	0,012735

Agora, todos os estados já se encontram bem próximos do regime. Apenas Sic ainda se mantém um pouco afastado. De posse de uma boa estimativa do regime, pode-se fazer uma busca do pH fixo que satisfaça uma condição de erro no balanço de carga menor que $1e-3$. Para isso foi adotado como estimativa inicial o último resultado obtido e escolhida uma faixa de pH entre 6,5 e 7,5, com passo de 0,01. A execução dessa busca chegou no valor $pH = 7,23$. Abaixo estão os resultados finais dessa etapa, com pH fixo nesse valor encontrado.

Tabela 4.8 – Iterações da terceira etapa na avaliação da metodologia alterada: valores dos estados.

	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4
Iteração 0	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,048598	2,55E-07	0,053999
Iteração 1	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,04896	2,55E-07	0,052563
Iteração 2	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,048961	2,55E-07	0,054151
Iteração 3	0,01261	0,005639	0,109845	0,011725	0,014854	0,01796	0,048961	2,55E-07	0,054135
	Sic	Sin	Si	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa
Iteração 0	0,073236	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 1	0,079662	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 2	0,074234	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
Iteração 3	0,074287	0,032445	1,67072	1,04006	0,010345	0,010345	0,015518	0,354125	0,356823
	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Sgh2	Sgch4	Sgco2
Iteração 0	0,390669	0,144876	0,06098	0,470422	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66189	0,011416
Iteração 1	0,390669	0,144876	0,06098	0,470409	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,6136	0,012171
Iteração 2	0,390669	0,144876	0,06098	0,470409	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66699	0,011337
Iteração 3	0,390669	0,144876	0,06098	0,470409	0,223732	19,9414	1,18E-05	1,66647	0,011345

Tabela 4.9 – Iterações da terceira etapa na avaliação da metodologia alterada: valores das variáveis do balanço de carga

	BALANCE	Scat	Snh4	Shion	Svaion	Sbuion	Sproion	Sacion	Sohion	Shco3	San
Iteração 0	0,001774	0,04	0,031844	5,89E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000757	3,53E-07	0,065433	0,003571
Iteração 1	-0,003972	0,04	0,031844	5,89E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000762	3,53E-07	0,071174	0,003571
Iteração 2	0,000877	0,04	0,031844	5,89E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000762	3,53E-07	0,066324	0,003571
Iteração 3	0,00083	0,04	0,031844	5,89E-08	5,62E-05	9,25E-05	0,00016	0,000762	3,53E-07	0,066372	0,003571

É verificado que o balanço (BALANCE) se mantém dentro da especificação de tolerância na última iteração. Pode-se verificar também que a solução (iteração 3) é praticamente igual à condição de regime conhecida colocada na iteração 0 da tabela 4.1.

Essa busca de um pH mais preciso torna-se uma espécie de refinamento do resultado que pode ser repetido até que se chegue à precisão desejada para o equilíbrio

de cargas. O refinamento se segue com o estreitamento do intervalo de pH e com a diminuição do passo dentro dessa faixa.

4.5 Simulação de um caso hipotético usando a nova metodologia

Como último teste foi feita uma simulação hipotética de um reator anaeróbio de alta taxa (UASB) recebendo um típico esgoto doméstico como afluente. O primeiro passo para a realização dessa simulação é a execução das etapas anteriores descritas no capítulo 3 da metodologia.

Os parâmetros biológicos e estequiométricos do processo foram obtidos diretamente da literatura [IWA, 2002]. São praticamente os mesmos do caso base. Apenas aqueles que sofreram alterações são colocados abaixo.

Tabela 4.10 – Parâmetros do reator anaeróbio de alta taxa (UASB)

Kdis	0,4	Taxa de desintegração para quebra do composto complexo Xc [d ⁻¹]
Khyd_ch	0,25	Taxa de hidrólise de carboidratos para formação de monossacarídeos [d ⁻¹]
Khyd_li	0,2	Taxa de hidrólise de lipídios para formação de ácidos graxos [d ⁻¹]
Khyd_pr	0,1	Taxa de hidrólise de proteínas para formação de aminoácidos [d ⁻¹]
t_res	40	Tempo de retenção de sólidos [d]
Ks_c4	0,3	Constante de Monod para o grupo de bactérias Xc4
Ks_pro	0,3	Constante de Monod para o grupo de bactérias Xpro

Os parâmetros físico-químicos foram considerados como sendo iguais ao do caso base. Isso foi admitido porque os dois reatores, tanto do caso base como o hipotético UASB, supostamente operam em torno da mesma temperatura de 35°C.

O significado de todos os parâmetros do ADM1 estão colocados no apêndice H.

4.5.1 Caracterização do afluente (esgoto doméstico)

A caracterização do afluente nas frações exigidas pelo ADM1 foi a tarefa mais delicada e se baseou em informações gerais sobre esgotos domésticos [VON SPERLING, 1996] e no detalhamento das frações da DQO no esgoto de Campina Grande [HAANDEL; MARAIS, 1999]. A seguir está um resumo do ponto de partida para a caracterização do efluente.

Tabela 4.11 - Informações gerais sobre esgotos domésticos [VON SPERLING, 1996]. Valor de *AGV baseado em [BORGES, 2003].

DQO Total	600 mg DQO/l
Alcalinidade	140 mgCaCO ₃ /l
AGV	*40 mgHAc/l
pH	7
N Total	50 mg/l
N orgânico	20 mg/l
N amoniacal	30 mg/l

Tabela 4.12 – Informações detalhadas sobre o esgoto de Campina Grande [HAANDEL; MARAIS, 1999].

DQO total	Sta	
DQO biodegradável dissolvida	Sta*fsb	fsb = 0,25
DQO biodegradável particulada	Sta*fsp	fsp = 0,63
DQO não biodegradável particulada	Sta*fup	fup = 0,05
DQO não biodegradável dissolvida	Sta*fus	fus = 0,07

Uma série de aproximações, hipóteses e simplificações foram necessárias para transformar essas informações básicas na caracterização exigida pelo ADM1. Fazendo uma correspondência conceitual entre as grandezas medidas em campo e as variáveis de estado do ADM1 chega-se nas expressões:

$$\text{- DQO solúvel} \approx S_{su} + S_{fa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} + S_{ch4} + S_{h2} + S_i \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} - \text{DQO particulada} &\approx X_c + X_{pr} + X_{ch} + X_{li} + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} \\ &+ X_{h2} + X_i \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$- \text{DQO total} = \text{DQO solúvel} + \text{DQO particulada} \quad (4.4)$$

$$- \text{AGV (em mgDQO/l)} \approx S_{su} + S_{aa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} \quad (4.5)$$

$$- \text{Alcalinidade total (em eq)} \approx S_{cat} - S_{an} - S_{va}^- - S_{bu}^- - S_{pro}^- - S_{ac}^- \quad (4.6)$$

$$- \text{N amoniacal (em M)} \approx S_{in} \quad (4.7)$$

$$- S_{ta}^{*fsb} \approx S_{aa} + S_{su} + S_{fa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} + S_{ch4} + S_{h2} \quad (4.8)$$

$$- S_{ta}^{*fus} \approx S_i \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} - S_{ta}^{*fup} &\approx X_i + [X_c + X_{pr} + X_{ch} + X_{li} + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + \\ &X_{h2}] * (f_{xi,xc} + f_{si,xc}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} - S_{ta}^{*fbp} &\approx (1 - f_{xi,xc} - f_{si,xc}) * [X_c + X_{pr} + X_{ch} + X_{li} + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + \\ &X_{pro} + X_{ac} + X_{h2}] \end{aligned} \quad (4.11)$$

As duas últimas expressões foram construídas assumindo que na determinação dessas frações detalhadas [HAANDEL; MARAIS, 1999] a primeira etapa analítica do processo é a filtração do esgoto e sua conseqüente separação nas frações dissolvida e particulada. Assim, toda parte não biodegradável de X_c é contabilizada dentro da fração particulada.

Depois desse mapeamento das variáveis, foram feitas as hipóteses simplificadoras para o afluente:

- $S_{fa} = S_{va} = S_{bu} = S_{pro} = S_{ac} = S_{ch4} = S_{h2} \approx 0$. Não existe no afluente produtos intermediários ou finais da digestão anaeróbia (esgoto fresco).
- $X_{su} = X_{aa} = X_{fa} = X_{c4} = X_{pro} = X_{ac} = X_{h2} \approx 0$. Não existe biomassa anaeróbia no afluente.

- Admitindo as simplificações anteriores, é arbitrado que a composição de AGV é de 60% Saa e 40% Ssu.
- Arbitrou-se que 30% da fração ($Sta \cdot fbp$) é formado de $Xch + Xpr + Xli$, obedecendo respectivamente a proporção: 0,3:0,3:0,4.
- $f_{si_xc} = 0,1$; $f_{xi_xc} = 0,1$; $f_{ch_xc} = 0,35$; $f_{pr_xc} = 0,35$; $f_{li_xc} = 0,1$

Usando todas as expressões e hipóteses colocadas e arredondando os valores obtidos, tem-se o afluente caracterizado na tabela 4.13:

Tabela 4.13 Caracterização do afluente hipotético

	Unidade	Afluente		Unidade	Afluente
DQO Total	gDQO/l	0,571	Xc	gDQO/l	0,27
DQO solúvel	gDQO/l	0,18	Xch	gDQO/l	0,035
DQO insolúvel	gDQO/l	0,391	Xpr	gDQO/l	0,035
AGV	gDQO/l	0,07	Xli	gDQO/l	0,046
Su	gDQO/l	0,03	Xsu	gDQO/l	0
Saa	gDQO/l	0,04	Xaa	gDQO/l	0
Sfa	gDQO/l	0,09	Xfa	gDQO/l	0
Sva	gDQO/l	0	Xc4	gDQO/l	0
Sbu	gDQO/l	0	Xpro	gDQO/l	0
Spro	gDQO/l	0	Xac	gDQO/l	0
Sac	gDQO/l	0	Xh2	gDQO/l	0
Sh2	gDQO/l	0	Xi	gDQO/l	0,005
Sch4	gDQO/l	0	Sgh2	gDQO/l	0
Sic	M	0,045	Sgch4	gDQO/l	0
Sin	M	0,003571	Sgco2	gDQO/l	0
Si	gDQO/l	0,02			

Obs: O Sic foi calculado para gerar um pH próximo de 7.

4.5.2 Parâmetros do reator (dimensionamento)

Para uma vazão média adotada de 3000m³/dia e baseando-se no parâmetro de tempo de detenção hidráulica de 8 horas aproximadamente, o reator é dimensionado com um volume de 1000 m³ na fase líquida e 100 m³ (valor arbitrado) na câmara para fase gasosa.

4.5.3 Resultado da simulação do UASB

Usando a nova metodologia, como pH inicialmente fixado em 7, foi escolhido como estimativa inicial a condição de regime do caso base. Depois de aplicar a metodologia descrita no item 4.3, foi obtido o resultado colocado na tabela 4.14. O pH fixo que satisfaz a tolerância de $1e-5$ no erro do balanço de carga foi 7,058.

Tabela 4.14 – Resultado da simulação do UASB hipotético

	Unidade	Efluente		Unidade	Efluente
DQO Total	gDQO/l	14,6318	Xc	gDQO/l	2,06764
DQO solúvel	gDQO/l	0,248568	Xch	gDQO/l	1,43551
DQO insolúvel	gDQO/l	14,3833	Xpr	gDQO/l	1,75481
AGV	gDQO/l	0,085497	Xli	gDQO/l	1,76857
Su	gDQO/l	0,007765	Xsu	gDQO/l	0,969847
Saa	gDQO/l	0,003481	Xaa	gDQO/l	0,822479
Sfa	gDQO/l	0,06052	Xfa	gDQO/l	0,343518
Sva	gDQO/l	0,010094	Xc4	gDQO/l	0,252278
Sbu	gDQO/l	0,013635	Xpro	gDQO/l	0,061727
Spro	gDQO/l	0,030456	Xac	gDQO/l	0,653981
Sac	gDQO/l	0,020068	Xh2	gDQO/l	0,312134
Sh2	gDQO/l	1,56E-07	Xi	gDQO/l	3,94079
Sch4	gDQO/l	0,054983	Sgh2	gDQO/l	7,57E-06
Sic	M	0,046834	Sgch4	gDQO/l	1,74569
Sin	M	0,00414	Sgco2	gDQO/l	0,010107
Si	gDQO/l	0,047569			

É importante lembrar que o ADM1, na modelagem do UASB, apresenta uma série de deficiências. O modelo da IWA considera o reator como sendo de mistura completa, não levando em consideração a sua peculiaridade de fluxo ascendente. O compartimento de decantação na saída do UASB também não é modelado, sendo o resultado da simulação referente a concentrações no interior do reator e não em sua saída. Além disso, o equacionamento do sistema de retenção de sólidos (apêndice G, eq. G2) apenas aumenta o tempo de residência dos sólidos, ignorando a modelagem da operação de descarte de lodo. Finalmente, pode-se afirmar que a não inclusão do descarte de lodo aliada à realimentação de material orgânico complexo (Xc) pelo

decaimento dos grupos de bactérias insere um erro na modelagem, um excesso de material orgânico que interfere em toda a cinética do processo.

Ainda com todas as imprecisões da modelagem, algumas colocações positivas a cerca do resultado obtido devem ser feitas:

- Os açúcares (Ssu) e os aminoácidos (Saa) sofreram uma redução significativa (Ssu - de 30 para 7,7mgDQO/l; Saa de 40 para 3,4mgDQO/l).
- Os ácidos graxos de cadeia longa sofreram redução significativa (Sfa de 90 para 60 mgDQO/l).
- Os ácidos butirato, valerato, propionato e acetato que não aparecem no afluente, obrigatoriamente estão presentes no reator. A produção desses ácidos acabou elevando o valor de AGV de 70 para 85mgDQO/l (eq. 4.5).
- O metano aparece como principal componente da fase gasosa, representando 70% da produção de biogás (apêndice G, eq. G10).
- A vazão de biogás é de aproximadamente 350m³/dia (apêndice G, eqs G4 e G5).
- A alcalinidade no reator se manteve dentro do normal 1500mgCaCO₃ (eq. 4.6).
- O valor de nitrogênio amoniacal se manteve próximo do colocado no afluente (eq. 4.7).
- A DQO solúvel no reator acabou sendo maior que a no afluente. Isso acontece não só pelo aumento já mencionado nos AGV mas também devido à alta concentração de metano na fase líquida (55mgDQO/l) e pelo aumento de solúveis inertes (Si de 20 para 47mgDQO/l).

Apesar de qualquer crítica ao resultado obtido, pode-se dizer que o objetivo desejado foi alcançado. Foram estabelecidos afluente e reator hipotéticos, e a nova metodologia se mostrou capaz de encontrar uma condição de regime. Se o resultado não é exatamente o esperado é preciso se fazer uma análise mais profunda ou para uma nova calibragem de parâmetros do modelo ou até mesmo para uma reavaliação do ADM1.

4.6 Discussão dos resultados finais

Os resultados finais mostram a eficiência trazida pelas alterações propostas à metodologia original. O trabalho torna possível se chegar facilmente na condição do regime permanente a partir de uma estimativa inicial arbitrária, longe da solução desejada. Independer de qualquer informação acerca do regime é a grande vantagem do método proposto. O próprio AQUASIM, simulador tomado como referência, não apresenta qualquer alternativa quando não se tem em mãos uma estimativa inicial muito próxima do regime estacionário. O manual do AQUASIM [AQUASIM MANUAL] afirma que qualquer desvio na condição inicial impede a inicialização do modelo e a realização da simulação dinâmica do modelo. Essa afirmação foi testada e pode ser verificada no AQUASIM [AQUASIM DEMO VERSION] no caso preparado por D. J. Batstone [BATSTONE, 2001].

A fixação de um valor de pH aliada a uma noção crítica mínima do ADM1 e à reutilização de resultados obtidos como novas estimativas iniciais para o método de Newton-Raphson, torna-se uma metodologia eficiente e rápida para a obtenção do regime permanente.

Além da metodologia, a partir das expressões colocadas no item 4.5.1, foi desenvolvido também um módulo que traduz as variáveis detalhadas do ADM1 em

medidas mais familiares aos profissionais da área: DQO total, DQO solúvel, DQO insolúvel, alcalinidade, AGV, vazão de biogás, composição do biogás etc.

5 Conclusões

Depois de apresentados e discutidos os resultados, fica claro que o presente trabalho contribui significativamente para a promoção e utilização da modelagem e simulação de processos anaeróbios com base no ADM1. O maior limitante para a determinação do regime permanente do sistema passa a ser agora a caracterização do afluente nas frações do ADM1. Porém, mesmo que não se tenha em mãos as informações para o detalhamento exigido, a metodologia desenvolvida nesse trabalho se mostrou robusta e eficiente para permitir o estudo com afluentes hipotéticos. Essa possibilidade surge quando o processo iterativo converge para soluções coerentes independentemente de qualquer informação acerca do regime estacionário. Conseqüentemente, o trabalho torna possível o desenvolvimento de estudos de simulação desvinculados da necessidade de análises laboratoriais complexas ou fora do comum.

Quanto ao processo da digestão anaeróbia pode-se dizer que ao considerar o ADM1 um modelo representativo, é extremamente recomendável que o reator possua um controlador de pH *on-line*. Como já foi exposto, o modelo apresenta altíssima sensibilidade a essa variável.

Para os casos estudados nesse trabalho, foram obtidos melhores resultados quando o ADM1 modela um sistema de digestor de sólidos. Quando aplicado à sistemas de alta taxa que possuem mecanismos de retenção de sólidos, o ADM1 apresenta ainda algumas deficiências.

Pode-se dizer também que o trabalho se tornou uma base já preparada para estudos de otimização do processo de digestão anaeróbia. Partindo-se da idéia de que a ferramenta de se fixar o pH pode ser comparada a um controlador, pode-se agora chegar

no valor de pH (*set point*) que maximize a produção de biogás e minimize a DQO no efluente final. Estudos de otimização poderiam ser feitos também com o volume do reator ou o tempo de retenção de sólidos no reator (apêndice G, eq. G2).

Dessa forma o trabalho realizado pode ser considerado um sucesso, apresentando contribuições na sua área de pesquisa e abrindo caminho para novos trabalhos a partir dele.

O simulador desenvolvido em C++ está disponível para *download* na página do LAC (Laboratório de Automação e Controle): <<http://www.lac.usp.br>>.

6 Referências Bibliográficas

ANDREWS, J. F. **Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates.** Biotech. and Bioeng, Vol X, pp 707-723, 1968.

ANGELIDAKI, I; ELLEGAARD, L. ; AHRING, B.K. **A Mathematical Model for Dynamic Simulations of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition:** Biotechnology and Bioengineering, Vol 42, pp 159-166, 1993.

ANGELIDAKI, I; ELLEGAARD, L. ; AHRING, B.K. **A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas:** Biotechnology and Bioengineering, Vol 63, No3 pp 363-372, May 1999.

AQUASIM DEMO VERSION **Computer program for the identification and simulation of aquatic systems.** Disponível em <<http://www.aquasim.eawag.ch>>. Acessado em 14 de abril de 2006.

AQUASIM MANUAL. **Computer program for the identification and simulation of aquatic systems.** Disponível em <<http://www.aquasim.eawag.ch>>. Acessado em 14 de abril de 2006.

AZEITERO, C. ; CAPELA, I. F. ; DUARTE, A. C. **Dinamic model simulations as a tool for evaluating the stability of an anaerobic process.** Water SA Vol 27, No 1, pp 109-114, January 2001.

BATSTONE, D.J. 2001. **Software Releases:** IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (Case in Aquasim 2.0 and Microsoft Excel format). Disponível em <<http://awmc.uq.edu.au/publications.html>>. Acessado em 14 de abril de 2006.

BERNARD O.; ZAKARIA, H.S.; DOCHAIN, D; GENOVESI A., STEYER, J.P. **Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process.** Biotechnol. and Bioeng., 75(4) 424-438, 2003.

BORGES, A. C. **Influência da estratégia de alimentação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada.** 184 p. Abril, 2003. Dissertação de mestrado – Departamento de Hidráulica e Saneamento: EESC, São Carlos.

BRAGA, CARMELA MARIA POLITO. **Sistema de Tratamento de Esgotos por Processos Aeróbios e Anaeróbios: Modelagem Matemática, Instrumentação e Controle do Processo.** 182 p. Abril, 2000. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica: UFMG, Belo Horizonte.

CHERNICHARO, Augusto de Lemos. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias Vol. 5 - Reatores Anaeróbios.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA): UFMG. 2. ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1997. 245 p.

CHUI, F.; QUEEN, A. **Modelagem e Simulação de um Digestor Anaeróbio.** 2003. Projeto de Formatura – Universidade de São Paulo/Escola Politécnica.

COSTELLO, D.J.; GREENFIELD, P.F.; LEE, P.L. **Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor – I Model Derivation** Wat. Res., 25, 847-858, 1991.

HANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do Sistema de Lodo Ativado.** Campina Grande, epgraf, 1999, 488 p.

HIDÉN, S. **Modelling and control of a biogas process**. JTI-rapport Kretslopp & Avfall 28, Citera oss gärna, men ange källan ISSN 1401-4955, 2003. Tese de Doutorado.

HILL, D.T. ; BARTH, C.L. **A dynamic model for simulation of animal waste digestion**. *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol 49 No10, Oct 1977.

IWA TASK GROUP FOR MATHEMATICAL MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES. **Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)**: Scientific and Technical Report No. 13. First Edition. London: IWA Publishing, 2002. 77 p.

LYBERATOS, G., SKIADAS, I.V. **Modelling of Anaerobic Digestion – A Review**. Global Nest: Int. J. Vol 1, No 2, pp 63-76, 1999.

MAILLERET, L.; BERNARD, O., STEYER, J.P. **Robust regulation of anaerobic digestion processes**. *Water Science and Technology*, Vol 48, No 6, pp 87-94, 2003.

PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Projeto PROSAB. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 435 p.

RUZICKA, M. **An extension of the Mosey model**. *Wat. Res.* Vol. 30, No 10, pp. 2440-2446, 1996.

SABESP - Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Tratamento de esgotos.

Disponível em

<http://www.sabesp.com.br/o_que_fazemos/coleta_e_tratamento/tratamento_de_esgoto.htm>. Acessado em: 10/10/2004.

SIMEONOV, I. **Mathematical modelling and parameters estimation of anaerobic fermentation processes.** Bioprocess Engineering 21, pp 377-381, 1999.

SIMEONOV, I.; MOMCHEV, V.; GRACHAROV, D.: **Dynamic modeling of mesophilic digestion of animal waste.** Wat. Res. 30 pp 1087-1094, 1996.

SIMEONOV, I. ; STOYANOV, S. **Modelling and Dinamic Compensator Control of the Anaerobic Digestion of Organic Wastes.** Chem. Biochem. Eng. Q. Vol 17, No 4, pp 285-292, July 2003.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA): UFMG. 2. ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. 243 p.

ZAHER, U ; RODRÍGUEZ, J ; FRANCO, A ; VANROLLEGHEM, P.A. **Application of the ADM1 model to simulate anaerobic digester dynamics using a concise set of practical measurements.** IWA Conference on ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY, Advancement on Water and Wastewater Applications in the Tropics, December 2003, Kuala Lumpur, Malaysia.

Apêndices

A - ETEs Convencionais

As ETEs convencionais são subdivididas em duas partes: o tratamento da fase líquida e o da fase sólida. O tratamento da fase líquida geralmente possui quatro etapas: preliminar, primário, secundário e terciário:

- preliminar: envolve remoção de sólidos suspensos (geralmente por meio de grades), sólidos sedimentáveis (caixas retentoras de areia e decantadores)
- primário: remoção de sólidos em suspensão. Nessa fase ocorre uma diminuição da carga de DBO/DQO (demanda biológica e demanda química de oxigênio) para a etapa seguinte do processo.
- secundário: tem como objetivo a remoção de matéria orgânica que também se apresenta de forma dissolvida no esgoto. Predominam nesta fase mecanismos biológicos de remoção (aeróbios ou anaeróbios).
- terciário: tem por objetivo a redução da concentração dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e é geralmente fundamentado em processos biológicos mas também pode ser efetuado por meio de tratamento químico [BRAGA, 2000]. Esta fase tem como objetivo evitar o fenômeno da eutrofização, identificado pela intensa proliferação de algas, causado pela presença abundante de nitrogênio e fósforo.

Numa ETE tradicional, a fase sólida do esgoto (lodo) é composta pelos sólidos sedimentados nos decantadores do tratamento primário e pelo lodo removido no decantador do tratamento secundário. Antes de afluir para os digestores anaeróbios, o lodo passa por adensadores e flotadores, segundo a figura A1.

Figura A1 – Esquema Geral de uma ETE tradicional [SABESP]

B – Fundamentos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual grupos de diferentes tipos de microorganismos promovem, na ausência de oxigênio, a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples, como os gases metano e carbônico. Trata-se de um processo fermentativo complexo, composto por várias etapas de reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica. A digestão anaeróbia do material orgânico complexo pode ser dividida em 5 fases:

- 1) Desintegração – processo não biológico que converte compostos orgânicos complexos particulados em carboidratos, proteínas, lipídios e em outros compostos inertes.
- 2) Hidrólise – processo extracelular em que as bactérias fermentativas excretam exo-enzimas, convertendo carboidratos, proteínas e lipídios em monossacarídeos (MS), aminoácidos (AA) e ácidos graxos de cadeia longa (LCFA).
- 3) Acidogênese – processo intracelular realizado por bactérias que absorvem os produtos da hidrólise e excretam como produtos substâncias orgânicas mais simples como ácidos orgânicos (propionato, butirato, valerato, etc...) e alguns compostos inorgânicos, como o gás hidrogênio.
- 4) Acetogênese – é a conversão intracelular dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos apropriados para a produção de metano pelas bactérias metanogênicas: fase acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.
- 5) Metanogênese – é a fase onde acontece a formação de metano. Bactérias hidrogenotróficas utilizam o H_2 , para a produção de metano, e as acetoclásticas, que são predominantes, utilizam o acetato.

O diagrama a seguir ilustra as 5 fases descritas com o fluxo de DQO entre as etapas. É suposta uma composição do complexo orgânico de: 10% inerte, 30% carboidratos, 30% proteínas e 30% lipídios.

C – Cinética de microorganismos

Dois conceitos estruturam os modelos biológicos de um processo de conversão (ou degradação) realizado por um determinado grupo de bactérias: concentração de substrato e concentração de microorganismos.

C.1 – Cinética do crescimento de microorganismos

Embora complexo, a dinâmica de crescimento microbiano pode ser descrita de forma aproximada baseando-se em dois parâmetros fundamentais: taxa de crescimento e coeficiente de produção celular.

Crescimento bruto

O crescimento bruto específico pode ser descrito como:

$$\frac{dX_{bruto}}{dt} = \mu X \quad (C1)$$

em que:

X concentração de microorganismos (kg.VSS/m³)

μ taxa de crescimento específico (dia⁻¹)

A taxa de crescimento é então função da concentração de microorganismos num dado momento, multiplicada por uma taxa de crescimento específico. A relação de μ com a presença de substrato pode ser expressa de diversas formas. A mais comum é a equação de Monod mostrada a seguir.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (C2)$$

para:

- $\mu_{\max}$ taxa de crescimento específico máximo (d^{-1})
- S concentração do substrato (kg/m^3)
- K_s constante de saturação, concentração de substrato para que $\mu = 0,5\mu_{\max}$ (d^{-1})

Essa relação só é aplicada em condições específicas: quando os substratos são bem conhecidos, a biomassa se encontra finamente dispersa (sem limitação de difusão do substrato) e os nutrientes estão presentes.

A equação descreve uma dinâmica de saturação, onde todos os substratos encontram-se em abundância, exceto o substrato limitante em questão. Inicialmente o substrato se encontra bem concentrado, e na medida em que ele é consumido a taxa de reação diminui chegando a um patamar mínimo por causa da pouca disponibilidade do substrato no meio. O K_s é quem mostra a afinidade das bactérias com um determinado tipo de substrato. Quanto menor for o K_s , maior é a afinidade: as bactérias continuam crescendo mesmo com uma baixa concentração de substrato.

Das duas equações descritas chega-se a uma relação do crescimento bacteriano com o substrato:

$$\frac{dX_{bruto}}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} X \quad (C3)$$

Decaimento bacteriano

O crescimento bacteriano bruto não leva em conta a redução de biomassa relacionada ao seu metabolismo endógeno (interno), morte ou predação. A taxa de decaimento pode ser expressa pela equação a seguir:

$$\frac{dX_{dec}}{dt} = K_d X \quad (C4)$$

em que:

K_d coeficiente de respiração endógena (d^{-1})

Crescimento líquido

Levando em conta o crescimento bruto e o decaimento bacteriano tem-se a taxa de crescimento líquido de microrganismos:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} X - K_d X \quad (C5)$$

C.2 – Produção de Biomassa

A matéria orgânica (substrato) convertida por um determinado grupo de microrganismos se converte em: produtos resultantes da reação bioquímica (catabolismo) e biomassa produzida (anabolismo). Então, a diferença entre a DQO do substrato e a DQO removida pelo grupo de microrganismos, deve ser equivalente à biomassa formada no processo.

Produção bruta

Y é um coeficiente que relaciona a produção de biomassa com o consumo de substrato:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} \quad (C6)$$

em que:

Y coeficiente de produção de biomassa (kg.SSV/kg.DQO_{removida})

Produção líquida

Levando-se em conta o decaimento, a produção líquida de biomassa pode ser expressa por:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - K_d X \quad (C7)$$

C.3 – Taxa de utilização de substrato

Combinando as equações de crescimento bruto e produção bruta de biomassa é obtida uma expressão da taxa de utilização do substrato:

$$\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \frac{X}{Y} \quad (C8)$$

D – Modelo de Andrews (1969)

Por considerar apenas o suposto passo limitante (metanogênese a partir do acetato), o modelo proposto por Andrews é composto apenas por duas equações de balanço de massa: uma para o substrato e outra para a biomassa (microorganismos). De acordo com as equações mostradas abaixo, o acetato é ao mesmo tempo substrato limitante e agente inibidor.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_0}{\theta} - \frac{X}{\theta} + \mu \cdot X - K_d \cdot X \quad (D1)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{\theta} - \frac{S}{\theta} + \mu \cdot X \cdot \frac{1}{Y} \quad (D2)$$

Sendo:

X a concentração de microorganismos no reator (g/l). Ela é igual à concentração na saída porque o reator foi suposto como sendo de mistura completa (CSTR);

X_0 a concentração de microorganismos na entrada (afluente) do reator (g/l);

S a concentração de substrato (acetato) no reator CSTR (g/l);

S_0 a concentração de substrato (acetato) na entrada do reator (g/l);

θ o tempo de detenção hidráulica (dia);

t tempo (dia);

K_d constante de decaimento dos microorganismos;

Y coeficiente de produção de biomassa (g/g);

μ taxa de crescimento da biomassa (dia⁻¹) expressa pela equação abaixo:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} \quad (D3)$$

onde:

$\mu_{m\acute{a}x}$ é a taxa de crescimento máxima (dia^{-1});

K_s a constante de saturação (g/l), numericamente igual à concentração que reduz em 50% o crescimento na ausência de inibição, ou seja quando,
 $K_i \gg S$;

K_i a constante de inibição (g/l), numericamente igual à concentração de S que reduz em 50% o crescimento quando não há limitação por substrato, ou seja quando, $S \gg K_s$.

E – Modelo de Hill e Barth (1977)

O modelo de [HILL; BARTH, 1977] considera dois grupos de bactérias: as acidogênicas e metanogênicas. Na etapa de hidrólise, a conversão do material orgânico (VM) para orgânicos solúveis (SO) possui uma estreita ligação com as bactérias acidogênicas consumidoras de SO . Segundo eles, as metanogênicas não têm a capacidade de transformar orgânicos insolúveis em compostos solúveis.

As equações do modelo partem de oito balanços de massa relativos à: (VM) material volátil particulado, (SO) solúveis orgânicos, (VA) ácidos orgânicos voláteis, (X) bactérias acidogênicas, (XI) bactérias metanogênicas, (CO_2) dióxido de carbono, (NH_3/NH_4) amônia e cátions. Os balanços serão descritos sucintamente, exceto para as variáveis CO_2 , amônia e cátions pois são muito extensos e fogem do propósito de apresentação do modelo. Para mais detalhes consultar [HILL; BARTH, 1977].

Seguindo a ordem do diagrama do modelo colocado no capítulo de revisão

bibliográfica, os balanços serão apresentados na seguinte ordem VM , SO , VA , X e XI .

VM – material volátil particulado

$$\frac{dVM}{dt} = \frac{VM_0}{\theta} - \mu \cdot \frac{X}{Y_{XSO}} \cdot \frac{1}{CF} \quad (E1)$$

onde:

VM é a concentração de material volátil não solúvel no reator(mg/l);

VM_0 a concentração de material volátil não solúvel na entrada do reator (mg/l);

θ o tempo de detenção hidráulica (dia);

X concentração das bactérias acidogênicas no reator (mg/l);

μ a taxa de crescimento do grupo acidogênico (dia⁻¹);

Y_{XSO} coeficiente de produção de solúveis orgânicos através das enzimas extracelulares das bactérias acidogênicas (mg microorg./mg de SO);

CF fator de conversão de VM em SO (1mg SO /mg VM).

Obs: Não é considerada a saída de VM porque foi verificado experimentalmente que a concentração de VM no efluente é desprezível face à concentração de entrada.

SO – orgânicos solúveis

$$\frac{dSO}{dt} = \frac{(SO_0 - SO)}{\theta} - \mu \cdot \frac{X}{Y_{XS}} + \mu \cdot \frac{X}{Y_{XSO}} \quad (E2)$$

onde:

S é a concentração de solúveis orgânicos no reator (mg/l);

S_0 é a concentração de solúveis orgânicos na entrada do reator (mg/l);

Y_{XS} coeficiente de produção de biomassa acidogênica (mg X /mg SO).

VA – ácidos voláteis

$$\frac{dVA}{dt} = \frac{(VA_0 - VA)}{\theta} + \mu \cdot X \cdot Y_{HAX} - \mu_1 \cdot \frac{X_1}{Y_{XS1}} \quad (E3)$$

onde:

VA concentração de ácidos voláteis (apenas acetato) no reator (mg/l);

VA_0 concentração de ácidos voláteis (apenas acetato) na entrada do reator (mg/l);

Y_{HAX} coeficiente de produção de VA a partir de SO (mg VA /mg microorg.);

X_1 concentração de biomassa metanogênica no reator (mg/l);

μ_1 taxa de crescimento da biomassa metanogênica (dia^{-1});

Y_{XS1} coeficiente de produção da biomassa metanogênica (mg X_1 /mg VA).

X – acidogênicas

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - K_d \cdot X \quad (E4)$$

K_d coeficiente de decaimento das acidogênicas

Sendo

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_s}{SO} + \frac{VA}{K_{ia}}} \quad (E5)$$

K_{ia} a constante de inibição (mg/l), numericamente igual  a concentração de VA que reduz em 50% o crescimento das acidogênicas quando não há limitação por substrato (SO), ou seja quando, $SO \gg K_s$;

K_s constante de saturação (mg/l), numericamente igual  concentração de SO que reduz em 50% o crescimento na ausência de inibição, ou seja quando, $K_{ia} \gg VA$;

X1 – metanogênicas

$$\frac{dX1}{dt} = \mu \cdot X1 - K_{d1} \cdot X1 \quad (E6)$$

K_{d1} coeficiente de decaimento das metanogênica

Sendo

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_s}{VA} + \frac{VA}{K_{ia1}} + \frac{NH_3}{K_{i2}}} \quad (E7)$$

K_s constante de saturação (mg/l);

K_{ia1} constante de inibição por ácidos voláteis (mg/l);

K_{i2} constante de inibição por amônia (mg/l).

F – Modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993)

Para simplificar a descrição do equacionamento do modelo, serão colocadas as expressões que descrevem a cinética das etapas propostas por [ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999], mas não serão equacionados os balanços de massa, assim como foi feito no trabalho original.

Serão equacionadas as cinéticas dos passos de conversão biológicos do modelo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Hidrólise

$$R_s = K \cdot C_s \quad (F1)$$

onde:

R_s é a taxa de utilização do substrato insolúvel;

K taxa da reação de hidrólise;

C_s concentração de substrato (particulado, $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$)

Como a hidrólise pode ser inibida pela presença de ácidos voláteis, a expressão da taxa de reação fica:

$$K = K_0 \frac{K_i}{\sum VFA + K_i} \quad (F2)$$

sendo:

K_0 taxa de reação quando não há inibição

K_i constante de inibição

Acidogênese

$$\mu = \mu_{\max}(T) \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S}} \quad (F3)$$

μ a taxa de crescimento do grupo acidogênico (dia⁻¹);

$\mu_{\max}$ taxa de crescimento máxima (dia⁻¹) em função da temperatura;

K_s constante de meia saturação (g/l).

S Substrato da acidogênese ($C_6H_{10}O_5NH_3$)

Acetogênese

$$\mu = \mu_{\max}(T) \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_s}{[A]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[HAc]}{K_i}} \cdot F(pH) \quad (F4)$$

$[A]$ concentração de butirato ou propionato;

$[HAc]$ concentração de acetato;

K_i constante de inibição pelo próprio acetato;

$F(pH)$ função de inibição por pH, expressa por:

$$F(pH) = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pK_l - pK_h)}}{1 + 10^{(pH - pK_h)} + 10^{(pK_l - pH)}} \quad (F5)$$

onde:

pK_l valor inferior de pH que inibe o crescimento em aproximadamente 50%;

pK_h valor superior de pH que inibe o crescimento em aproximadamente 50%.

Metanogênese

$$\mu = \mu_{\max}(T) \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_s}{[HAc]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[NH_3]}{K_i}} \cdot F(pH) \quad (F6)$$

onde:

$\mu_{\max}$ é a taxa de crescimento máxima (dia^{-1}) em função da temperatura;

K_s constante de saturação;

K_i constante de inibição por amônia

$F(pH)$ função de inibição por pH, expressa na mesma forma descrita anteriormente.

Obs: cada grupo de bactéria possui o seu pK_l e pK_h específico.

Os processos físico-químicos de equilíbrio químico de associação e dissociação iônicas na fase líquida foram considerados para a determinação pH. O cálculo é feito a partir da equação de equilíbrio de cargas, levando em conta os íons e as respectivas constantes de equilíbrio de dissociação: $[CO_3^-]$, $[CO_2^{-2}]$, $[Ac^-]$ (íon acetato), $[Pr^-]$ (íon propionato), $[Bu^-]$ (íon butirato), $[NH_4^+]$, $[PO_4^{-2}]$, $[H^+]$, $[OH^-]$.

O modelo inclui ainda transferências de massa entre as fases líquida e gasosa e o efeito da temperatura em $\mu_{\max}$. Para detalhes consultar o trabalho original [ANGELIDAKI; ELLEGAAR; AHRING, 1999].

G – Modelo da IWA – Anaerobic Digestion Model No 1 (2002)

No modelo de digestão anaeróbia, existe um grande número de entradas e saídas relacionadas de forma complexa. O ADM1 usa então uma abordagem de espaço-de-estado composto, inicialmente, de:

- 26 estados dinâmicos na fase líquida e 3 na fase gasosa (metano, hidrogênio e gás carbônico);
- 10 variáveis algébricas implícitas (íons relacionados a processos de associação e dissociação);
- cinco funções de inibição.

Figura G1 – Esquema do modelo ADM1

Na fase líquida foram considerados 14 componentes solúveis e 12 insolúveis:

Tabela G1 – Caracterização da fase líquida do ADM1

Solúveis	Insolúveis
Ssu (monossacarídeos) em kgDQO/m ³	Xc (particulado complexo) em kgDQO/m ³
Saa aminoácidos em kgDQO/m ³	Xch (carboidratos) em kgDQO/m ³
Sfa (ácidos graxos) em kgDQO/m ³	Xpr (proteínas) em kgDQO/m ³
Sva (valerato) em kgDQO/m ³	Xli (lipídios) em kgDQO/m ³
Sbu (butirato) em kgDQO/m ³	X _I (inertes) em kgDQO/m ³
Spro(propionato) em kgDQO/m ³	Xsu (consumidora de Ssu) em kgDQO/m ³
Sac (acetato) em kgDQO/m ³	Xaa (consumidora de Saa) em kgDQO/m ³
Sh ₂ (hidrogênio) em kgDQO/m ³	Xfa (consumidora de Sfa) em kgDQO/m ³
Sch ₄ (metano) em kgDQO/m ³	Xc ₄ (cons. de Sva e Sbu) em kgDQO/m ³
S _I (inertes) em kgDQO/m ³	Xpro (consumidora de Spro) em kgDQO/m ³
S _{IC} (carbono inorgânico) em M	Xac (consumidora de Sac) em kgDQO/m ³
S _{IN} (nitrogênio inorgânico) em M	Xh ₂ (consumidora de H ₂) em kgDQO/m ³
Scat (cátions de bases fortes) em eq	
San (ânions de ácidos fortes) em eq	

O ADM1 é formado matematicamente pelas equações de balanço de massa das 29 variáveis de estado (26 na fase líquida e três na fase gasosa) associadas às equações dos fenômenos físico-químicos e às funções de inibição. Os estados Scat e San são inertes e não possuem termo de produção ou consumo ao longo do processo de digestão anaeróbia

G.1 - Fase líquida

Na fase líquida, as equações dinâmicas dos estados são balanços de massas, um para cada estado, contendo termos cinéticos que caracterizam as velocidades específicas de conversão, representando o comportamento microbiano:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in}S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{S_{liq,i}q_{out}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (G1)$$

Em que:

$S_{liq,i}$ substrato (estado) i da fase líquida (kg.DQO.m⁻³)

S_{in} substrato (estado) i contido no afluente (kg.DQO.m⁻³)

q_{in} vazão do afluente (m³.d⁻¹)

q_{out} vazão do efluente (m³.d⁻¹)

V_{liq} volume (m³)

ρ_j equação de taxa cinética (kg.DQO.m⁻³)

$\nu_{i,j}$ coeficiente de taxa bioquímica (adimensional)

Os termos de cinética microbiana $\sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j}$ dos 24 estados da fase líquida estão descritos nas Tabelas G2 e G3 colocadas nas páginas seguintes. Ao longo deste apêndice freqüentemente serão feitas e referências a essas tabelas.

Estados $i \rightarrow$		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taxa cinética (ρ_j , kgDQO.m ⁻³ d ⁻¹)
j	Processos ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_I	
1	Desintegração												$f_{Si,xc}$	$K_{dis}X_c$
2	Hidrólise Carboidratos	1												$K_{hyd,ch}X_{ch}$
3	Hidrólise de Proteínas		1											$K_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Hidrólise de Lipídios	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$										$K_{hyd,li}X_{li}$
5	Consumo de Açúcares	-1				$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,5}$	$-(Y_{su})N_{bac}$		$K_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de Aminoácidos		-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,6}$	$\frac{N_{aa}}{(Y_{aa})N_{bac}}$		$K_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de LCFA			-1				$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$			$-(Y_{fa})N_{bac}$		$K_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de Valerato				-1		$(1-Y_{c4})0.54$	$(1-Y_{c4})0.31$	$(1-Y_{c4})0.15$			$-(Y_{c4})N_{bac}$		$K_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9	Consumo de Butirato					-1		$(1-Y_{c4})0.8$	$(1-Y_{c4})0.2$			$-(Y_{c4})N_{bac}$		$K_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10	Consumo de Propionato						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,10}$	$-(Y_{pro})N_{bac}$		$K_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de Acetato							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,11}$	$-(Y_{ac})N_{bac}$		$K_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de Hidrogênio								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i=9,11-24} C_i \nu_{i,12}$	$-(Y_{h2})N_{bac}$		$K_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento de X_{su}													$K_{dec,xsu}X_{su}$
14	Decaimento de X_{aa}													$K_{dec,xaa}X_{aa}$
15	Decaimento de X_{fa}													$K_{dec,xfa}X_{fa}$
16	Decaimento de X_{c4}													$K_{dec,xc4}X_{c4}$
17	Decaimento de X_{pro}													$K_{dec,xpro}X_{pro}$
18	Decaimento de X_{ac}													$K_{dec,xac}X_{ac}$
19	Decaimento de X_{h2}													$K_{dec,xh2}X_{h2}$
Descrição dos estados $\rightarrow$ [kgDQO.m ⁻³], exceto carbono e nitrogênio inorgânico		Monossacarídeos	Aminoácidos	LCFA	Valerato total	Butirato total	Propionato total	Acetato total	Gás hidrogênio	Gás metano	Carbono inorgânico (KmolC.m ⁻³)	Nitrogênio inorgânico (KmolN.m ⁻³)	Solúveis inertes	Fatores de inibição: $I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$

Tabela G2 [IWA, 2002] - Coeficientes bioquímicos ν_i e equações cinéticas ρ_i para componentes solúveis

Estados $i \rightarrow$		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa cinética ⁸⁶ (ρ_j , kgDQO.m ⁻³ d ⁻¹)
j	Processos ↓	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_l	
1	Desintegração	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xl,xc}$	$K_{dis}X_c$
2	Hidrólise Carboidratos		-1											$K_{hyd,ch}X_{ch}$
3	Hidrólise de Proteínas			-1										$K_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Hidrólise de Lipídios				-1									$K_{hyd,li}X_{li}$
5	Consumo de Açúcares					Y_{su}								$K_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de Aminoácidos						Y_{aa}							$K_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de LCFA							Y_{fa}						$K_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de Valerato								Y_{c4}					$K_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9	Consumo de Butirato								Y_{c4}					$K_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10	Consumo de Propionato									Y_{pro}				$K_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de Acetato										Y_{ac}			$K_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de Hidrogênio											Y_{h2}		$K_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento de X_{su}	1				-1								$K_{dec,xsu} X_{su}$
14	Decaimento de X_{aa}	1					-1							$K_{dec,xaa} X_{aa}$
15	Decaimento de X_{fa}	1						-1						$K_{dec,xfa} X_{fa}$
16	Decaimento de X_{c4}	1							-1					$K_{dec,xc4} X_{c4}$
17	Decaimento de X_{pro}	1								-1				$K_{dec,xprou} X_{pro}$
18	Decaimento de X_{ac}	1									-1			$K_{dec,xac} X_{ac}$
19	Decaimento de X_{h2}	1										-1		$K_{dec,xh2} X_{h2}$
Descrição dos estados $\rightarrow$ [kgDQO.m ⁻³]		Compostos complexos	Carboidratos	Proteínas	Lipídios	Consumidoras de açúcares	Consumidoras de aminoácidos	Consumidoras de LCFA	Consumidoras de valerato e butirato	Consumidoras de propionato	Consumidoras de acetato	Consumidoras de hidrogênio	Particulado inerte	Fatores de inibição: $I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$

Tabela G3 [IWA, 2002]– Coeficientes bioquímicos ν_i e equações cinéticas ρ_i para componentes insolúveis

Na primeira coluna da esquerda têm-se os processos (j) de 1 a 19. Descritos no capítulo de revisão bibliográfica, estão os processos (j) de 1 a 12. De 13 a 19 estão expressos os decaimentos dos sete grupos de bactérias. Na primeira linha das duas tabelas estão as variáveis (i) da fase líquida conforme colocado na tabela G1.

O termos de cinética de cada estado i é obtido com a somatória dos termos de sua coluna i ($v_{i,j}$), multiplicados por suas respectivas taxas (ρ_j) na última coluna da direita. Para os processos intracelulares foi adotada a cinética de Monod, para os outros (desintegração, hidrólise e decaimento) usou-se cinética de primeira ordem.

Para sistemas de alta taxa, onde existe um dispositivo de retenção de sólidos, o tempo de detenção celular aumenta significativamente em relação ao tempo de detenção hidráulica. Neste caso, nas equações dos estados insolúveis particulados deve ser acrescido um termo que represente esse tempo de retenção (t_{res}). Tem-se, então:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{qX_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{X_{liq,i}q_{out}}{t_{res,X} + V_{liq}/q} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (G2)$$

Parâmetros Biológicos

Nas Tabelas G2 e G3 os coeficientes Y representam taxas de produção de biomassa a partir do consumo de substratos. Formam um total de 7, um para cada grupo de bactérias. Quanto aos termos de cinética microbiana ρ , tem-se primeiramente as constantes de cinética de primeira ordem: K_{dis} da desintegração, K_{hyd} da hidrólise (3 tipos de hidrólise) e K_{dec} do decaimento dos 7 grupos de bactérias. Os processos j de 5 a 12 descrevem a atuação da biomassa ativa seguindo o padrão da curva de Monod. Cada um dos 7 grupos de

bactérias possuem constantes de Monod (K_s) específicas e coeficientes de máxima taxa de crescimento (K_m) próprios.

Estequiometria

Os parâmetros f são relativos à estequiometria das reações bioquímicas, indicando quais as frações formadas numa determinada etapa da degradação de compostos orgânicos. N significa a porcentagem de nitrogênio presente nos aminoácidos (N_{aa}) e na composição dos 7 grupos de bactérias (N_{bac}).

No estado $i=10$ (IC), cada somatória corresponde à quantidade de carbono inorgânico envolvida no respectivo processo j . Essa quantidade é obtida com C_i (quantidade de carbono de cada estado), multiplicada pelo correspondente coeficiente de taxa bioquímica dos termos não nulos da linha j .

G.2 - Processos Físico-químicos

A modelagem dos processos físico-químicos acrescenta 3 estados referentes aos três gases na transferência líquido-gás e 2 estados inertes para a equação de equilíbrio iônico.

Líquido-Gás

Os três subprodutos gasosos considerados são os gases hidrogênio, carbônico e metano. A equação dinâmica para cada um deles segue a forma:

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas} S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (G3)$$

Como se pode perceber, no volume gasoso só há vazão de saída. A última parcela se refere às transferências de massa no sentido líquido-gás.

A vazão gasosa foi modelada como sendo a transferência total de gás corrigida pelo vapor de água:

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} \right) \quad (G4)$$

Em que:

$$p_{gas,H_2O} = 0.0313 \exp \left(5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (G5)$$

Os $\rho_{T,i}$ são as taxas de transferências e são dados por:

$$\rho_{T,h2} = k_L a (S_{liq,h2} - 16 K_{h,h2} p_{gas,h2}) \quad (G6)$$

$$\rho_{T,ch4} = k_L a (S_{liq,ch4} - 64 K_{h,ch4} p_{gas,ch4}) \quad (G7)$$

$$\rho_{T,ic} = k_L a (S_{liq,co2} - K_{h,co2} p_{gas,co2}) \quad (G8)$$

Para:

$$p_{gas,h2} = S_{gas,h2} RT / 16 \quad (G9)$$

$$p_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} RT / 64 \quad (G10)$$

$$p_{gas,co2} = S_{gas,co2} RT \quad (G11)$$

Sendo:

$k_L a$ é o coeficiente de transferência de massa

$K_{h,i}$ a constante de Henry para os gases.

Como a transferência se refere a uma quantidade de gás que deixa a fase líquida, deve-se acrescentar às equações dos estados S_{H_2} , S_{CH_4} e S_{IC} ($i = 8, 9$ e 10) um termo negativo de retirada de gás ($-\rho_{T,i}$)

Equações iônicas

Devido à alta velocidade das associações e dissociações iônicas, estes processos podem ser considerados como se estivessem em equilíbrio, podendo ser representados por um conjunto de equações algébricas implícitas. A modelagem do balanço de carga acrescenta duas variáveis no modelo: S_{cat} e S_{an} . Eles representam íons de bases e ácidos fortes, respectivamente. Como exemplo de íons S_{cat} podemos citar o Na^+ e de S_{an} o Cl^- . Eles podem ser considerados inertes, não sendo consumidos nem participando de reações químicas. A equação de balanço de carga fica, então:

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pr^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{an^-} = 0 \quad (G12)$$

As outras equações algébricas são consequência do equilíbrio químico entre as espécies mais e menos protonadas. Elas estão colocadas na tabela a seguir:

Tabela G4 – Equações de equilíbrio químico

$S_{OH^-} - \frac{K_w}{S_{H^+}} = 0$	$S_{ac^-} - \frac{K_{a,ac} S_{ac,total}}{K_{a,ac} + S_{H^+}} = 0$
$S_{va^-} - \frac{K_{a,va} S_{va,total}}{K_{a,va} + S_{H^+}} = 0$	$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0$
$S_{bu^-} - \frac{K_{a,bu} S_{bu,total}}{K_{a,bu} + S_{H^+}} = 0$	$S_{NH_4^+} - \frac{S_{H^+} S_{IN}}{K_{a,NH_3} + S_{H^+}} = 0$
$S_{pro^-} - \frac{K_{a,pro} S_{pro,total}}{K_{a,pro} + S_{H^+}} = 0$	$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0$
	$S_{IN} - S_{NH_3} - S_{NH_4^+} = 0$

K_a constantes de equilíbrio

G.3 - Funções de Inibição

Os efeitos da inibição por pH (I_{pH}) são incluídos em todos os processos que envolvem a atuação dos sete grupos de bactérias na digestão de substrato (j de 5 a 12). Na construção do modelo, será considerada somente a inibição por pH baixo (ácido).

A inibição pela presença de H_2 (I_{H_2}) atinge apenas os grupos acetogênicos (j de 7 a 10).

A amônia livre tem ação inibidora apenas sobre o grupo metanogênico acetoclástico (j=11), e a competição pelo consumo de butirato e valerato entre as bactérias acetogênicas é considerada como uma inibição do tipo competitiva já incluída nas taxas de cinética ρ dos processos j 8 e 9.

A presença de nitrogênio inorgânico determina a limitação para o crescimento e atividade das bactérias em geral. Por isso, a inibição por limitação de nitrogênio (I_{IN}) é incluída nos processos de digestão dos 7 grupos de bactérias (j de 5 a 12).

A tabela a seguir descreve as funções de inibição:

<i>Tipo de Inibição</i>	<i>Equação</i>	<i>Descrição</i>
amônia livre	$I = \frac{1}{1 + S_{I,nh3} / K_{I,nh3}}$	não-competitiva
hidrogênio	$I = \frac{1}{1 + S_{h2} / K_{I,h2}}$	não-competitiva
pH baixo	$I = \exp \left(-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right) \Big _{pH < pH_{UL}} \Bigg\} \\ I = 1 \Big _{pH > pH_{UL}}$	empírico para inibição de baixa concentração
competição de butirato e valerato	$I = \frac{1}{1 + S_I / S}$	competitiva
nitrogênio	$I = \frac{1}{1 + K_{I,in} / S_{I,in}}$	não competitivo

Tabela G5 - Funções de Inibição

Com a exceção da inibição por pH as outras funções seguem o mesmo padrão da curva de Monod. Cada grupo de bactéria que sofre uma inibição tem sua constante K_i própria.

O significado de cada parâmetro exigido pelo ADM1 pode ser encontrado no apêndice H.

H – Descrição do caso base

A descrição do caso base será colocada a seguir com tabelas de valores dos parâmetros, da caracterização do afluente e da condição de regime.

Tabela H1 – Parâmetros da cinética extracelular

Taxa de processos bioquímicos extracelulares de ordem um:		
Desintegração e hidrólise [d^{-1}]		
Kdis	0,5	Taxa de desintegração para quebra dos compostos complexos
Khyd_ch	10	Taxa de hidrólise de carboidratos para formação de monossacarídeos
Khyd_li	10	Taxa de hidrólise de lipídios para formação de ácidos graxos
Khyd_pr:	10	Taxa de hidrólise de proteínas para formação de aminoácidos

Tabela H2 – Parâmetros da cinética biológica: taxas de crescimento máximo

Constante de cinética biológica relacionada à máxima taxa de crescimento bacteriano: uma para cada um dos sete grupos de bactérias [d^{-1}]		
Km_su	30	Biomassa consumidora de açúcar
Km_aa	50	Biomassa consumidora de aminoácido
Km_fa	6	Biomassa consumidora de ácidos graxos
Km_c4	20	Biomassa consumidora de valerato e butirato
Km_pro	13	Biomassa consumidora de propionato
Km_ac	8	Biomassa consumidora de acetato
Km_h2	35	Biomassa consumidora de gás hidrogênio

Tabela H3 – Parâmetros de cinética biológica: taxas de produção de lodo (biomassa)

Taxa de produção de biomassa: uma para cada um dos 7 grupos de bactérias [adimensional]		
Y_su	0,1	Biomassa consumidora de açúcar
Y_aa	0,08	Biomassa consumidora de aminoácido
Y_fa	0,06	Biomassa consumidora de ácidos graxos
Y_c4	0,06	Biomassa consumidora de valerato e butirato
Y_pro	0,04	Biomassa consumidora de propionato
Y_ac	0,05	Biomassa consumidora de acetato
Y_h2	0,06	Biomassa consumidora de gás hidrogênio

Tabela H4 – Parâmetros de cinética biológica: constantes de Monod

Constante de Monod ou valor de meia saturação: um para cada um dos 7 grupos de bactérias [kg.DQO.m⁻³]		
Ks_su	0,5	Biomassa consumidora de açúcar
Ks_aa	0,3	Biomassa consumidora de aminoácido
Ks_fa	0,4	Biomassa consumidora de ácidos graxos
Ks_c4	0,2	Biomassa consumidora de valerato e butirato
Ks_pro	0,1	Biomassa consumidora de propionato
Ks_ac	0,15	Biomassa consumidora de acetato
Ks_h2	0,000007	Biomassa consumidora de gás hidrogênio

Tabela H5 – Parâmetros de cinética biológica: taxas de decaimento

Taxa de decaimento: uma para cada um dos 7 grupos de bactérias [d⁻¹]		
Kdec_xsu	0,02	Biomassa consumidora de açúcar
Kdec_xaa	0,02	Biomassa consumidora de aminoácido
Kdec_xfa	0,02	Biomassa consumidora de ácidos graxos
Kdec_xc4	0,02	Biomassa consumidora de valerato e butirato
Kdec_xpro	0,02	Biomassa consumidora de propionato
Kdec_xac	0,02	Biomassa consumidora de acetato
Kdec_xh2	0,02	Biomassa consumidora de gás hidrogênio

Tabela H6 – Parâmetros para a inibição por pH

Limites de pH definidos para a inibição		
pHul	5,5	Limite superior da inibição por pH no consumo de açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, valerato e butirato
pHll	4	Limite inferior da inibição por pH no consumo de açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, valerato e butirato
pHul_ac	7	Limite superior da inibição por pH no consumo de acetato por pH
pHll_ac	6	Limite inferior da inibição por pH no consumo de acetato
pHul_h2	6	Limite superior da inibição por pH no consumo de hidrogênio
pHll_h2	5	Limite inferior da inibição por pH no consumo de hidrogênio

Tabela H7 – Parâmetros para inibição por H₂

Concentrações de hidrogênio que inibem em 50% certos grupos de bactérias [kg.DQO.m⁻³]		
Ki_h2_fa	0,000005	Bactérias que consomem ácidos graxos
Ki_h2_c4	0,00001	Bactérias que consomem ácidos valerato e butirato
Ki_h2_pro	0,0000035	Bactérias que consomem propionato

Tabela H8 – Parâmetro para inibição por NH_3

Concentração de amônia livre que inibe em 50% um grupo de bactérias [kg.DQO.m⁻³]		
Ki_nh3	0,000005	Bactérias que consomem acetato para a metanogênese

Tabela H9 – Parâmetro para limitação por N

Concentração de nitrogênio inorgânico que inibe em 50% os 7 grupos de bactérias [kg.DQO.m⁻³]		
Ki_in	0,0001	Essa inibição é por limitação na falta de nitrogênio (nutriente)

Tabela H10 – Parâmetro da quantidade de carbono nas variáveis de estado do modelo

Quantidade de carbono nos componentes[kmole.kgDQO⁻¹]		
Csu	0,03125	Em monossacarídeos
Cbu	0,0250	No butirato
Cpro	0,026786	No propionato
Cac	0,03125	No acetato
Cbiom	0,0313	Nos 7 grupos de bactérias
Caa	0,03	Nos aminoácidos
Cva	0,024038	No valerato
Cch4	0,015625	No metano

Tabela H11 – Parâmetro da quantidade de nitrogênio nas variáveis de estado do modelo

Quantidade de nitrogênio nos componentes [kmole.kgDQO⁻¹]		
Nbac	0,00625	Nos 7 grupos de bactérias
Naa	0,007	Nos aminoácidos e proteínas

Tabela H12 – Parâmetros estequiométricos

Parâmetros estequiométricos das reações bioquímicas [adimensional]		
fsi_xc	0,1000	Taxa de formação de solúveis inertes obtidos do consumo de compostos Xc
fxi_xc	0,2000	Taxa de formação de particulados inertes obtidos do consumo de compostos Xc
fch_xc	0,2000	Taxa de formação de carboidratos obtidos do consumo de compostos Xc
fpr_xc	0,2000	Taxa de formação de proteínas obtidas do consumo de compostos Xc
fli_xc	0,3000	Taxa de formação de lipídios obtidos do consumo de compostos Xc
ffa_li	0,9500	Taxa de formação de ácidos graxos obtidos do consumo de lipídios
fh2_su	0,19055	Taxa de formação de gás hidrogênio obtido do consumo de monossacarídeos
fbu_su	0,13280	Taxa de formação de butirato obtido do consumo de monossacarídeos
fpro_su	0,26910	Taxa de formação de propionato obtido do consumo de monossacarídeos
fh2_aa	0,0600	Taxa de formação de gás hidrogênio obtido do consumo de aminoácidos
fva_aa	0,2300	Taxa de formação de valerato obtido do consumo de monossacarídeos
fbu_aa	0,2600	Taxa de formação de butirato obtido do consumo de aminoácidos
fpro_aa	0,0500	Taxa de formação de propionato obtido do consumo de aminoácidos
fac_aa	0,4000	Taxa de formação de acetato obtido do consumo de aminoácidos
fac_su	0,40755	Taxa de formação de acetato obtido do consumo de monossacarídeos

Tabela H13 – Constantes de Henry para os gases

Constante de Henry para os gases[M.bar⁻¹]		
KH_ch4	0,001161675	Constante de Henry para o gás metano
KH_co2	0,027139446	Constante de Henry para o gás carbônico
KH_h2	0,000738423	Constante de Henry para o gás hidrogênio

Tabela H14 – Parâmetros para os equilíbrios químicos

Coefficiente de Equilíbrio ácido-base [kmol.m⁻³]		
Ka_ac	1,7378E-05	HAc / Ac ⁻
Ka_bu	1,44544E-05	HBu / Bu ⁻
Ka_co2	4,93759E-07	CO ₂ / HCO ₃ ⁻
Kw	2,08037E-14	H ₂ O / OH ⁻ e H ⁺
Ka_nh4	1,11108E-09	NH ₄ ⁺ / NH ₃
Ka_pro	1,31826E-05	HPro / Pro ⁻
Ka_va	1,58489E-05	HVa / Va ⁻

Tabela H15 – Parâmetros do reator

Parâmetros do reator e de operação		
q	1,5	Vazão [m ³ d ⁻¹]
V	28	Volume líquido do reator [m ³]
V_gas	5	Volume ocupado pelos gases [m ³]
Kla	200	Coefficiente de transferência de massa geral multiplicado pela área específica de transferência [d ⁻¹]
T	308	Temperatura [Kelvin]
Pgas	1,013	Pressão total no volume ocupado pelos gases [bar]
Pgas_h2o	0,055699	Pressão do vapor de água [bar]

Tabela H16 – Condição de regime

Concentrações de regime estacionário no reator [kgDQO.m⁻³]		
S _{su_i}	0,01261	Concentração de monossacarídeos
S _{aa_i}	0,005639	Concentração de aminoácidos
S _{fa_i}	0,109845	Concentração de ácidos graxos
S _{va_i}	0,011725	Concentração de valerato
S _{bu_i}	0,014854	Concentração de butirato
S _{pro_i}	0,01796	Concentração de propionato
S _{ac_i}	0,049233	Concentração de acetato
S _{h2_i}	2,55e-007	Concentração de gás hidrogênio
S _{ch4_i}	0,054237	Concentração de metano
S _{IC_i}	0,075065	Concentração de carbono inorgânico
S _{IN_i}	0,032445	Concentração de nitrogênio inorgânico
S _{I_i}	1,67072	Concentração de solúveis inertes
X _{c_i}	1,04006	Concentração de compostos complexos
X _{ch_i}	0,0103452	Concentração de carboidratos
X _{pr_i}	0,010345	Concentração de proteínas
X _{li_i}	0,015518	Concentração de lipídios
X _{su_i}	0,354125	Concentração de bactérias consumidoras de monossacarídeos
X _{aa_i}	0,356823	Concentração de bactérias consumidoras de aminoácidos
X _{fa_i}	0,390668	Concentração de bactérias consumidoras de ácidos graxos
X _{c4_i}	0,144876	Concentração de bactérias consumidoras de valerato e butirato
X _{pro_i}	0,06098	Concentração de bactérias consumidoras de propionato
X _{ac_i}	0,470399	Concentração de bactérias consumidoras de acetato
X _{h2_i}	0,223732	Concentração de bactérias consumidoras de gás hidrogênio
X _{I_i}	19,9414	Concentração de particulado inerte
SCAT _i	0,04	Concentração de cátions de bases fortes em eq (não em kgDQO/m ³)
SAN _i	0,0035714	Concentração de ânions de ácidos fortes em eq (não em kgDQO/m ³)

Tabela H17 – Caracterização do afluente

Descrição do afluente [kgDQO.m⁻³]		
S _{su_i}	2,8	Concentração de monossacarídeos
S _{aa_i}	4,2	Concentração de aminoácidos
S _{fa_i}	6,3	Concentração de ácidos graxos
S _{va_i}	0	Concentração de valerato
S _{bu_i}	0	Concentração de butirato
S _{pro_i}	0	Concentração de propionato
S _{ac_i}	0	Concentração de acetato
S _{h2_i}	0	Concentração de gás hidrogênio
S _{ch4_i}	0	Concentração de metano
S _{IC_i}	0,005	Concentração de carbono inorgânico
S _{IN_i}	0,003571	Concentração de nitrogênio inorgânico
S _{I_i}	0,7	Concentração de solúveis inertes
X _{c_i}	10	Concentração de compostos complexos
X _{ch_i}	0	Concentração de carboidratos
X _{pr_i}	0	Concentração de proteínas
X _{li_i}	0	Concentração de lipídios
X _{su_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de monossacarídeos
X _{aa_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de aminoácidos
X _{fa_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de ácidos graxos
X _{c4_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de valerato e butirato
X _{pro_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de propionato
X _{ac_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de acetato
X _{h2_i}	0	Concentração de bactérias consumidoras de gás hidrogênio
X _{I_i}	18	Concentração de particulado inerte
SCAT _i	0,04	Concentração de cátions de bases fortes em eq (não em kgDQO/m ³)
SAN _i	0,003571	Concentração de ânions de ácidos fortes em eq (não em kgDQO/m ³)