UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

LUIZ TADEU MARANHO BERTOLDI

**Caracterização de parâmetros livres para modelagem computacional de
biorreatores para tratamento anaeróbio de esterco**

Pirassununga

2021

LUIZ TADEU MARANHO BERTOLDI

**Caracterização de parâmetros livres para modelagem computacional de
biorreatores para tratamento anaeróbio de esterco**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Rabi

Pirassununga
2021

LUIZ TADEU MARANHO BERTOLDI

**Caracterização de parâmetros livres para modelagem computacional de
biorreatores para tratamento anaeróbio de esterco**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Rabi

Data de aprovação: 03 / 03 / 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Instituição: Universidade de São Paulo – USP

Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho

Instituição: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Fernando de Lima Caneppele

Instituição: Universidade de São Paulo – USP

Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. José Antonio Rabi

Instituição: Universidade de São Paulo – USP

Pirassununga
2021

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B546c Bertoldi, Luiz Tadeu
Caracterização de parâmetros livres para modelagem
computacional de biorreatores para tratamento
anaeróbio de esterco / Luiz Tadeu Bertoldi ;
orientador José Antonio Rabi. -- Pirassununga,
2021.
85 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade
de São Paulo.

1. Digestão anaeróbia. 2. Simulação numérica. 3.
Sensibilidade dos parâmetros. 4. Anaerobic Digestion
Model No. 1. I. Rabi, José Antonio , orient. II.
Título.

Agradecimentos

Em primeiro lugar à Universidade de São Paulo pelo privilégio e oportunidade de realizar minha graduação e mestrado, juntamente com a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Agradeço a todos os professores, alunos e funcionários que fazem a faculdade ser o que ela é.

Ao meu orientador professor Dr. José Antonio Rabi, por aceitar me orientar e por sempre se mostrar presente e disposto a ajudar. Por toda a paciência e flexibilidade.

Ao professor Dr. Rogers Ribeiro por me auxiliar no momento de dúvida sobre realizar mestrado e qual área seguir e também por ajudar sempre que foi necessário.

Agradeço a minha família por sempre estarem ao meu lado, me dando forças nos momentos ruins, aguentando eu reclamar sobre as dificuldades e me incentivando a seguir em frente.

Aos meus amigos da república Manguaça, que juntos formaram uma família e estiveram presentes em todos os momentos, sempre me apoiando e ajudando.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa emergencial de mestrado.

Resumo

Tem sido cada vez maior a busca por medidas que possam diminuir ou mesmo acabar com os efeitos indesejáveis dos resíduos orgânicos. O tratamento destes por digestão anaeróbia vem sendo comumente modelado com base no chamado ADM1 – *Anaerobic Digestion Model No. 1*. Este é um modelo dinâmico composto por equações algébricas e diferenciais ordinárias, com a capacidade de simular a variação das concentrações ao longo do tempo para diferentes espécies químicas presentes no biorreator. O presente trabalho teve como objetivo adaptar o modelo ADM1 original (implementado em ambiente EMSO – *Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*) para a codigestão de esterco com lodo de água residuária em biorreator de fluxo contínuo. Estando o modelo computacional devidamente adaptado e apoiando-se com modelos encontrados na literatura para a validação, o presente trabalho realizou análises de sensibilidade de parâmetros livres do modelo referentes aos fatores de rendimento do produto no substrato. Tais análises consideraram variações de DQO (demanda química de oxigênio) e de vazão de gás metano na saída do biorreator após 50 dias de tratamento. A DQO apresentou diminuição em até 11% em comparação com o valor encontrado utilizando os parâmetros originais do ADM1. Esta diminuição foi obtida quando toda a DQO foi simulada com predomínio numérico de fatores de rendimento inorgânicos. Ao redistribuir numericamente os pesos aos valores de rendimento orgânicos, obteve-se um aumento em até 6,5%. Por sua vez, a vazão de gás metano não se alterou de forma significativa, apresentando variação máxima em torno de 0,15%.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Simulação numérica. Sensibilidade dos parâmetros. ADM1 (*Anaerobic Digestion Model No. 1*).

Abstract

Over the years, there has been an increasing search for measures to mitigate or possibly remove undesirable effects from organic wastes. Their treatment via anaerobic digestion has been commonly modeled by relying on the so-called ADM1 – Anaerobic Digestion Model No. 1. This is a dynamic model framework comprising both algebraic and ordinary differential equations, with the ability to simulate time-variation of chemical species concentrations within the bioreactor. The present work aimed at adapting the original ADM1 model (implemented in EMSO – Environment for Modeling, Simulation and Optimisation) to codigestion of manure as mixed with sludge from wastewater within a continuous-flow bioreactor. Once the computational model was properly adapted while relying on models found in the literature for validation, the present work equally aimed at performing sensitivity analyses of free model parameters referring to product performance factors in the substrate. Those analyses considered the influence of such parameters on either COD (chemical oxygen demand) or methane concentrations at bioreactor exit after 50 days of treatment. While COD concentration exhibited relatively higher changes due to extreme variations of aforementioned free model parameters, methane concentration showed minor deviations.

Keywords: Anaerobic digestion. Numerical simulation. Parameter sensitivity. ADM1 (*Anaerobic Digestion Model No. 1*).

Lista de ilustrações

Figura 1- Esquema da digestão anaeróbia com base no modelo ADM1.	29
Figura 2. Vias metabólicas na digestão anaeróbia.	33
Figura 3. Programação do modelo ADM1 adaptado em ambiente EMSO.	48
Figura 4. Perfis de concentração para espécie solúvel: açúcar.....	59
Figura 5. Perfis de concentração para espécie solúvel: aminoácidos.	60
Figura 6. Perfis de concentração para espécie solúvel: lipídios.	60
Figura 7. Perfis de concentração para espécie solúvel: valerato.....	60
Figura 8. Perfis de concentração para espécie solúvel: butirato.....	61
Figura 9. Perfis de concentração para espécie solúvel: propionato.....	61
Figura 10. Perfis de concentração para espécie solúvel: acetato.....	61
Figura 11. Perfis de concentração para espécie solúvel: hidrogênio.....	62
Figura 12. Perfis de concentração para espécie solúvel: metano.....	62
Figura 13. Perfis de concentração para espécie solúvel: carbono inorgânico.	62
Figura 14. Perfis de concentração para espécie: nitrogênio inorgânico solúvel.	63
Figura 15. Perfis de concentração para espécie: biomassa de açúcares.....	63
Figura 16. Perfis de concentração para espécie: biomassa de aminoácidos.	64
Figura 17. Perfis de concentração para espécie: biomassa de lipídios.	64
Figura 18. Perfis de concentração para espécie: biomassa de butirato/valerato....	64
Figura 19. Perfis de concentração para espécie: biomassa de propionato.....	65
Figura 20. Perfis de concentração para espécie: biomassa de acetato.....	65
Figura 21. Perfis de concentração para espécie: biomassa de hidrogênio.....	65
Figura 22. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido valérico.....	66
Figura 23. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido butírico.	66
Figura 24. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido propiônico.....	66
Figura 25. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido acético.....	67
Figura 26. Perfis de concentração para espécie solúvel: bicarbonato.....	67
Figura 27. Perfis de concentração para espécie solúvel: amônia.....	67
Figura 28. Perfis de concentração para espécie: inerte particulado.	68
Figura 29. Perfis de concentração para espécie: inerte solúvel.....	68
Figura 30. Perfis de concentração para espécie: gás metano.	69
Figura 31. Perfis de concentração para espécie: gás carbônico.	69

Figura 32. Perfis de concentração para espécie: gás hidrogênio.	69
Figura 33. Curvas para pH.....	70
Figura 34. Perfil de concentração simulado para espécie: DQO.	70

Lista de tabelas

Tabela 1. Grandezas e correspondentes unidades adotadas no ADM1.....	32
Tabela 2. Nomenclatura das grandezas usadas neste trabalho.....	34
Tabela 3. Parâmetros de cinética biológica: velocidade de crescimento máximo. .	49
Tabela 4. Parâmetros de cinética biológica: Coeficientes de rendimento.....	49
Tabela 5. Parâmetros de cinética biológica: coeficientes de meia saturação de Monod.	50
Tabela 6. Parâmetros de cinética biológica: taxas de decaimento.	50
Tabela 7. Parâmetros adimensionais para inibição por pH (continua).....	51
Tabela 8. Parâmetros adimensionais para inibição por H ₂	51
Tabela 9. Parâmetros da quantidade de nitrogênio nas variáveis de estado.....	51
Tabela 10. Parâmetros estequiométricos: fatores adimensionais em reações.	52
Tabela 11. Parâmetros estequiométricos: fatores adimensionais em reações.	52
Tabela 12. Constante de Henry para os gases.....	53
Tabela 13. Coeficientes de equilíbrios químicos ácido-base.	53
Tabela 14. Parâmetros de operação do reator.	54
Tabela 15. Parâmetros: quantidades de carbono nas variáveis de estado.	54
Tabela 16. Taxas de processos bioquímicos extracelulares (desintegração e hidrólise).....	55
Tabela 17. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: um único fator inicialmente elevado.....	56
Tabela 18. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: dois fatores inicialmente elevados.	56
Tabela 19. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: três fatores inicialmente elevados.	57
Tabela 20. Valores adotados para as concentrações das diferentes espécies na alimentação e estimativas iniciais dos parâmetros (DANIELSSON, 2014).	58
Tabela 21. Influência de um único parâmetro de rendimento com valor alto sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.	71
Tabela 22. Influência de pares de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.	72

Tabela 23. Influência de trios de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.	73
Tabela 24. Influência de um único parâmetro de rendimento com valor alto sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.	74
Tabela 25. Influência de pares de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.	75
Tabela 26. Influência de trios de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.	76

Lista de siglas

ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model Number 1</i>
AnSBBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada (<i>anaerobic sequencing batch biofilm reactor containing immobilized biomass</i>)
APBR	Biorreator anaeróbio em leito fixo (<i>anaerobic packed bed reactor</i>)
CSTR	Reator contínuo de mistura perfeita (<i>continuously stirred tank reactor</i>)
DQO	Demanda química de oxigênio
EDO	Equação(ões) diferencial(is) ordinária(s)
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation & Optimisation</i>
IWA	<i>International Water Association</i>
PFR	Reator de fluxo pistonado (<i>plug flow reactor</i>)
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente (<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>)

Subscritos (componentes substratos e demais nomenclaturas)

aa	Aminoácidos
ac	Acetato
ac ⁻	Ácido acético
an ⁻	Ânions
bu	Butirato
bu ⁻	Ácido butírico
c ₄	Particulado de butirato e valerato
cat ⁺	Cátions
ch	Carboidratos

ch ₄	Metano
fa	Ácidos graxos
h ₂	Hidrogênio
hco ₃ ⁻	Bicarbonato
I	Inerte
i	Componente / espécie
IC	Carbono inorgânico
IN	Nitrogênio inorgânico
li	Lipídios
nh ₃	Amônia
pr	Proteínas
pro	Propionato
pro ⁻	Ácido propiônico
su	Açúcar
va	Valerato
va ⁻	Ácido valérico
xc	Compósitos

Lista de símbolos

$f_{ac,su}$	Rendimento de acetato de açúcares
$f_{bu,su}$	Rendimento de butirato de açúcares
$f_{ch,xc}$	Rendimento de carboidratos de compósitos
$f_{fa,li}$	Rendimento de ácidos graxos de lipídios
$f_{h2,su}$	Rendimento de hidrogênio de açúcares
$f_{li,xc}$	Rendimento de lipídios de compósitos
$f_{pr,xc}$	Rendimento de proteínas de compósitos
$f_{pro,su}$	Rendimento de propionato de açúcares
$f_{sl,xc}$	Rendimento de inertes solúveis de compósitos
$f_{xl,xc}$	Rendimento de particulados inertes de compósitos
$K_{a,acido,i}$	Coefficiente de equilíbrio ácido-base
$k_{A/Bi}$	Parâmetro cinético ácido-base
k_{dec}	Velocidade de decaimento de primeira ordem
$k_{I,inib,subs}$	50% da concentração inibitória
k_{La}	Coefficiente de transferência gás-líquido
$k_{m,proc}$	Velocidade máxima específica de consumo de Monod (μ_{max}/Y)
$k_{processo}$	Parâmetro de primeira ordem, normalmente para hidrólise
$k_{S,proc}$	Valor de meia saturação
P_{gas}	Pressão total do gás
$p_{gas,i}$	Pressão do gás i
R	Constante universal da lei dos gases ideais
S_{aa}	Concentração do substrato aminoácido - Componente solúvel
S_{ac}	Concentração do substrato acetato - Componente solúvel
S_{ac-}	Concentração de íons acetato - Componente solúvel

S_{an}	Concentração de ânions - Componente solúvel
S_{bu}	Concentração do substrato butirato - Componente solúvel
S_{bu-}	Concentração de íons butirato - Componente solúvel
S_{cat}	Concentração de cátions - Componente solúvel
S_{ch4}	Concentração do substrato metano - Componente solúvel
S_{fa}	Concentração do substrato ácido graxo - Componente solúvel
$S_{gas, ch4}$	Concentração do gás metano - Componente solúvel
$S_{gas, co2}$	Concentração do gás carbônico - Componente solúvel
$S_{gas, h2}$	Concentração do gás hidrogênio - Componente solúvel
S_{hco3-}	Concentração de íons carbonato - Componente solúvel
S_{h2}	Concentração do substrato hidrogênio - Componente solúvel
S_I	Concentração de inertes - Componente solúvel
S_i	Componente solúvel i
S_{IC}	Concentração do substrato carbono inorgânico - Componente solúvel
S_{IN}	Concentração do substrato nitrogênio inorgânico - Componente solúvel
S_{nh3}	Concentração de íons amônia - Componente solúvel
S_{pro}	Concentração do substrato propionato - Componente solúvel
S_{pro-}	Concentração de íons propionato - Componente solúvel
S_{su}	Concentração do substrato açúcar - Componente solúvel
S_{va}	Concentração do substrato valerato - Componente solúvel
S_{va-}	Concentração de íons valerato - Componente solúvel
X_{aa}	Biomassa consumidora de aminoácido - Componente particulado
X_{ac}	Biomassa consumidora de acetato - Componente particulado
X_C	Compósitos - Componente particulado
X_{ch}	Biomassa consumidora de carboidratos - Componente particulado

X_{c4}	Biomassa consumidora de valerato e butirato - Componente particulado
X_{fa}	Biomassa consumidora de ácido graxo - Componente particulado
X_{h2}	Biomassa consumidora de hidrogênio - Componente particulado
X_I	Biomassa de inertes - Componente particulado
X_{li}	Biomassa consumidora de lipídios - Componente particulado
X_{pr}	Biomassa consumidora de proteínas - Componente particulado
X_{pro}	Biomassa consumidora de propionato - Componente particulado
X_{su}	Biomassa consumidora de açúcar - Componente particulado
μ_{max}	Velocidade máxima específica de crescimento de Monod

Sumário

1	Introdução	19
1.1	Contexto	19
1.2	Motivação	20
1.3	Objetivos.....	21
2	Revisão bibliográfica.....	22
2.1	Esterco	22
2.2	Digestão anaeróbia.....	23
2.2.1	Desintegração	24
2.2.2	Hidrólise	24
2.2.3	Acidogênese.....	24
2.2.4	Acetogênese	25
2.2.5	Metanogênese.....	25
2.3	Biorreatores para tratamento anaeróbio	25
2.4	Modelagem e simulação no tratamento anaeróbio de efluentes	26
2.5	Modelo ADM1 para tratamento anaeróbio de efluentes	27
2.6	EMSO	29
3	Tratamento anaeróbio de efluentes: caracterização e modelagem matemática	32
3.1	Estrutura do ADM1	32
3.2	Adaptação do modelo ADM1	34
3.2.1	Balço de massa para reator de mistura completa (CSTR)	35
3.2.2	Processos bioquímicos.....	37
3.2.3	Inibição	39
3.2.4	Componentes 'ácido-base'	40
3.2.5	Taxa de transferência de gases	41
3.2.6	Temperatura.....	41
3.2.7	Fase líquida.....	41

3.2.8 Fase gasosa	45
4 Materiais e Métodos.....	47
5 Resultados e discussão	58
5.1 Simulação inicial do modelo ADM1 adaptado e validação	58
5.2 Análise de sensibilidade: parâmetros de rendimento do produto	71
5.2.1 Influência sobre concentração de DQO na saída do reator.....	71
5.2.2 Influência sobre concentração de gás metano na saída do reator ..	74
6 Conclusão e desenvolvimentos futuros	77
7 Referência bibliográfica	79
8 Apêndice A – Matriz Peterson.....	84

1 Introdução

1.1 Contexto

A atividade pecuária no Brasil é uma das maiores do mundo. Em particular, o agronegócio de equinos tem crescido muito nos últimos anos, tornando o Brasil o quinto país em quantidade de cavalos, com população de 5,5 milhões. Além disso, o país apresenta o maior rebanho bovino do mundo, com mais de 220 milhões de cabeças de acordo com o censo agropecuário (IBGE, 2017).

O esterco é um dos principais resíduos oriundos da atividade pecuária. Diariamente, um cavalo adulto chega a produzir cerca de 12 kg de esterco, enquanto um gado adulto pode gerar mais de 20 kg (IBGE, 2016). Em muitos casos, esses resíduos são usados em lavouras sem qualquer tratamento prévio, o que pode ocasionar contaminação de lençóis freáticos, causando a eutrofização de rios (MATOS, 2016).

Existem diferentes soluções para tratamento deste resíduo tais como queima ou adubagem. Para reaproveitar este resíduo orgânico, a FAO (*Food and Agriculture Organizations*) (1995) recomenda o uso de biodigestores como alternativa prática e viável que, além de reduzir uma possível fonte poluidora, promove produção de biogás.

Dessa forma, o interesse pelo tratamento anaeróbio em biodigestores, tanto de resíduos líquidos quanto sólidos, mostrou-se presente nos últimos anos. Tal processo apresenta consideráveis vantagens como: (i) possibilidade de uso do metano como gás natural por meio de sua conversão em biometano (EPE, 2018), (ii) baixo custo para implementação e operação (do biodigestor) e (iii) menor geração de lodo biológico (ABBASI et al., 2012).

A digestão anaeróbia transforma compostos complexos e de difícil degradação em complexos mais simples e degradáveis. A conversão da matéria ocorre através de processos respiratórios (na presença de oxigênio) ou fermentativos (na ausência de oxigênio) (BROUWER, 2010).

O aumento de interesse supracitado por parte das indústrias impulsionou pesquisas envolvendo processos de digestão anaeróbia. Porém, para avaliar a

influência dos vários parâmetros inerentes à operação de biorreatores, os estudos experimentais demandam tempo e recursos consideráveis.

Visto isso, modelos computacionais vêm se mostrando fundamentais para dar suporte para pesquisas em tratamentos anaeróbios e biorreatores. Tais modelos auxiliam na compreensão dos sistemas e permitem simulações e previsões do comportamento do sistema com economia de recursos e tempo.

Os avanços computacionais (em hardware e software) têm permitido a implementação numérica de modelos matemáticos computacionais cada vez mais completos e, portanto, capazes de simular sistemas mais complexos. No âmbito de biorreatores, o grupo de modelagem da IWA (*International Water Association*), desenvolveu o modelo dinâmico de digestão anaeróbia ADM1 – *Anaerobic Digestion Model No. 1* (BATSTONE et al, 2002).

1.2 Motivação

Desde sua publicação, o modelo ADM1 tem sido largamente usado e dado suporte para diversas pesquisas de biorreatores com diferentes substratos (DERBAL et al., 2009). Para isso, o modelo ADM1 original tem sido alterado conforme as especificidades dos cenários em estudo.

Danielsson (2014) ajustou este modelo para esterco de cavalos, junto com o lodo de águas residuárias como fonte de biogás. Usando o software MATLAB voltado para cálculo, o modelo adapta o ADM1 para o cenário de tratamento de esterco e realiza análises de sensibilidade para maximizar geração do biogás.

O presente trabalho se apoiou em uma versão do modelo ADM1 adaptado por Danielsson (2014) mas computacionalmente implementada em plataforma de simulação EMSO - *Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*, que é um ambiente gratuito e de fácil acesso. Haja vista a variabilidade de parâmetros ao se adaptar o modelo original para um particular processo, o presente trabalho realizou análises de sensibilidade de parâmetros passíveis de serem influenciados por tal adaptação.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a modelagem matemática e computacional de biorreatores de digestão anaeróbia para codigestão de esterco com água residuária como fonte de biogás. Tendo em mente as adaptações realizadas por Danielsson (2014) no modelo ADM1, o presente trabalho especificamente procurou:

- Verificar a capacidade de reproduzir o modelo ADM1 original para o simulador EMSO para fins de tratamento do resíduo orgânico supracitado;
- Realizar análise de sensibilidade dos parâmetros com relação às variáveis de rendimento (catabolismo) do produto no substrato de origem;
- Obter valores que indicam maiores e menores concentrações finais (saída do biorreator) para metano e demanda química de oxigênio (DQO).

2 Revisão bibliográfica

2.1 Esterco

O Brasil apresenta um histórico econômico ligado às atividades agroindustriais, sendo a pecuária uma das principais. Não obstante os benefícios econômicos proporcionados por esta atividade, ela gera grande quantidade de resíduos ao ambiente como, por exemplo, o esterco.

O esterco é comumente usado como adubo para solos em plantações visto ser bom suprimento de nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo e carbono (GALVÃO et al., 2008). Porém, as atuais estratégias para aumentar a capacidade dos sistemas de criação de animais (que elevam sua densidade populacional em certas regiões) podem ocasionar grandes gerações de resíduos em pequenas áreas, necessitando de outra forma de uso e/ou eliminação.

A composição dos esterco varia com a espécie e a idade do animal, o tipo de cama utilizada, os cuidados em sua manipulação antes da aplicação e o alimento consumido (ORRICO JR. et al., 2012). Tanto a criação bovina quanto a equina gera esterco rico em carbono que, segundo DANIELSSON (2014), é adequado para equilibrar a relação carbono/nitrogênio da mistura do lodo da água residuária com o esterco.

De acordo com a análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa da SEEG (2020), de 2015 a 2019 foram emitidos anualmente na atmosfera uma média de 23,5 milhões de toneladas de gás carbônico oriundas apenas do manejo dos dejetos do setor agropecuário. Além disso, cerca de 5,3 milhões de toneladas de gás carbônico foram emitidas pela queima destes dejetos.

Na matriz energética brasileira, em geral, a participação do biogás ainda é pequena, mas vem sinalizando uma possível evolução. Em 2016, o Brasil apresentava 126 unidades de geração de biogás, produzindo cerca de 1,3 mil Nm³/dia (BNDS, 2018). Em comparação com dados de 2007, observa-se um crescimento de 22% ao ano. De acordo com IRENA (2018), estima-se que o potencial de geração de energia de gás metano por digestão anaeróbia de dejetos do agronegócio seja de 15 m³ de gás por tonelada de esterco.

Por sua vez, o lodo de água residuária é caracterizado por já ter sido digerido anteriormente (em outro processo) e, por isso, contém quantidade menor de material que pode ser convertido para biogás. Portanto, a codigestão de esterco com lodo de água residuária pode otimizar o processo de digestão anaeróbia devido ao efeito sinérgico, na medida em que se pode direcionar o processo de modo a melhorar o balanço de nutrientes (DANIELSSON, 2014).

2.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia tem sido muito utilizada em diversos processos de tratamento por apresentar boa capacidade de estabilização. Demais vantagens em relação a outros modelos de tratamento incluem a capacidade de transformar matéria orgânica em biogás, baixo custo de operação e capacidade de reduzir fósforo e biomassa, mitigando assim impactos ambientais negativos (METCALF e EDDY, 2005). A digestão anaeróbia pode, assim, lidar com resíduos de alta carga orgânica e de grande resistência de digestão (BRITTON et al., 2005).

Ao longo do processo, compostos complexos como proteínas, carboidratos e lipídios são quebrados e transformados em compostos mais simples, gerando o biogás. Este é composto por gases como metano e dióxido de carbono que, por apresentar alto potencial energético, torna-se uma forma de energia renovável a ser usada (como biometano) em diferentes cenários.

Segundo DANIELSSON (2014), o lodo usado para produzir biogás tem a característica de ter sido anteriormente digerido (isto é, antes do tratamento anaeróbio). Assim, o lodo contém quantidade menor de matéria orgânica e de nutrientes de modo que sua codigestão anaeróbia junto com o esterco é vista de forma vantajosa.

Durante a digestão, diversos grupos de microrganismos atuam de forma simbiótica na conversão da matéria orgânica complexa em biogás. Estes grupos complexos atuam nas seguintes etapas do processo: desintegração, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (SPEECE, 1996). Estas etapas são brevemente abordadas a seguir.

2.2.1 Desintegração

É a etapa em que reações bioquímicas ocorrem de forma extracelular. Os particulados complexos são desintegrados e transformados em diferentes compostos, dentre eles proteínas, carboidratos e lipídios. Apenas estes três são considerados no modelo inicial de BATSTONE (2002), pois o processo de hidrólise de outros compostos mais complexos englobaria novos fatores ao modelo.

2.2.2 Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa do processo de degradação da matéria orgânica. Recebe este nome devido à capacidade hidrolítica das bactérias fermentativas de converter particulados complexos em materiais mais simples, normalmente monômeros ou dímeros tais como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos (CHERNICHARO, 1997).

É conduzida por diferentes micro-organismos e enzimas extracelulares, tornando-se comumente representada por cinéticas de 1ª ordem. Em muitos casos é a etapa lenta do processo, tornando-se assim um fator limitante. Dentre os parâmetros que mais influenciam na taxa de hidrólise destacam-se: temperatura, pH, tempo de retenção e distribuição das partículas (BATSTONE et al., 2002; LETTINGA e RINZEMA, 1985).

2.2.3 Acidogênese

A etapa seguinte é a acidogênese. Nela, as bactérias acidogênicas podem utilizar os produtos oriundos da etapa anterior (açúcares, proteínas e lipídios) em seu metabolismo, transformando-os em ácidos orgânicos (acético, propiônico, butírico e valérico), ácido lático, ácidos graxos voláteis de cadeia curta e compostos minerais (LIU, YAN e YUE, 2011).

Esta etapa pode ser dividida em duas diferentes rotas. A primeira realiza a transformação dos produtos da hidrólise, enquanto que a segunda pode ser dividida em dois diferentes tipos, a saber: hidrogenação e desidrogenação. São formados acetato, gás hidrogênio e dióxido de carbono, a serem consumidos diretamente pela etapa de metanogênese (MELLO, 2017).

2.2.4 Acetogênese

Nesta etapa, os compostos orgânicos intermediários degradados na etapa anterior são oxidados por bactérias sintróficas acetogênicas, sendo produzidos acetato, hidrogênio e gás carbônico. Estes substratos são adequados para os microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007).

Diferentemente das etapas anteriores, a acetogênese envolve um número menor de microrganismos e reações, ocorrendo somente se gás hidrogênio e acetato forem mantidos em baixas concentrações. Isto é possível graças à ação de microrganismos consumidores de gás hidrogênio e acetato. Além disso, estas reações necessitam de acceptor de elétrons que agem como inibidores ao próprio processo (SOLOMON, 2007).

2.2.5 Metanogênese

A metanogênese é a etapa em que ocorre a produção do gás metano por meio de arqueias metanogênicas. Ocorrem diversas reações com os substratos oriundos da acetogênese e das rotas de hidrogenação e desidrogenação da acidogênese.

2.3 Biorreatores para tratamento anaeróbio

O biorreator anaeróbio deve ser operado em condições que favoreçam tais etapas; por isso, é necessário adequar os parâmetros de operação e conhecer o funcionamento dos diferentes tipos de biorreatores. Dos mais usados, cita-se o reator contínuo de mistura perfeita (CSTR – *continuously stirred tank reactor*), o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB – *upflow anaerobic sludge blanket*), o reator de fluxo pistonado (PFR – *plug flow reactor*), e o reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada (AnSBBR – *anaerobic sequencing batch biofilm reactor containing immobilized biomass*).

O CSTR é o reator comumente usado, sendo de alimentação contínua (MELLO, 2017). Estes reatores são principalmente empregados no tratamento de dejetos animais, por seu baixo custo e sua facilidade de operação (KOSSEVA e WEBB, 2013).

Durante o processo de degradação da matéria orgânica em digestor do tipo CSTR, o tanque é frequentemente alimentado com resíduos, enquanto a mesma quantidade é removida. Desta forma, o volume no interior do reator é mantido constante na maior parte do processo. Além disso, o fato de ser constantemente agitado diminui de forma significativa a diferença de concentração em diferentes pontos do reator (CAVINATO et al., 2010).

O UASB é um reator de fluxo ascendente, normalmente usado em processos primários para a estabilização da matéria orgânica inicial. Ele costuma ser usado em estações para tratamento de esgotos sanitários (CEZANO, 2016).

2.4 Modelagem e simulação no tratamento anaeróbio de efluentes

Por meio de estruturas teóricas representadas por equações matemáticas (com parâmetros e variáveis determinadas) aliadas a valores (numéricos) de entrada e saída, os modelos matemáticos servem para representar e prever situações que ocorrem na prática. Seu desenvolvimento proporciona melhor compreensão dos fenômenos presentes, auxiliando assim a solução dos problemas. Em particular, os chamados modelos fenomenológicos requerem conhecimento mais profundo dos processos, mas permitem que sejam feitas considerações que reduzam a complexidade dos problemas dentro de níveis aceitáveis de precisão (TUCCI, 1998; FORTUNATO, 2018).

Por se mostrar vantajosa, a modelagem computacional tem sido usada em vários ramos da engenharia. Diferentes sistemas ou um mesmo sistema sob cenários distintos podem ser numericamente simulados com relativa rapidez e facilidade (SAGUY, 2016; GADEN, 2016).

A modelagem matemática de biorreatores para tratamento anaeróbio tem sido desenvolvida há anos. Concebido por pesquisadores do IWA (*International Water Association*), o ADM1 (*Anaerobic Digestion Model No. 1*) é um dos modelos mais complexos e robustos que pode ser aplicado a diversos tipos de sistemas (BATSTONE et al., 2002). Desta forma, diversos pesquisadores têm usado o ADM1 como base para elaborar novos modelos como, por exemplo:

- O modelo ADM1 vem sendo adaptado em ambiente MATLAB/SIMULINK por

pesquisadores na Universidade Lund para a plataforma BSM2 – *Benchmark Simulation Model 2* (ROSEN et al., 2006);

- Usando MATLAB/SIMULINK, Chen et al. (2009) modelaram a digestão anaeróbia em dois estágios para biorreatores CSTR e UASB em série para o tratamento de águas residuárias da fabricação de medicamentos;
- Muller et al. (2009) utilizaram a plataforma EMSO para modelar sistemas de contactores biológicos rotativos para remover amônia de águas residuárias de uma refinaria de petróleo;
- Thamsiriroj e Murphy (2010) modelaram a monodigestão de silagem de grama em digestor anaeróbico CSTR de dois estágios usando ADM1;
- Brouwer (2010) e McCrum (2011) adaptaram e desenvolveram modelo ADM1 modificado para efluentes com estrume de vacas leiteiras;
- Lopez e Borzacconi (2011) modelaram um reator anaeróbio do tipo *expanded granular sludge bed* (EGSB) para tratamento de vinhaça, com base em um modelo simples considerando os estágios de acidogênese e metanogênese; os autores concluíram que a variação das constantes cinéticas reflete a influência da vinhaça como afluente no reator e que elevadas concentrações de sais podem acarretar em inibições ao processo;
- Danielsson (2014) adaptou o modelo ADM1 para codigestão de esterco de cavalos com lodo de águas residuárias usando ambiente MATLAB;
- Barcellos (2016) utilizou a plataforma EMSO para elaborar um modelo com o objetivo de prever a formação de agregados/flocos em relação ao tempo até o estado estacionário para tratamento de águas residuárias;
- Garcia-Rivas (2020) propôs um modelo de codigestão de esterco bovino e resíduos vegetais em CSTR utilizando ambiente FORTRAN 90.

2.5 Modelo ADM1 para tratamento anaeróbio de efluentes

O modelo ADM1 foi desenvolvido pelo *Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion* da *International Water Association* (IWA). Este trabalho remonta a outros trabalhos em simulação voltados ao controle integrado de águas residuárias. Trata-se de modelo que abrange vários processos que ocorrem em digestores anaeróbios, apresentando um modelo único e generalizado, capaz de promover padronização aos modelos existentes

(BATSTONE, 2002).

Essa padronização traz o benefício de proporcionar uma base comum de modelagem para diversos processos de tratamento anaeróbio. Isso facilita o desenvolvimento das pesquisas nesta área, pois torna modelos matemáticos e resultados deles decorrentes mais facilmente comparáveis (SILVA, 2007).

O ADM1 abrange de modo muito satisfatório todas as etapas da digestão anaeróbia de forma estruturada, considerando tanto processos bioquímicos quanto físico-químicos. Expresso por equações, coeficientes e variáveis, tal modelo abrange os diferentes efeitos da inibição, competição e crescimento de microrganismos, bem como equilíbrios químicos e balanços mássicos e molares. Levando em consideração as fases líquidas e gasosas, o ADM1 também modela as possíveis variações de pH e temperatura (SOLOMON, 2007).

Dentre os processos bioquímicos que o modelo ADM1 apresenta, tem-se:

- Desintegração das partículas em proteínas, carboidratos e lipídios;
- Hidrólise extracelular destas partículas em aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa;
- Acidogênese de aminoácidos e açúcares para ácidos graxos voláteis e gás hidrogênio;
- Acetogênese dos ácidos graxos de cadeia longa e dos ácidos graxo voláteis para acetato;
- Etapas separadas da metanogênese do acetato e H_2/CO_2 .

Dentre os processos físico-químicos modelados, o ADM1 leva em conta a associação e dissociação de íons bem como a transferência de massa (espécies químicas) entre gás e líquido (DANIELSSON, 2014). A Figura 1 esquematiza um modelo de digestão anaeróbia com base no ADM1.

O ADM1 se apoia em uma abordagem matricial. A matriz é composta por 26 estados dinâmicos na fase líquida e três na fase gasosa (reagentes, produtos e intermediários sujeitos à reação), 10 variáveis algébricas implícitas (equilíbrios iônicos) e 5 funções de inibição. Estes 29 estados supracitados estão distribuídos por 19 processos e mediados por 33 variáveis de estado e 105 parâmetros cinéticos e estequiométricos (BATSTONE et al., 2002).

Figura 1- Esquema da digestão anaeróbia com base no modelo ADM1.

Fonte: BATSTONE (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, (7) metanogênese hidrogenotrófica.

2.6 EMSO

A plataforma EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*) foi inicialmente desenvolvida na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) no ano de 2000. Depois, passou a ser mantido e continuado pelo projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle) formado por empresas petroquímicas e universidades, sendo o software distribuído de forma gratuita até o momento.

Trata-se de uma plataforma que apresenta tanto ambiente gráfico baseado em componentes, quanto ambiente de código. No ambiente gráfico é

possível modelar matematicamente processos complexos em regime estacionário ou transiente apenas com seleção e conexão de modelos já existentes (blocos).

Orientado por equações, o ambiente código pode resolver expressões envolvendo quantidade elevada de relações numéricas entre muitas variáveis. Assim, esta plataforma possibilita a construção de um sistema de equações diferenciais tal como o ADM1, sendo capaz de retornar rapidamente as variações dos resultados ao longo do tempo (em modelos transientes).

A plataforma apresenta conversão rápida possibilitando, além da resolução dos sistemas de equações, otimização de processos, estimação de parâmetros, validação de modelos e análise de sensibilidade. Para isso, a inserção do modelo deve ser feita dentro das condições da plataforma (GONZAGA; SILVA, 2007).

Para realizar a simulação de modelos matemáticos na plataforma EMSO, os diferentes componentes do modelo devem ser discriminados na linguagem utilizada pelo programa de forma separada. As variáveis devem ser declaradas em um campo chamado “VARIABLES”, podendo ser variáveis de estado (que determinam o comportamento do sistema) e/ou variáveis especificadas, para as quais devem ser atribuídas unidades, valores iniciais e condições de contorno (se necessário). As variáveis podem ser conhecidas *a priori* ou serem variáveis determinadas *a posteriori*.

Computacionalmente, os parâmetros (do modelo) devem ser declarados no campo “PARAMETERS”. Incluem dimensões geométricas e outras propriedades *a priori* conhecidas do processo, cujos valores se mantêm constantes e para as quais devem ser atribuídas as unidades de medida de acordo com a função.

As equações devem ser declaradas no campo chamado “EQUATIONS”. Estas incluem as expressões matemáticas que irão relacionar os parâmetros das variáveis. Todas as variáveis devem ser relacionadas às equações de forma que o grau de liberdade do modelo seja nulo.

Ao solicitar ao EMSO para numericamente solucionar um modelo formado por equações, ele irá primeiramente realizar uma análise de consistência das

equações e dos componentes, verificando os graus de liberdade e as unidades, além de outras inconsistências que possam aparecer. Caso não haja nenhuma inconsistência, o EMSO devolve ao usuário os valores das variáveis dinâmicas ao longo do tempo de processo simulado por meio de gráficos, mas podem ser igualmente exportados para Excel, OpenOffice / LibreOffice, Matlab e Scilab.

3 Tratamento anaeróbio de efluentes: caracterização e modelagem matemática

O modelo apresentado neste trabalho tem por base os mecanismos físicos, químicos e biológicos discutidos nos capítulos anteriores. Inicialmente, foram modeladas as diferentes etapas da codigestão de esterco equino com águas residuárias, com base nos trabalhos de Batstone (2002) e Danielsson (2014). A partir do modelo adaptado no presente trabalho, foram realizadas análises de sensibilidade do rendimento do produto no substrato com relação a parâmetros do modelo, considerando as produções de metano e DQO.

3.1 Estrutura do ADM1

O modelo ADM1 foi concebido usando a demanda química de oxigênio (DQO) como unidade de base dos compostos a fim de facilitar a comparação. Assim, todos os componentes que podem ser expressos em termos de DQO apresentam $\text{kg-DQO}\cdot\text{m}^{-3}$ como unidade de medida, o que facilita a modelagem dos balanços de massa, sendo esta uma das grandes vantagens na utilização do modelo ADM1 (BATSTONE, 2002). Porém, compostos como nitrogênio inorgânico e carbono inorgânico (dissolvidos na forma de gás carbônico e bicarbonato de cálcio) são expressos em base molar, sendo então adotadas as unidades kmol-N m^{-3} e kmol-C m^{-3} , respectivamente. A Tabela 1 apresenta (em ordem alfabética) as grandezas e suas correspondentes unidades no ADM1.

Tabela 1. Grandezas e correspondentes unidades adotadas no ADM1.

Medidas	Unidades
Concentração	kg-DQO m^{-3}
Concentração de carbono inorgânico	kmol-C m^{-3}
Concentração de nitrogênio inorgânico	kmol-N m^{-3}
Distância (posição ao longo do biorreator)	m
Energia	J (ou kJ)
Pressão	bar
Temperatura	K
Tempo	d (dia)
Volume	m^3

Fonte: DANIELSSON (2014).

O ADM1 é um modelo abrangente, cuja estrutura contempla a digestão anaeróbia de variados compostos, desde a etapa de hidrólise (em que ocorre a quebra dos compostos complexos) até as etapas finais da decomposição e fermentação. Os produtos finais dependem das vias metabólicas consideradas (e modeladas), as quais são apresentadas na Figura 2.

Figura 2. Vias metabólicas na digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de BATSTONE et al. (2002).

O ADM1 modela reagentes, produtos e compostos intermediários sujeitos a reagir. Atualmente, o modelo tem 41 parâmetros estequiométricos, 36 parâmetros bioquímicos e 23 parâmetros físico-químicos. É composto também por variáveis dinâmicas referentes à fase líquida e à fase gasosa, distribuídas em 19 processos, que são etapas da biodigestão, considerando crescimento e decaimento celular. As nomenclaturas das grandezas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 2 (em ordem alfabética).

Tabela 2. Nomenclatura das grandezas usadas neste trabalho.

Símbolo	Descrição
C_i	Teor de carbono do componente i
$f_{prod,subs}$	Coeficiente de rendimento (catabolismo apenas) do produto no substrato
I	Função (fator) de inibição
i	Índice do componente
j	Índice do processo
K_a	Constante de equilíbrio ácido-base
K_H	Coeficiente da lei de Henry
K_I	Constante de inibição
K_S	Constante de meia saturação de Monod (corresponde à metade da taxa máxima de reação)
$K_{A/B,i}$	Coeficiente de equilíbrio ácido-base para o componente i
k_{dec}	Taxa de primeira ordem para decaimento de biomassa
k_{La}	Coeficiente volumétrico de transferência gás-líquido
k_m	Velocidade máxima específica de consumo de substrato.
N_i	Teor de nitrogênio do componente i
P_{gas}	Pressão do gás
pH	Potencial de hidrogênio ($-\log_{10}[S_{H^+}]$)
pK_a	$\log_{10}[K_a]$
Q	Vazão volumétrica
S_I	Componente inibitório
S_i	Componente i solúvel (variável dinâmica ou algébrica)
T	Temperatura
V	Volume
X_i	Componente particulado i (concentração)
Y_{subs}	Coeficiente de rendimento de biomassa no substrato
$\nu_{i,j}$	Coeficientes estequiométricos para o componente i no processo j
ρ_i	Taxa para o processo j

Fonte: Adaptado de BATSTONE et al. (2002).

3.2 Adaptação do modelo ADM1

O biorreator considerado no modelo deste trabalho é do tipo mistura completa (CSTR – *continuously stirred tank reactor*), sendo o mesmo usado por Rosen e Jeppsson (2006) e Danielsson (2014). Trata-se de reator operando em regime estacionário com iguais vazões (contínuas) de entrada e de saída, de

modo que o volume útil do reator é considerado constante. Além de mistura completa, apresenta a mesma temperatura, pressão e concentração em todos os pontos em seu (volume) interior.

Tanto as taxas de decaimento quanto as reações bioquímicas extracelulares foram consideradas de 1ª ordem. A equação de velocidade de consumo de substrato foi adaptada da equação de Monod e o sistema reacional é descrito pela matriz de Peterson, apresentada no apêndice A.

Na adaptação do ADM1 por Rosen e Jeppsson (2006), a inibição por pH é simulada por funções contínuas em vez de valores discretos. O desequilíbrio de carbono e nitrogênio é corrigido e, por ser extremamente rápido, o consumo de hidrogênio é modelado por uma equação algébrica (em vez de diferencial). Por sua vez, Danielsson (2014) considera a precipitação de cálcio na medida em que este pode influenciar na pressão parcial de dióxido de carbono. Estas alterações foram igualmente consideradas no presente trabalho.

3.2.1 Balanço de massa para reator de mistura completa (CSTR)

Para a implementação computacional do ADM1, realiza-se um balanço de massa conforme a Eq. (1) para cada um dos elementos envolvidos no processo anaeróbio a fim de determinar sua variação ao longo do tempo:

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} \pm \text{Reação} \quad (1)$$

Para uma dada espécie “i”, a Eq. (1) pode ser matematicamente expressa por:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_{i,\text{in}} - \dot{m}_{i,\text{out}} \pm \dot{M}_{i,\text{reac}} \quad (2)$$

em que m_i é sua massa, $\dot{m}_{i,\text{in}}$ é sua vazão mássica de entrada, $\dot{m}_{i,\text{out}}$ é sua vazão mássica de saída e $\dot{M}_{i,\text{reac}}$ é sua taxa de produção (valor positivo) ou consumo (valor negativo) por reação. Foram adotados termos em inglês para manter a correspondência com o modelo original.

Operando-se o reator com líquido (de modo geral, admitindo escoamento incompressível) cuja densidade (volume específico) se mantém constante ao longo do processo, tem-se para uma dada espécie i de interesse:

$$V_{\text{liq}} \frac{dS_i}{dt} = Q_{\text{in}} S_{i,\text{in}} - Q_{\text{out}} S_{i,\text{out}} + V_{\text{liq}} r_i \quad (3)$$

em que $S_i = S_i(t)$ é a concentração (kg-DQO m^{-3}) em função do tempo t (medido

em h), $S_{i,in}$ e $S_{i,out}$ são as concentrações (kg-DQO m⁻³) na entrada e na saída do reator respectivamente associadas às vazões volumétricas Q_{in} e Q_{out} (m³h⁻¹), V_{liq} é o volume do reator (m³) sem considerar o chamado ‘headspace’, e r_i é a velocidade (taxa) de reação (kg-DQO m⁻³h⁻¹).

Pela hipótese de mistura perfeita dentro do reator, a concentração de saída é, a cada instante ao longo do processo, igual à concentração (instantânea) em qualquer ponto do reator (supostamente homogêneo), $S_{i,out} = S_i(t)$. Lembrando que $Q_{out} = Q_{in}$, a Eq. (3) se torna:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{i,in} - S_i) + r_i \quad (4)$$

que é a equação diferencial ordinária (EDO) para $S_i = S_i(t)$. Para sua solução, devem ser fornecidos valores para $S_{i,in}$, Q_{in} e V_{liq} . Por sua vez, r_i leva em conta a contribuição de todos os processos reativos, sendo modelada como:

$$r_i = \sum_j^N v_{ij} \rho_j \quad (5)$$

Para um dado processo “j” e com base na matriz de Peterson, v_{ij} representa a taxa bioquímica e ρ_j é a velocidade cinética da reação.

Pelo princípio de conservação, uma unidade de massa (em base DQO) da matéria complexa X_c resultará, após o processo de desintegração, em diversos compostos de acordo com:

$$f_{sI,xc}S_I + f_{xI,xc}X_I + f_{ch,xc}X_{ch} + f_{pr,xc}X_{pr} + f_{li,xc}X_{li} = 0,1S_I + 0,25X_I + 0,2X_{ch} + 0,2X_{pr} + 0,25X_{li} \quad (6)$$

Nesta equação, os chamados coeficientes de rendimento f são determinados experimentalmente e sua soma deve resultar em um valor unitário, no caso:

$$f_{sI,xc} + f_{xI,xc} + f_{ch,xc} + f_{pr,xc} + f_{li,xc} = 1 \quad (7)$$

Originalmente, a concentração de nitrogênio é de 0,002 kmol-N/kg-DQO. Contudo, Rosen e Jeppsson (2006) calcularam sua desintegração utilizando os parâmetros apresentados por Batstone et al. (2002) conforme:

$$NI0,1S_I + NI0,25X_I + N_{ch}0,2X_{ch} + N_{aa}0,2X_{pr} + N_{li}0,25X_{li} = 0,0002 + 0,0005 + 0,0014 = 0,0021 \quad (8)$$

Assim, gera-se 0,0021 kmol de nitrogênio a partir de 1 kg-DQO desintegrado, uma vez que carboidratos e lipídios não apresentam nitrogênio. Trata-se de um valor 5% superior ao que foi apresentado por Batstone et al. (2002).

Assim, Rosen e Jeppsson (2006) modificaram alguns valores originais do ADM1 que influenciam os valores de teor de carbono, a saber: $f_{xl,xc} = 0,2$ e $f_{li,xc} = 0,3$, além de $N_I = 0,06/14 \approx 0,00429$ kmol-N/kg-DQO. Devido a tais modificações e visando o correto balanço material, foi necessário estabelecer $N_{xc} = 0,0376/14 \approx 0,00269$ kmol-N/kg-DQO. Além disso, na matriz Peterson foram incluídos os termos estequiométricos ($N_{bac} - N_{xc}$) e ($C_{bac} - C_{xc}$) para acompanhar os excessos de carbono e nitrogênio, sendo estes resultantes do decaimento da biomassa em composto.

Mediante as considerações sugeridas, o novo balanço da desintegração (em kmol-C/kg-DQO) assume a forma:

$$0,03 \times 0,1 S_I + 0,03 \times 0,2 X_I + 0,0313 \times 0,2 X_{ch} + 0,03 \times 0,2 X_{pr} + 0,022 \times 0,3 X_{li} = 0,02786 \quad (9)$$

Sugere-se assim o valor 0,02786 kmol-C/kg-DQO, inferior ao valor no modelo ADM1 original (0,03 kmol-C/kg-DQO). Essa redução do conteúdo de carbono pode auxiliar na produção de dióxido de carbono ao longo do processo.

3.2.2 Processos bioquímicos

O ADM1 inclui a desintegração como primeiro passo de sua modelagem, tornando-a aplicável a diferentes resíduos a serem tratados por via anaeróbia, Eq. (10). Em seguida, são incluídas hidrólises enzimáticas para proteínas, carboidratos e lipídios, Eqs. (11) a (13). Todos esses passos são representados por equações cinéticas de primeira ordem:

$$\rho_1 = k_{dis} \cdot X_c \quad (10)$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} \cdot X_{ch} \quad (11)$$

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} \cdot X_{pr} \quad (12)$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li} \cdot X_{li} \quad (13)$$

Para as velocidades de consumo, crescimento e decaimento, adotou-se o modelo de Monod para relacionar crescimento microbiano com concentrações de substrato necessárias ao crescimento. Limitadas por fatores (adimensionais) de inibição, as Eqs. (14), (15) e (16) descrevem as velocidades de consumo de monossacarídeos, de aminoácidos e de ácidos graxos:

$$\rho_5 = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_5 \quad (14)$$

$$\rho_6 = k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_6 \quad (15)$$

$$\rho_7 = k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_7 \quad (16)$$

Na etapa de acidogênese é considerada a formação dos seguintes ácidos: valerato e butirato (ambos chamados c4), além do propiônico, cujas velocidades são modeladas pelas Equações (18) e (19) respectivamente. Para evitar que ocorresse divisão por zero, Rosen e Jeppsson (2006) adicionaram uma constante de pequeno valor (10^{-6}) nos denominadores das velocidades dos ácidos c4:

$$\rho_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}} \cdot I_8 \quad (17)$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \cdot I_9 \quad (18)$$

$$\rho_{10} = k_{m,pr} \cdot \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_{10} \quad (19)$$

A metanogênese pode ocorrer por duas vias. Na chamada rota acetoclástica há consumo de acetato enquanto que na metanogênese hidrogenotrófica ocorre consumo de hidrogênio, respectivamente modeladas pelas Eqs. (20) e (21):

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_{11} \quad (20)$$

$$\rho_{12} = k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_{12} \quad (21)$$

De forma análoga, foram consideradas as taxas de decaimento (consumo) das substâncias, modeladas por velocidades de 1ª ordem, a saber:

$$\rho_{13} = k_{dec,Xsu} \cdot X_{su} \quad (22)$$

$$\rho_{14} = k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa} \quad (23)$$

$$\rho_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa} \quad (24)$$

$$\rho_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4} \quad (25)$$

$$\rho_{17} = k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro} \quad (26)$$

$$\rho_{18} = k_{dec,Xac} \cdot X_{ac} \quad (27)$$

$$\rho_{19} = k_{dec, Xh2} \cdot X_{h2} \quad (28)$$

3.2.3 Inibição

O ADM1 considera diferentes modelos de inibição. Na etapa acidogênica, a inibição pode ser por concentração de hidrogênio no meio, por pH e ausência de nitrogênio inorgânico. Além destas duas últimas, nas etapas acetogênica e metanogênica, a inibição pode também ocorrer pela competição de consumo de valerato e butirato, excesso de amônia e/ou hidrogênio livre no meio.

Assim, as inibições podem ser agrupadas em modelos de inibição não competitiva, inibição competitiva, inibição por substrato e inibição com base em determinado(s) valor(es) de pH. Este último valor é determinado conforme:

$$pH = -\log_{10}(S_{H+}) \quad (29)$$

Há dois tipos de inibição por pH: (i) inibição ocorre tanto para pH acima de um dado limite superior bem como para pH abaixo de um limite inferior e (ii) inibição ocorre apenas para pH abaixo do limite inferior. Para o tipo (i), pode-se usar a equação apresentada por Batstone et al. (2002):

$$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{-0,5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}} \quad (30)$$

Para aminoácidos, ácido acético e hidrogênio, a inibição é do tipo (ii), ocorrendo apenas abaixo de um pH crítico pH_{UL} . Para pH igual ou acima deste valor crítico, a inibição deixa de existir, matematicamente assumindo valor unitário, como representam as equações a seguir:

$$I_{pH,aa} = \begin{cases} \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \right)^2 \right] & \text{se } pH < pH_{UL,aa} \\ 1 & \text{se } pH > pH_{UL,aa} \end{cases} \quad (31)$$

$$I_{pH,ac} = \begin{cases} \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \right)^2 \right] & \text{se } pH < pH_{UL,ac} \\ 1 & \text{se } pH > pH_{UL,ac} \end{cases} \quad (32)$$

$$I_{pH,h2} = \begin{cases} \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL,h2}}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}} \right)^2 \right] & \text{se } pH < pH_{UL,h2} \\ 1 & \text{se } pH > pH_{UL,h2} \end{cases} \quad (33)$$

A inibição por ausência de nitrogênio inorgânico no meio afeta todas as

fases intracelulares do processo de digestão anaeróbia, pela falta do composto para formação de biomassa. Tal inibição é regida pela seguinte equação:

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + K_{S,IN} / S_{IN}} \quad (34)$$

As inibições por nitrogênio inorgânico (IN), por hidrogênio – produzido a partir de ácidos graxos, valerato e butirato (c4), ácido propiônico (pro) e por amônia livre são não competitivas, sendo regidas pelas equações a seguir:

$$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + S_{h2} / K_{I,h2,fa}} \quad (35)$$

$$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + S_{h2} / K_{I,h2,c4}} \quad (36)$$

$$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + S_{h2} / K_{I,h2,pro}} \quad (37)$$

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + S_{nh3} / K_{I,nh3}} \quad (38)$$

No ADM1, as velocidades de reação nem sempre dependem de um único tipo de inibição. Assim, a inibição resultante é modelada pela multiplicação dos diferentes tipos de inibição, como mostram as equações a seguir:

$$I_{5,6} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \quad (39)$$

$$I_7 = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,fa} \quad (40)$$

$$I_{8,9} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,c4} \quad (41)$$

$$I_{10} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,pro} \quad (42)$$

$$I_{11} = I_{pH,ac} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{nh3} \quad (43)$$

$$I_{12} = I_{pH,h2} \cdot I_{IN,lim} \quad (44)$$

3.2.4 Componentes ‘ácido-base’

Em vez de utilizarem EDOs governantes para cada componente (ácido ou básico), Rosen e Jeppsson (2006) propuseram as EDOs tendo por base o componente total e um dos componentes ácido-base. Além disso, foram adicionadas constantes ‘ácido-base’ a cada um dos compostos, visando trazer estabilidade numérica para o modelo. As equações são modeladas conforme:

$$\rho_{A,4} = k_{A,Bva} [S_{va-} (K_{a,va} + S_{H+}) - K_{a,va} S_{va}] \quad (45)$$

$$\rho_{A,5} = k_{A,Bbu} [S_{bu-} (K_{a,bu} + S_{H+}) - K_{a,bu} S_{bu}] \quad (46)$$

$$\rho_{A,6} = k_{A,Bpro} [S_{pro-} (K_{a,pro} + S_{H+}) - K_{a,pro} S_{pro}] \quad (47)$$

$$\rho_{A,7} = k_{A,Bac} [S_{ac-} (K_{a,ac} + S_{H+}) - K_{a,ac} S_{ac}] \quad (48)$$

$$\rho_{A,10} = k_{A,Bco2} [S_{hco3-} (K_{a,co2} + S_{H+}) - K_{a,co2} S_{IC}] \quad (49)$$

$$\rho_{A,11} = k_{A,BIN} [S_{nh3} (K_{a,IN} + S_{H+}) - K_{a,IN} S_{IN}] \quad (50)$$

3.2.5 Taxa de transferência de gases

Nos processos anaeróbios, três gases são importantes produtos (finais ou intermediários), a saber: hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂). Com auxílio das respectivas pressões parciais, suas correspondentes taxas de transferência (gás-líquido) são modeladas no ADM1 como:

$$\rho_{T,8} = k_L a (S_{h2} - 16 \cdot K_{H,h2} \cdot P_{gas,h2}) \quad (51)$$

$$\rho_{T,9} = k_L a (S_{ch4} - 64 \cdot K_{H,ch4} \cdot P_{gas,ch4}) \quad (52)$$

$$\rho_{T,10} = k_L a (S_{co2} - K_{H,co2} \cdot P_{gas,co2}) \quad (53)$$

3.2.6 Temperatura

A temperatura tem efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas dos compostos encontrados na fase líquida. Por também influenciar a taxa de crescimento e de metabolismo de microrganismos, exerce influência sobre a dinâmica populacional dentro do reator anaeróbio. Rosen e Jeppsson (2006) consideraram os parâmetros $K_{a,IN}$, $K_{a,co2}$, K_w , $K_{H,co2}$, $K_{H,h2}$, $K_{H,ch4}$ e $P_{gas,h2o}$ como dependentes da temperatura, de forma a possibilitar simulações (de operações do reator) a diferentes temperaturas.

3.2.7 Fase líquida

Para modelar a fase líquida, cátions e ânions derivados dos substratos e dos produtos são contabilizados no balanço químico do meio, pois diretamente influenciam o pH. Assim, cátions e ânions influenciam as inibições por pH que, por sua vez, afetam as velocidades de reação. Identificando $S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ e $S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$, este balanço químico no meio aquoso é modelado como:

$$\Theta = S_{cat^+} + S_{nh4^+} - S_{hco3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an^-} \quad (54)$$

Como o equilíbrio químico da equação anterior fornece o valor de pH, pode-se calcular pela concentração de H^+ :

$$S_{H^+} = -\frac{\Theta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Theta^2 + 4K_W} \quad (55)$$

Elaboradas como base nas equações acima, as EDOs governantes para a matéria solúvel são apresentadas a seguir:

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li})\rho_4 - \rho_5 \quad (56)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6 \quad (57)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li}\rho_4 - \rho_7 \quad (58)$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa})f_{va,aa}\rho_6 - \rho_8 \quad (59)$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su})f_{bu,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{bu,aa}\rho_6 - \rho_9 \quad (60)$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su})f_{pro,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{pro,aa}\rho_6 + (1 - Y_{c4})0.54\rho_8 - \rho_{10} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ac}}{dt} = & \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su})f_{ac,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{ac,aa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0.7\rho_7 + \\ & + (1 - Y_{c4})0.31\rho_8 + (1 - Y_{c4})0.8\rho_9 + (1 - Y_{pro})0.57\rho_{10} - \rho_{11} \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{h2}}{dt} = & \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{h2,in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su})f_{h2,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h2,aa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0.3\rho_7 + \\ & + (1 - Y_{c4})0.15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0.2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0.43\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\frac{dS_{ch4}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac})\rho_{11} + (1 - Y_{h2})\rho_{12} - \rho_{T,9} \quad (64)$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{j=1}^{19} \left(\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \rho_j \right) - \rho_{T,10} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = & \frac{Q_{in}}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su} N_{bac\rho_5} + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}) \rho_6 - Y_{fa} N_{bac} \rho_7 - \\ & - Y_{c4} N_{bac} \rho_8 - Y_{c4} N_{bac} \rho_9 - Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} - Y_{ac} N_{bac} \rho_{11} - Y_{h2} N_{bac} \rho_{12} + \\ & + (N_{bac} - N_{xc}) \sum_{i=13}^{19} \rho_i + (N_{xc} - f_{xl,xc} N_1 - f_{pr,xc} N_{aa}) \rho_1 \end{aligned} \quad (66)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + f_{sl,xc} \rho_1 \quad (67)$$

A Eq.(65) considera o balanço de carbono inorgânico avaliado conforme:

$$\sum_{j=1}^{19} \left(\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \rho_i \right) = \sum_{k=1}^{12} s_k \rho_k + s_{13} (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}) \quad (68)$$

em que os termos necessários ao somatório são:

$$s_1 = -C_{xc} + f_{sl,xc} C_{sl} + f_{ch,xc} C_{ch} + f_{pr,xc} C_{pr} + f_{li,xc} C_{li} + f_{xl,xc} C_{xl} \quad (69)$$

$$s_2 = -C_{ch} + C_{su} \quad (70)$$

$$s_3 = -C_{pr} + C_{aa} \quad (71)$$

$$s_4 = -C_{li} + (1 - f_{fa,li}) C_{su} + f_{fa,li} C_{fa} \quad (72)$$

$$s_5 = -C_{su} + (1 - Y_{su}) (f_{bu,su} C_{bu} + f_{pro,su} C_{pro} + f_{ac,su} C_{ac}) + Y_{su} C_{bac} \quad (73)$$

$$s_6 = -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) (f_{va,aa} C_{va} + f_{bu,aa} C_{bu} + f_{pro,aa} C_{pro} + f_{ac,aa} C_{ac}) + Y_{aa} C_{bac} \quad (74)$$

$$s_7 = -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) 0.7 C_{ac} + Y_{fa} C_{bac} \quad (75)$$

$$s_8 = -C_{va} + (1 - Y_{c4}) 0.54 C_{pro} + (1 - Y_{c4}) 0.31 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \quad (76)$$

$$s_9 = -C_{bu} + (1 - Y_{c4}) 0.8 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \quad (77)$$

$$s_{10} = -C_{pro} + (1 - Y_{pro}) 0.57 C_{ac} + Y_{pro} C_{bac} \quad (78)$$

$$s_{11} = -C_{ac} + (1 - Y_{ac}) C_{ch4} + Y_{ac} C_{bac} \quad (79)$$

$$s_{12} = (1 - Y_{h2}) C_{ch4} + Y_{h2} C_{bac} \quad (80)$$

$$s_{13} = -C_{bac} + C_{xc} \quad (81)$$

De forma análoga, são implementados os balanços de massa referentes à matéria orgânica particulada, cujas EDOs governantes são as seguintes:

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}} (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i \quad (82)$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}} (X_{ch,in} - X_{ch}) - f_{ch,xc} \rho_1 - \rho_2 \quad (83)$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{pr,in} - X_{pr}) - f_{pr,xc} \rho_1 - \rho_3 \quad (84)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{li,in} - X_{li}) - f_{li,xc} \rho_1 - \rho_4 \quad (85)$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13} \quad (86)$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14} \quad (87)$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15} \quad (88)$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} \rho_8 + Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16} \quad (89)$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17} \quad (90)$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac} \rho_{11} - \rho_{18} \quad (91)$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2} \rho_{12} - \rho_{19} \quad (92)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(X_{I,in} - X_I) + f_{xI,xc} \rho_1 \quad (93)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{cod}}{dt} = & \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{cod,in} - S_{cod}) + \frac{dS_{su}}{dt} + \frac{dS_{aa}}{dt} + \frac{dS_{fa}}{dt} + \frac{dS_{va}}{dt} + \frac{dS_{bu}}{dt} + \frac{dS_{pro}}{dt} + \frac{dS_{ac}}{dt} \\ & + \frac{dX_{su}}{dt} + \frac{dX_{aa}}{dt} + \frac{dX_{fa}}{dt} + \frac{dX_{c4}}{dt} + \frac{dX_{pro}}{dt} \end{aligned} \quad (94)$$

A seguir, são apresentadas as EDOs governantes de cátions e ânions:

$$\frac{dS_{cat^+}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{cat^+,in} - S_{cat^+}) \quad (95)$$

$$\frac{dS_{an^-}}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_{liq}}(S_{an^-,in} - S_{an^-}) \quad (96)$$

enquanto que as EDOs de equilíbrio ácido-base são escritas conforme:

$$\frac{dS_{va^-}}{dt} = -\rho_{A,4} \quad (97)$$

$$\frac{dS_{bu^-}}{dt} = -\rho_{A,5} \quad (98)$$

$$\frac{dS_{pro^-}}{dt} = -\rho_{A,6} \quad (99)$$

$$\frac{dS_{ac^-}}{dt} = -\rho_{A,7} \quad (100)$$

$$\frac{dS_{hco3^-}}{dt} = -\rho_{A,10} \quad (101)$$

$$\frac{dS_{nh3}}{dt} = -\rho_{A,11} \quad (102)$$

3.2.8 Fase gasosa

A fase gasosa apresenta equações semelhantes às da fase líquida, porém apenas com variáveis dinâmicas. Os gases considerados no modelo são H₂, CO₂ e CH₄, cujas EDOs governantes são as seguintes:

$$\frac{dS_{gas,h2}}{dt} = -\frac{S_{gas,h2} Q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,8} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (103)$$

$$\frac{dS_{gas,ch4}}{dt} = -\frac{S_{gas,ch4} Q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,9} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (104)$$

$$\frac{dS_{gas,co2}}{dt} = -\frac{S_{gas,co2} Q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,10} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (105)$$

Tais equações requerem as seguintes equações constitutivas (algébricas) para as pressões parciais:

$$P_{gas,h2} = S_{gas,h2} \frac{RT_{op}}{16} \quad , \quad P_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} \frac{RT_{op}}{64} \quad , \quad P_{gas,co2} = S_{gas,co2} RT_{op} \quad (106)$$

assim como para a vazão volumétrica de gás:

$$Q_{gas} = \frac{RT_{op}}{P_{atm} - P_{gas,h2o}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,8}}{16} + \frac{\rho_{T,9}}{64} + \rho_{T,10} \right) \quad (107)$$

Rosen e Jeppsson (2006) utilizaram uma equação diferente da original para avaliar a vazão de gás Q_{gas} , a qual assume uma pressão maior na fase gasosa e na parte superior do reator. A meta foi evitar problemas numéricos reportados referentes ao uso da Eq. (107).

$$Q_{gas} = k(P_{gas} - P_{atm}) \quad , \quad \text{com} \quad P_{gas} = P_{gas,h2} + P_{gas,ch4} + P_{gas,co2} + P_{gas,h2o} \quad (108)$$

Para obter a vazão na pressão atmosférica, aplica-se a correção a seguir:

$$Q_{\text{gas}} = k_p (P_{\text{gas}} - P_{\text{atm}}) \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{atm}}} \quad (109)$$

4 Materiais e Métodos

O presente estudo usou o modelo de digestão anaeróbia apresentado por Danielsson (2014) no trabalho “*Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas*”, que propôs um modelo matemático para a codigestão anaeróbia entre esterco equino juntamente com lodo do tratamento de águas residuárias. Para tanto, o presente trabalho estudou variações da concentração de saída de metano e DQO ao variar os parâmetros de rendimento do produto no substrato. Por sua vez, Danielsson (2014) se baseou no ADM1 original desenvolvido por Batstone et al. (2002) para um reator de mistura completa.

A primeira fase do desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo estudar o modelo ADM1 e suas aplicações, verificando as relações entre suas variáveis e a implicação dos valores de constantes introduzidas no modelo para um reator anaeróbio. Treinamento inicial em simulação numérica foi realizado em Fortran e depois em EMSO (“*Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*”), sendo este o ambiente escolhido para desenvolver o projeto.

O ADM1 apresenta alguns desafios ao ser simulado numericamente. A variabilidade das cinéticas químicas (com coeficientes variando de segundos a meses) faz com que parte do sistema reaja rapidamente enquanto outra evolui de modo mais lento. Assim, o ambiente utilizado para a respectiva modelagem computacional deve ser capaz de lidar com tal dificuldade numérica.

Após estudo e familiarização tanto com o modelo ADM1 como também com programação EMSO, iniciou-se a implementação computacional deste modelo no referido ambiente. O fluxograma da Figura 3 apresenta as etapas da programação para a solução numérica via EMSO das equações governantes, diferenciais ordinárias (EDOs) e constitutivas, do ADM1 adaptado. Conforme evidenciam as EDOs que compõem o modelo (dito dinâmico), o ADM1 é um problema de valor inicial (PVI) e a Figura 3 mostra a sequência necessária de entrada, processamento e saída de dados para a solução numérica do PVI.

O primeiro passo é caracterizar o efluente, através da determinação dos parâmetros e das condições operacionais do reator. Em seguida, são lidas as condições iniciais para os valores de alimentação para cada espécie solúvel, particulada e estimativa inicial para soluções das variáveis do estado dinâmico.

As EDOs que compõem o modelo ADM1 foram então agrupadas em uma função computacional (“*function*”) disponível no ambiente EMSO, a saber: “EQUATIONS”. Equações, parâmetros e variáveis devem ser programadas de forma que o modelo computacional não apresente graus de liberdade.

Figura 3. Programação do modelo ADM1 adaptado em ambiente EMSO.

Fonte: Adaptado de FORTUNATO (2018).

É então executado o pacote de ferramentas computacionais para solução numérica do conjunto de EDOs (e equações constitutivas). O processo iterativo é repetido para simular a operação do reator desde o instante inicial ($t_{\text{inicial}} = 0$) até atingir (ou ultrapassar, conforme o tamanho do “passo no tempo” Δt) o instante final pré-estipulado ($t \geq t_{\text{final}}$). Em cada iteração, soma-se um intervalo Δt ao tempo t de simulação e o procedimento se repete por um número inteiro n de iterações imediatamente superior a $(t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}})/\Delta t$.

Foi numericamente simulado um reator do tipo CSTR, modelado com base nos balanços de massa adaptados por Danielsson (2014) e apresentados no Capítulo 3. Assim, foram usados parâmetros extraídos tanto dos trabalhos de Danielsson (2014) como de Rosen e Jeppsson (2006), que se encontram na sequência de tabelas apresentadas a seguir.

Tabela 3. Parâmetros de cinética biológica: velocidade de crescimento máximo.

Símbolo	Microrganismo responsável	Valor adotado [dia⁻¹]
$K_{m,su}$	Biomassa consumidora de açúcar	30
$K_{m,aa}$	Biomassa consumidora de aminoácidos	50
$K_{m,fa}$	Biomassa consumidora de lipídios	6
$k_{m,c4}$	Biomassa consumidora de valerato e butirato	20
$k_{m,pro}$	Biomassa consumidora de propionato	13
$k_{m,ac}$	Biomassa consumidora de acetato	8
$k_{m,h2}$	Biomassa consumidora de gás hidrogênio	35

Tabela 4. Parâmetros de cinética biológica: Coeficientes de rendimento.

Símbolo	Microrganismo responsável	Valor adotado [adimensional]
Y_{su}	Biomassa consumidora de açúcar	0,10
Y_{aa}	Biomassa consumidora de aminoácidos	0,08
Y_{fa}	Biomassa consumidora de lipídios	0,06
Y_{c4}	Biomassa consumidora de valerato e butirato	0,06
Y_{pro}	Biomassa consumidora de propionato	0,04
Y_{ac}	Biomassa consumidora de acetato	0,05
Y_{h2}	Biomassa consumidora de gás hidrogênio	0,06

Tabela 5. Parâmetros de cinética biológica: coeficientes de meia saturação de Monod.

Símbolo	Microrganismo responsável	Valor adotado [kg-DQO m⁻³]
$K_{S,su}$	Biomassa consumidora de açúcar	0,5
$K_{S,aa}$	Biomassa consumidora de aminoácidos	0,3
$K_{S,fa}$	Biomassa consumidora de lipídios	0,3
$K_{S,c4}$	Biomassa consumidora de valerato e butirato	0,2
$K_{S,pro}$	Biomassa consumidora de propionato	0,1
$K_{S,ac}$	Biomassa consumidora de acetato	0,15
$K_{S,h2}$	Biomassa consumidora de gás hidrogênio	$7,00 \times 10^{-6}$
$K_{S,IN}$	Biomassa consumidora de inertes	$1,00 \times 10^{-4}$

Tabela 6. Parâmetros de cinética biológica: taxas de decaimento.

Símbolo	Velocidade de decaimento celular	Valor adotado [dia⁻¹]
$k_{dec,Xsu}$	Biomassa consumidora de açúcar	0,02
$k_{dec,Xaa}$	Biomassa consumidora de aminoácidos	0,02
$k_{dec,Xfa}$	Biomassa consumidora de lipídios	0,02
$k_{dec,Xc4}$	Biomassa consumidora de valerato e butirato	0,02
$k_{dec,Xpro}$	Biomassa consumidora de propionato	0,02
$k_{dec,Xac}$	Biomassa consumidora de acetato	0,02
$k_{dec,Xh2}$	Biomassa consumidora de gás hidrogênio	0,02

Tabela 7. Parâmetros adimensionais para inibição por pH (continua).

Símbolo	Limites de pH definidos para a inibição	Valor adotado [adimensional]
$pH_{UL,AC}$	Consumo de acetato: limite superior de pH	7,0
$pH_{LL,AC}$	Consumo de acetato: limite inferior de pH	6,0
$pH_{UL,H2}$	Consumo de hidrogênio: limite superior de pH	6,0
$pH_{LL,H2}$	Consumo de hidrogênio: limite inferior de pH	5,0
$pH_{UL,AA}$	Consumo de aminoácidos: limite superior de pH	5,5
$pH_{LL,AA}$	Consumo de aminoácidos: limite inferior de pH	4,0

Tabela 8. Parâmetros adimensionais para inibição por H_2 .

Símbolo	Taxa de decaimento	Valor adotado [kg-DQO m⁻³]
$K_{I,h2,c4}$	Bactérias que consomem valerato e butirato	$1,00 \times 10^{-5}$
$K_{I,h2,pro}$	Bactérias que consomem propionato	$3,50 \times 10^{-6}$
$K_{I,h2,fa}$	Bactérias que consomem ácidos graxos	$5,00 \times 10^{-6}$

Tabela 9. Parâmetros da quantidade de nitrogênio nas variáveis de estado.

Símbolo	Quantidade de nitrogênio nos componentes	Valor adotado [kg-DQO m⁻³]
N_{xc}	No material particulado	0,002685714
N_{bac}	Nos grupos de bactérias	0,005714286
N_{aa}	Nos aminoácidos e proteínas	0,007

Tabela 10. Parâmetros estequiométricos: fatores adimensionais em reações.

Símbolo	Fatores adimensionais em reações	Valor adotado [adimensional]
$f_{h2,su}$	Formação de gás H ₂ a partir de monossacarídeos	0,19
$f_{bu,su}$	Formação de butirato a partir de monossacarídeos	0,13
$f_{pro,su}$	Formação de propionato a partir de monossacarídeos	0,27
$f_{ac,su}$	Formação de acetato a partir de monossacarídeos	0,41
$f_{h2,aa}$	Formação de H ₂ a partir de aminoácidos	0,06
$f_{va,aa}$	Formação de valerato a partir de aminoácidos	0,23
$f_{bu,aa}$	Formação de butirato a partir de aminoácidos	0,26
$f_{pro,aa}$	Formação de propionato a partir de aminoácidos	0,05
$f_{ac,aa}$	Formação de acetato a partir de aminoácidos	0,40
$f_{ac,aa}$	Formação de ácidos graxos a partir de lipídios	0,95

Tabela 11. Parâmetros estequiométricos: fatores adimensionais em reações.

Parâmetros estequiométricos		Valor adotado [adimensional]
$F_{sl,xc}$	Taxa de formação de solúveis inertes obtidos do consumo de compostos Xc	0,1
$F_{xl,xc}$	Taxa de formação de particulados inertes obtidos do consumo de compostos Xc	0,2
$F_{ch,xc}$	Taxa de formação de carboidratos obtidos do consumo de compostos Xc	0,2
$F_{pr,xc}$	Taxa de formação de proteínas obtidas do consumo de compostos Xc	0,2
$F_{li,xc}$	Taxa de formação de lipídios obtidos do consumo de compostos Xc	0,3

Tabela 12. Constante de Henry para os gases.

Símbolo	Constante de Henry para os gases	Valor adotado [M bar⁻¹]
K_{H,CH_4}	Constante de Henry: gás metano	0,001161903
K_{H,CO_2}	Constante de Henry: gás carbônico	0,027146693
K_{H,H_2}	Constante de Henry: gás hidrogênio	0,000738465

Tabela 13. Coeficientes de equilíbrios químicos ácido-base.

Símbolo	Coeficiente de equilíbrio ácido-base	Valor adotado [kmol m⁻³]
$K_{a,ac}$	HAc / Ac ⁻	1,74×10 ⁻⁵
$K_{a,bu}$	HBu / Bu ⁻	1,51×10 ⁻⁵
K_{a,CO_2}	CO ₂ / HCO ₃ ⁻	4,94×10 ⁻⁷
K_w	H ₂ O / OH ⁻ e H ⁺	2,07877×10 ⁻¹⁴
$K_{a,pro}$	HPro / Pro ⁻	1,32×10 ⁻⁵
$K_{a,va}$	HVa / Va ⁻	1,38×10 ⁻⁵
$K_{a,IN}$	HIN / IN ⁻	1,11×10 ⁻⁹
$K_{A,Bva}$	Parâmetro para valerato	1,0×10 ¹⁰
$K_{A,Bvu}$	Parâmetro para butirato	1,0×10 ¹⁰
$K_{A,Bpro}$	Parâmetro para propionato	1,0×10 ¹⁰
$K_{A,Bac}$	Parâmetro para acetato	1,0×10 ¹⁰
K_{A,Bco_2}	Parâmetro para carbono inorgânico	1,0×10 ¹⁰
$K_{A,BIN}$	Parâmetro para nitrogênio inorgânico	1,0×10 ¹⁰

Tabela 14. Parâmetros de operação do reator.

Símbolo	Parâmetros de operação do reator [unidades]	Valor adotado
Q_{in}	Vazão volumétrica de efluente [$m^3 dia^{-1}$]	170
V_{liq}	Volume de líquido no reator [m^3]	3400
V_{gas}	Volume ocupado pelos gases [m^3]	300
K_{La}	Coeficiente de transferência de massa geral [dia^{-1}]	200
T	Temperatura do reator [K]	308,15
T_{base}	Temperatura [K]	298,15
P_{gas}	Pressão total no volume ocupado pelos gases [bar]	1,013
R	Constante universal - lei dos gases ideais [bar $M^{-1} K^{-1}$]	0,083145
K_p	Coeficiente de resistência p/ gases [$m^3 dia^{-1} bar^{-1}$]	$5,00 \times 10^4$

Tabela 15. Parâmetros: quantidades de carbono nas variáveis de estado.

Símbolo	Quantidade de carbono nos componentes	Valor adotado [kmol kg-DQO⁻¹]
C_{xc}	No material particulado	0,02786
C_{su}	Em monossacarídeos	0,0313
C_{bu}	Em butirato	0,025
C_{pr}	Em propionato	0,0268
C_{ac}	Em acetato	0,0313
C_{bac}	Nos grupos de bactérias	0,0313
C_{va}	Em valerato	0,024
C_{aa}	Em aminoácidos	0,03
C_{ch4}	No metano	0,0156

Tabela 16. Taxas de processos bioquímicos extracelulares (desintegração e hidrólise).

Símbolo	Constante de desintegração e hidrólise	Valor adotado [dia⁻¹]
K_{dis}	Taxa de desintegração p/ quebrar de compostos complexos	0,5
$K_{hyd,ch}$	Taxa de hidrólise de carboidratos p/ formar monossacarídeos	10
$K_{hyd,ch}$	Taxa de hidrólise de lipídios para formar ácidos graxos	10
$K_{hyd,pr}$	Taxa de hidrólise de proteínas para formar aminoácidos	10

A fim de verificar o correto funcionamento, programou-se o modelo ADM1 adaptado em ambiente EMSO com os parâmetros, variáveis, condições iniciais e equações adotadas por Danielsson (2014) em simulações usando MATLAB-SIMULINK, mediante comparações dos correspondentes resultados numéricos. Também foram comparados com resultados obtidos por Fortunato (2018), que programou o modelo ADM1 em linguagem Python.

Como foco do presente trabalho, foram realizadas análises de sensibilidade dos fatores adimensionais em reações de rendimento (catabolismo do produto no substrato), para os parâmetros livres apresentados na Tabela 11. Foram feitas variações respeitando-se a condição de que o somatório destes fatores seja sempre unitário. Neste sentido, foram observadas eventuais influências sobre os valores numericamente simulados para DQO e metano, ambos na saída do reator, de forma a identificar quais fatores (ou combinações desses) apresentam maior sensibilidade no modelo ADM1 adaptado.

Inicialmente foi atribuído um valor elevado para um dos fatores e valores próximos de zero para os demais. Em seguida, estes valores menores foram gradualmente aumentados até que o conjunto de fatores apresentasse valores finais relativamente próximos entre si. Tal procedimento foi repetido atribuindo-se valor inicial elevado para um fator distinto por vez. A Tabela 17 apresenta um exemplo dos conjuntos de valores iniciais em cada (sequência de) análise de sensibilidade. Tais valores foram alternados de modo que cada fator tivesse o maior valor.

Tabela 17. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: um único fator inicialmente elevado.

Valores inicialmente para:	$F_{sl,xc}$	$F_{xl,xc}$	$F_{ch,xc}$	$F_{pr,xc}$	$F_{li,xc}$
Análise de sensibilidade 1	0,96	0,01	0,01	0,01	0,01
Análise de sensibilidade 2	0,80	0,05	0,05	0,05	0,05
Análise de sensibilidade 3	0,50	0,125	0,125	0,125	0,125
Análise de sensibilidade 4	0,30	0,175	0,175	0,175	0,175
Análise de sensibilidade 5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

O processo anterior foi repetido de forma semelhante, mas iniciando com dois fatores elevados e demais fatores próximos de zero, realizando variações até todos assumirem valores próximos entre si. Novas análises partiram de três fatores com valores inicialmente elevados. Exemplos de combinações iniciais de valores são apresentados respectivamente na Tabela 18 e Tabela 19.

Tabela 18. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: dois fatores inicialmente elevados.

Valores inicialmente para:	$F_{sl,xc}$	$F_{xl,xc}$	$F_{ch,xc}$	$F_{pr,xc}$	$F_{li,xc}$
Análise de sensibilidade 1	0,485	0,485	0,01	0,01	0,01
Análise de sensibilidade 2	0,41	0,41	0,06	0,06	0,06
Análise de sensibilidade 3	0,35	0,35	0,1	0,1	0,1
Análise de sensibilidade 4	0,27	0,27	0,153	0,153	0,153
Análise de sensibilidade 5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabela 19. Valores atribuídos aos fatores na análise de sensibilidade: três fatores inicialmente elevados.

Valores inicialmente para:	$F_{sl,xc}$	$F_{xl,xc}$	$F_{ch,xc}$	$F_{pr,xc}$	$F_{li,xc}$
Análise de sensibilidade 1	0,326	0,327	0,327	0,01	0,01
Análise de sensibilidade 2	0,285	0,285	0,285	0,0725	0,0725
Análise de sensibilidade 3	0,23	0,23	0,23	0,155	0,155
Análise de sensibilidade 4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

5 Resultados e discussão

5.1 Simulação inicial do modelo ADM1 adaptado e validação

Inserido e validado em ambiente EMSO, o modelo ADM1 adaptado em (DANIELSSON, 2014) foi usado para simular numericamente a operação do reator para codigestão de esterco com lodo de águas residuárias. Os mesmos valores no estudo supracitado foram adotados para variáveis na alimentação e para estimativas iniciais. Tais valores estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores adotados para as concentrações das diferentes espécies na alimentação e estimativas iniciais dos parâmetros (DANIELSSON, 2014).

Espécie química	Unidade	Valor na alimentação	Estimativa inicial
S _{SU}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,009
S _{VA}	kg-DQO.m ⁻³	0,001	0,0009
S _{BU}	kg-DQO.m ⁻³	0,001	0,0009
S _{PRO}	kg-DQO.m ⁻³	0,001	0,0009
S _{AC}	kg-DQO.m ⁻³	0,001	0,00009
S _{H2}	kg-DQO.m ⁻³	1,00× 10 ⁻⁸	0,000023594
S _{CH4}	kg-DQO.m ⁻³	1,00× 10 ⁻⁵	0,023594
S _{IC}	kg-DQO.m ⁻³	0,04	0,0390
S _{IN}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,1302
X _{SU}	kg-DQO.m ⁻³	0	0,4202
X _{C4}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,4319
X _{PR}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,1373
X _{AC}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,7606
X _{H2}	kg-DQO.m ⁻³	0,01	0,3170
S _{CAT}	kg-DQO.m ⁻³	0,04	0,0400
S _{AN}	kg-DQO.m ⁻³	0,02	0,0200
S _{VAM}	kg-DQO.m ⁻³	X	0,0116
S _{BUM}	kg-DQO.m ⁻³	X	0,0132
S _{PROM}	kg-DQO.m ⁻³	X	0,0157
S _{ACM}	kg-DQO.m ⁻³	X	0,1972
S _{HCO3M}	kmol-C.m ⁻³	X	0,1428
S _{NH3}	kmol-N.m ⁻³	X	0,0041
S _{GAS,H2}	kg-DQO.m ⁻³	X	0,1023
S _{GAS,CH4}	kg-DQO.m ⁻³	X	16213,0
S _{GAS,CO2}	kmol-C.m ⁻³	X	0,0141
S _I	kg-DQO.m ⁻³	0,02	0,0090
X _I	kg-DQO.m ⁻³	25,0	256174,0

Para verificar a funcionalidade do simulador em ambiente EMSO, o reator foi simulado para um período de operação contínua de 50 dias, que é o mesmo usado por DANIELSSON (2014). Em termos computacionais, foram realizadas 800.000 interações conforme avaliado em (FORTUNATO, 2018).

As espécies solúveis açúcares, aminoácidos, lipídios, butirato e valerato, propionato, acetato, hidrogênio, metano e carbono inorgânico apresentaram perfis de concentração semelhantes aos resultados obtidos em (DANIELSSON, 2014). Tais resultados são apresentados na sequência de perfis apresentados na Figura 4 à Figura 13, junto com as curvas apresentadas em (DANIELSSON, 2014), para fins de comparação entre os resultados.

As espécies provenientes da hidrólise do esterco (açúcares, aminoácidos, lipídios) estabilizaram seus valores de concentração em período mais curto que o período obtido em (DANIELSSON, 2014), sendo que apenas a concentração final para os lipídios resultou em um valor inferior.

Consequentemente, a maioria das substâncias consumidoras de açúcar, aminoácido e lipídios também apresentaram estabilização em períodos mais curtos. Apenas as concentrações de metano e de carbono inorgânico se estabilizaram em períodos próximos àqueles apresentados em (DANIELSSON, 2014).

Figura 4. Perfis de concentração para espécie solúvel: açúcar.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 5. Perfis de concentração para espécie solúvel: aminoácidos.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 6. Perfis de concentração para espécie solúvel: lipídios.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 7. Perfis de concentração para espécie solúvel: valerato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 8. Perfis de concentração para espécie solúvel: butirato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 9. Perfis de concentração para espécie solúvel: propionato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 10. Perfis de concentração para espécie solúvel: acetato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 11. Perfis de concentração para espécie solúvel: hidrogênio.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 12. Perfis de concentração para espécie solúvel: metano.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 13. Perfis de concentração para espécie solúvel: carbono inorgânico.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

A Figura 14 apresenta o perfil de concentração para o nitrogênio inorgânico solúvel que exibiu similaridade em tempo de estabilização e concentração final com resultados em (DANIELSSON, 2014).

Figura 14. Perfis de concentração para espécie: nitrogênio inorgânico solúvel.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Perfis de concentração simulados para biomassas de açúcar, aminoácidos e lipídios são vistos na sequência da Figura 15 à Figura 17. Biomassa de açúcar apresentou valores ligeiramente maiores que os valores simulados em (DANIELSSON, 2014).

Figura 15. Perfis de concentração para espécie: biomassa de açúcares.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 16. Perfis de concentração para espécie: biomassa de aminoácidos.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 17. Perfis de concentração para espécie: biomassa de lipídios.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Perfis simulados para biomassas consumidoras são mostrados na Figura 18 à Figura 21. Para valerato e butirato, além da estabilização mais rápida, não há elevação da concentração. Para hidrogênio, no 1º dia há pequena variação enquanto que em (DANIELSSON, 2014) o perfil é constante desde o início.

Figura 18. Perfis de concentração para espécie: biomassa de butirato/valerato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 19. Perfis de concentração para espécie: biomassa de propionato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 20. Perfis de concentração para espécie: biomassa de acetato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 21. Perfis de concentração para espécie: biomassa de hidrogênio.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Perfis de concentração para ácidos valérico, butírico, propiônico e acético são apresentados na sequência da Figura 22 à Figura 25.

Figura 22. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido valérico.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 23. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido butírico.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 24. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido propiônico.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Em comparação com (DANIELSSON, 2014), o ácido valérico apresentou concentração de saída pouco menor. Dentre os ácidos simulados, o acético foi o único a apresentar período de estabilização próximo ao de (DANIELSSON, 2014), visto que os demais estabilizaram alguns dias antes.

Figura 25. Perfis de concentração para espécie solúvel: ácido acético.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

A Figura 26 e a Figura 27 apresentam os perfis de concentração para bicarbonato e amônia, respectivamente. Ambos resultaram em concentrações finais e períodos de estabilização similares aos de (DANIELSSON, 2014).

Figura 26. Perfis de concentração para espécie solúvel: bicarbonato.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 27. Perfis de concentração para espécie solúvel: amônia.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam os perfis de concentração para os particulados inerte e solúvel. Nos dias iniciais, o primeiro exibiu uma pequena redução, diferentemente de (DANIELSSON, 2014) em que tal perfil se mostrou constante em todo o período.

Figura 28. Perfis de concentração para espécie: inerte particulado.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 29. Perfis de concentração para espécie: inerte solúvel.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Os perfis de concentração para os gases metano, carbônico e hidrogênio são mostrados na sequência da Figura 30 à Figura 32. Todos apresentaram valores de concentração final semelhantes aos de (DANIELSSON, 2014), mas com períodos de estabilização menores.

Figura 30. Perfis de concentração para espécie: gás metano.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 31. Perfis de concentração para espécie: gás carbônico.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Figura 32. Perfis de concentração para espécie: gás hidrogênio.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

A Figura 33 apresenta a variação do pH ao longo do período de operação simulado. A curva se mostrou muito similar à curva de (DANIELSSON, 2014), porém sem apresentar um pico acentuado de pH: no presente estudo, o valor máximo atingiu $\text{pH} = 9,5$ enquanto que em (DANIELSSON, 2014) tal valor chegou a $\text{pH} = 13$.

Figura 33. Curvas para pH.

Fonte: própria autoria.

Fonte: DANIELSSON (2014).

Mediante a similaridade entre os perfis de concentração simulados com aqueles em (DANIELSSON, 2014), foi simulado o perfil de concentração para DQO, que pode ser visto na Figura 34.

Figura 34. Perfil de concentração simulado para espécie: DQO.

Fonte: própria autoria.

Reduzir as variações nos perfis de concentração (instabilidades) bem como suavizar o tempo para estabilizar concentrações mostraram-se desafios para a modelagem computacional do reator, principalmente na simulação de períodos mais longos de operação (por exemplo: 50 dias). De acordo com Fortunato (2018), aumentar o número de interações (pela diminuição do passo de tempo) tende a ajudar a manter a estabilidade numérica.

5.2 Análise de sensibilidade: parâmetros de rendimento do produto

A análise de sensibilidade foi realizada para parâmetros de rendimento do produto no substrato, considerando catabolismo apenas, a saber: $f_{SI,XC}$, $f_{XI,XC}$, $f_{CH,XC}$, $f_{PR,XC}$ e $f_{LI,XC}$. Para tanto, foram observadas as concentrações simuladas para DQO e para gás metano na saída do reator para variações extremas de tais parâmetros, respeitando-se a condição de seu somatório ser unitário.

5.2.1 Influência sobre concentração de DQO na saída do reator

Permitindo um único dos 5 parâmetros supracitados a assumir um valor arbitrariamente alto, o aumento de $f_{SI,XC}$ e $f_{XI,XC}$ (formação de solúveis inertes e particulados inertes, respectivamente) provocou a redução na concentração de DQO na saída. Valores maiores de $f_{CH,XC}$, $f_{PR,XC}$ e $f_{LI,XC}$ (parâmetros de formação de carboidratos, proteínas e lipídios, respectivamente) levaram a um aumento no valor desta concentração, embora o último com percentual menor. A influência de valores elevados destes parâmetros sobre a concentração de DQO simulada junto à saída do reator é caracterizada na Tabela 21.

Tabela 21. Influência de um único parâmetro de rendimento com valor alto sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO (kg-DQO.m ⁻³)
0,96	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02345
0,01	0,96	0,01	0,01	0,01	0,02345
0,01	0,01	0,96	0,01	0,01	0,02817
0,01	0,01	0,01	0,96	0,01	0,02813
0,01	0,01	0,01	0,01	0,96	0,02764

A redução do fator arbitrariamente maior em favor do aumento dos demais ocasionou valores intermediários de concentração de DQO na saída do reator mais próximos de $0,02649 \text{ kg-DQO}\cdot\text{m}^{-3}$, obtida com parâmetros adotados em (DANIELSSON, 2014). Tomando tal concentração de DQO como referência, os resultados na Tabela 21 indicam um aumento máximo de 6,34% e uma redução mínima de 11,47%.

A elevação dos parâmetros inorgânicos $f_{SI,XC}$ e $f_{XI,XC}$ proporcionou valores idênticos ou menores quando comparados com valores orgânicos. Isto mostra que, quando totalmente na forma orgânica, a DQO não aparece na saída do reator (enquanto que DQO na forma inorgânica torna-se presente na saída).

Em seguida, foram permitidos 2 parâmetros com valores arbitrariamente elevados. Para a concentração de DQO na saída do reator, valores extremos foram simulados para ambos os parâmetros livres em máximos de 0,485 (cada) e mantendo-se os demais iguais a 0,010, como descreve a Tabela 22.

Valores intermediários para a concentração de DQO foram simulados à medida que os parâmetros variáveis foram (re)equilibrados. As variações nesta concentração se mostraram muito próximas daquelas encontradas variando-se apenas um parâmetro por vez, sendo o maior aumento de 6,15% e a maior diminuição de 11,47%.

Tabela 22. Influência de pares de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO ($\text{kg-DQO}\cdot\text{m}^{-3}$)
0,485	0,485	0,010	0,010	0,010	0,02345
0,010	0,010	0,485	0,485	0,010	0,02812
0,485	0,010	0,010	0,010	0,485	0,02546
0,010	0,010	0,010	0,485	0,485	0,02790
0,010	0,010	0,485	0,010	0,485	0,02789
0,485	0,010	0,485	0,010	0,010	0,02569
0,485	0,010	0,010	0,485	0,010	0,02568
0,010	0,485	0,485	0,010	0,010	0,02574
0,010	0,485	0,010	0,485	0,010	0,02569

Pela Tabela 22, vê-se que a maior concentração de DQO foi simulada para altos fatores de formação de carboidrato e de proteína, enquanto que a menor concentração de DQO foi simulada com altos valores para inertes solúveis e particulados. Junto com parâmetros elevados para proteína ou para carboidrato, simulações com altos parâmetros para inertes particulados ou inertes solúveis resultaram em valores intermediários de DQO próximos aos de (DANIELSSON, 2014). Além disso, observa-se que o parâmetro de lipídios, quando elevado junto com os fatores $f_{CH,XC}$ ou $f_{PR,XC}$, acarretou em um pequeno aumento no valor da concentração de saída.

Na análise de sensibilidade permitindo 3 fatores arbitrariamente altos, não houve grandes variações da concentração de DQO com relação aos valores obtidos nas análises precedentes, como mostra a Tabela 23. Ainda assim, a simulação com altos fatores de inertes solúveis e particulados, junto com alto fator de proteína, apresentou concentração de DQO maior que o valor simulado com estes mesmos 2 fatores de inertes elevados junto com elevado fator de conversão de carboidrato. Maiores valores de DQO foram obtidos quando toda a DQO transferiu-se para a formação de matéria orgânica.

Observa-se novamente que, ao manter os valores dos fatores orgânicos elevados, maiores valores para DQO são obtidos. A Tabela 22 mostra que, estando toda na forma inorgânica, a DQO não é numericamente simulada junto à saída do reator.

Tabela 23. Influência de trios de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de DQO na saída do reator para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO (kg-DQO.m ⁻³)
0,326	0,326	0,327	0,010	0,010	0,02368
0,010	0,326	0,326	0,327	0,010	0,02516
0,326	0,326	0,010	0,327	0,010	0,02488
0,010	0,327	0,326	0,010	0,326	0,02492
0,010	0,010	0,326	0,326	0,327	0,02658
0,327	0,010	0,010	0,326	0,326	0,02627
0,326	0,326	0,010	0,010	0,327	0,02474

5.2.2 Influência sobre concentração de gás metano na saída do reator

Permitindo um único dos 5 parâmetros a assumir um valor arbitrariamente alto, aumentos de $f_{SI,XC}$ e de $f_{XI,XC}$ (formação de solúveis inertes e particulados inertes, respectivamente) elevaram a concentração de gás metano na saída do reator. Valor alto de $f_{CH,XC}$ (parâmetro de formação de carboidratos) reduziu o valor desta concentração. A influência dos parâmetros sobre a concentração de metano na saída do reator é caracterizada na Tabela 24.

Tal como observado nas simulações da concentração de DQO, a redução do parâmetro arbitrariamente maior em favor do aumento dos (reequilíbrio com) demais ocasionou valores intermediários de concentração de metano na saída do reator próximos de $1,6517 \text{ kg-DQO}\cdot\text{m}^{-3}$, simulada com parâmetros adotados em (DANIELSSON, 2014). Tomando tal concentração (de gás metano junto à saída) como referência, os resultados na Tabela 24 indicam aumento máximo de 0,15% e redução mínima de 0,04%, o que sugere ser pouco significativa. Simulações com altos fatores para proteína e lipídio não acarretaram variações expressivas na concentração de metano na saída do reator em comparação com valores em (DANIELSSON, 2014).

Tabela 24. Influência de um único parâmetro de rendimento com valor alto sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO ($\text{kg-DQO}\cdot\text{m}^{-3}$)
0,96	0,01	0,01	0,01	0,01	1,6541
0,01	0,96	0,01	0,01	0,01	1,6541
0,01	0,01	0,96	0,01	0,01	1,6210
0,01	0,01	0,01	0,96	0,01	1,6520
0,01	0,01	0,01	0,01	0,96	1,6520

Quanto à influência de 2 parâmetros de rendimento com valores elevados arbitrariamente, concentrações extremas de metano na saída do reator foram simuladas para parâmetros livres também em máximos de 0,485 (cada) e os demais fixados em 0,010, como descreve a Tabela 25. Valores intermediários para a concentração de metano foram simulados à medida que os parâmetros

foram (re)equilibrados, a exemplo do que foi observado para as simulações de concentração de DQO na saída do reator.

Tabela 25. Influência de pares de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO (kg-DQO.m ⁻³)
0,485	0,485	0,010	0,010	0,010	1,6541
0,010	0,010	0,010	0,485	0,485	1,6513
0,010	0,010	0,485	0,485	0,010	1,6508
0,010	0,010	0,485	0,010	0,485	1,6507
0,485	0,010	0,010	0,485	0,010	1,6522
0,485	0,010	0,010	0,010	0,485	1,6521
0,010	0,485	0,010	0,485	0,010	1,6522
0,010	0,485	0,010	0,010	0,485	1,6522
0,485	0,010	0,485	0,010	0,010	1,6524
0,010	0,485	0,485	0,010	0,010	1,6524

As variações na concentração de metano se mostraram muito próximas dos valores simulados variando-se apenas um parâmetro livre por vez. O maior aumento foi de 0,145% enquanto que a maior redução foi de 0,06%. A Tabela 25 mostra os resultados obtidos. A maior concentração foi simulada com elevados fatores de formação de inertes particulados e inertes solúveis. Já as menores concentrações foram simuladas com altos fatores de carboidrato e/ou proteína e/ou lipídios.

As demais variações entre os parâmetros levaram a concentrações finais próximas de valores obtidos com os parâmetros usados em (DANIELSSON, 2014). Nos cenários numéricos em que um dos parâmetros $f_{SI,XC}$ e $f_{XI,XC}$ capazes de aumentar a concentração na saída tiveram seu valor elevado junto com algum dos outros três parâmetros, foram simulados valores próximos daqueles usando parâmetros de (DANIELSSON, 2014) ou então menores que quando apenas os dois foram elevados.

Na análise de sensibilidade permitindo 3 parâmetros elevados, não houve variações de concentração de metano divergindo das análises precedentes, como mostra a Tabela 26. Observa-se que simulações com elevados fatores

de inertes solúveis e particulados (junto com algum outro fator livre) levaram a pequeno aumento na concentração de metano.

Tabela 26. Influência de trios de parâmetros de rendimento com valores altos sobre a concentração de metano na corrente gasosa para 50 dias de operação.

$f_{SI,XC}$	$f_{XI,XC}$	$f_{CH,XC}$	$f_{PR,XC}$	$f_{LI,XC}$	DQO (kg-DQO.m ⁻³)
0,326	0,326	0,327	0,010	0,010	1,6523
0,010	0,326	0,326	0,327	0,010	1,6521
0,326	0,326	0,010	0,327	0,010	1,6527
0,010	0,327	0,326	0,010	0,326	1,6515
0,010	0,010	0,326	0,326	0,327	1,6505
0,327	0,010	0,010	0,326	0,326	1,6514
0,326	0,326	0,010	0,010	0,327	1,6527

6 Conclusão e desenvolvimentos futuros

A partir de modificações ao modelo ADM1 (*Anaerobic Digestion Model No. 1*) propostas em (ROSEN & JEPPSSON, 2006) e (DANIELSSON, 2014), foi implementado um simulador para a operação de biorreator para tratamento de esterco usando a plataforma EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimisation*). Apesar de identificadas pequenas instabilidades numéricas ao longo da simulação, elas não comprometeram sua adaptação em plataforma EMSO, evidenciando assim sua aplicabilidade.

Neste contexto, foi analisada a sensibilidade do simulador com relação a 5 parâmetros de rendimento do produto no substrato ($f_{SL,XC}$, $f_{XL,XC}$, $f_{CH,XC}$, $f_{PR,XC}$, $f_{LI,XC}$). Para tanto, tais parâmetros livres do modelo arbitrariamente assumiram valores extremos e foram observadas as respectivas concentrações de DQO e vazão de gás metano numericamente simuladas na saída do biorreator.

Destas concentrações de saída monitoradas, a de DQO apresentou maior variação, chegando a aumentar de 11,47% com relação ao valor reportado em (DANIELSSON, 2014) usando elevados valores de rendimento para a matéria inorgânica do produto (carboidrato, proteína e lipídios), enquanto que a matéria orgânica apresentou diminuição nos valores de concentração. A concentração vazão de gás metano não apresentou grandes variações para diferentes cenários numéricos nas análises de sensibilidade com relação aos parâmetros livres supracitados (ou seja, esta espécie química não apresentou sensibilidade significativa para os parâmetros livres analisados).

Possíveis melhorias e desenvolvimentos futuros ao simulador numérico implementado com base no modelo ADM1 adaptado são apontadas a seguir:

- Simulação de diferentes condições operacionais, adição de novas espécies de interesse e simulação de outros parâmetros;
- Aplicação de dados de monitoramento de sistemas em escala de bancada, piloto e plena como dados de entrada para fins de validação do modelo desenvolvido com base no ADM1;
- Comparação dos resultados simulados no presente estudo com resultados obtidos a partir de outras plataformas de simulação;
- Comparação com dados reportados na literatura de outros ajustes realizados no modelo ADM1;

- Avaliar a sensibilidade da concentração de demais espécies químicas (via simulações numéricas) quanto aos parâmetros livres do modelo estudados no presente trabalho;
- Avaliar a sensibilidade do modelo para demais parâmetros livres do modelo;
- Pesquisar e implementar ajustes ao modelo computacional a fim de diminuir problemas de instabilidade numérica.

7 Referência bibliográfica

ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M. e ABBASI, S. A. Springer Briefs in Environmental Science. **Biogas Energy**, p. 11-23, 2012.

BARCELLOS, B. S. **Processo de agregação e ruptura: estudo experimental com carvão ativado e modelagem matemática por balanço populacional**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2016.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVLIN, V. A. **Anaerobic Digester Model No.1 (ADM1), Scientific and Technical Report No. 13 – IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes**. Londres, 2002.

BNDS – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas**. Rio de Janeiro, 2018.

BRITTON, A. et. al. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 4, p. 265-277. 2005.

BROUWER, A. F. **The Dynamic Anaerobic Reactor and Integrated Energy System (DARIES) Model**. Dissertação (Mestrado), Universidade de Clarkson. Potsdam, 2010.

CAVINATO, C.; FATONEB, F.; BOLZONELLAC. D.; PAVANA, P. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 545-550, 2010.

CEZANO, M. T. L. **Modelagem simplificada de reatores anaeróbios do tipo UASB**. 2016. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2016.

CHEN, Z.; HU, D.; ZHANG, A.; REN, N.; ZHU, H. Modelling of two-phase anaerobic process treating traditional Chinese medicine wastewater with the

IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4623-4631. 2009.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios, Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte, Editora UFMG, 1997.

DANIELSSON, O. **Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas**. 2014. Dissertação (Mestrado). Chalmers University of Technology, Suécia, 2014.

DERBAL, K.; BENCHEIKH-IEHOCINE, M.; CECCHI, F.; MENAI, A. H.; PAVAN, P. Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with activated sludge in mesophilic condition. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p.1539-1543. 2009.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Estudo sobre a economicidade do aproveitamento dos resíduos sólidos urbanos em aterro para produção de biometano**. Rio de Janeiro, 2015.

FAO – Food and Agriculture Organization. **Biodigestor de plástico de fluxo contínuo, generador de gás y bioabono a partir de águas servidas**. CIPAV: Fundación Centro para la Investigación em Sistemas Sostenibles de Producción Agropecuaria. Guatemala, 1995.

FORTUNATO, V. A. **Modelagem computacional de biorreatores de fluxo contínuo para tratamento e aproveitamento de efluentes agroindustriais**. 2018. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

GADEN, D. **Modelling Anaerobic Digesters in Three Dimensions: Integration of Biochemistry with Computational Fluid Dynamics**. 2013. Tese (Doutorado). Universidade de Manitoba. Winnipeg. 2013.

GALVÃO, S. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 1, p. 99-105, Brasília, 2008.

GARCIA-RIVAS, P.; BOTELLO-ALVAREZ, I. J. E.; MARTINES, L. R. M.; GOMEZ, J. J. C. **New Modelo f Hydrolysis in the anaerobic co-digestion of bovine manure with vegetable waste: Modification of Anaerobic Digestion Model No. 1.** Revista Mexicana de Engenharia Química, v. 19, n. 1, México, 2020.

GONZAGA, F. **Modelação dinâmica do processo de digestão anaeróbia utilizando o modelo ADM1.** 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo agropecuário.** Brasília: IBGE, 2007.

IRENA – International Renewable Energy Agency. **Biogas for road vehicles: technology brief – International Renewable Energy Agency.** Abu Dhabi, 2018.

KOKAY, J. M. **Estudo da Utilização do Modelo ADM1 para Prever a Produção de Biogás Derivado da Digestão Anaeróbia de Lodos de Esgoto.** Monografia de Projeto Final. Universidade de Brasília, Brasília, 46 p, 2016.

KOSSEVA, M.; WEBB, C. **Food Industry Wastes: Assessment and Recuperation of Commodities.** Academic Press, p. 125-126, 2013.

LANTZ, M. et al. The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden - Incentives, barriers and potentials. **Energy Policy**, v. 35, n. 3, p. 1830-1843, 2007.

LETTINGA, G.; RINZEMA, A. Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater, **Bioenvironmental System**, 1985.

LIU, X.; YAN, Z.; YUE, Z-B. Biofuels and Bioenergy: Acetone and Butanol. **Comprehensive Biotechnology**, 2^a ed., v. 3, p. 9-114, 2011.

LOPEZ, I.; BORZACCONI, L.; Modelling of an EGSB treating sugarcane vinasse using first order variable kinetics. **Water Science and Technology**, v. 64, p. 2080-2088, 2011.

MATOS, C. **Produção de biogás e biofertilizante a partir de dejetos de bovinos, sob sistema orgânico e convencional de produção.** 2016.

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

MCCRUM, I. T. **The DARIES Model: Modeling Co-Digestion and Multi-Phase Digester Systems**. Dissertação (Mestrado), Universidade de Clarkson, Potsdam, 2011.

MELLO, T. **Validação experimental de modelo matemático de reatores de biodigestão anaeróbia e avaliação do impacto da adição de microalgas na produtividade**. 2017. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th ed., McGraw-Hill, 1505 p, 2005.

ORRICO JR., M. A. et al. Compostagem dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, n. 5, p. 1301-1307, 2012.

MULLER, M. A.; LONGUI, L. G. S., ARGIMIRO, R. S.; BRIÃO, F. Modeling of Ammonia Removal in RBCs: an Industrial Case. **Computer Aided Chemical Engineering**. Rio de Janeiro, 2009.

ROSEN, C.; JEPPSSON, U. **Aspects on ADM1 implementation within the BSM2 framework**. Universidade de Lund. Lund, Suécia. n. 7224, p. 1-35, 2006.

SAGUY, I. S. Challenges and opportunities in food engineering: modeling, virtualization, open innovation and social responsibility. **Journal of Food Engineering**, v. 176, p. 2-8. 2016.

SEEG – Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa. **Implicações para as metas de clima do Brasil 1970-2019**. Brasil, 2020.

SILVA, F. G. C. S. **Modelização dinâmica do processo de digestão anaeróbia utilizando o modelo ADM1**. 2017. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro Portugal, Aveiro, 2007.

SOLOMON, K. S. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. 2007. Dissertação (Doutorado). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Archae Press. Nashville, 1995.

THAMSIRIROJ, T., MURPHY, J. D. Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 948-959, 2011.

TUCCI, C. E. M. **Modelos Hidrológicos**. Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Porto Alegre, 1998.

WARD, A. J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7928-7940, 2008.

WEINÄRTNER, M. A.; ALDRIGHI, C. F. S.; MEDEIROS, C. A. B. **Práticas Agroecológicas: Adubação Orgânica**. Embrapa, Pelotas, 2006.

8 Apêndice A – Matriz Peterson

Componente → Processo ↓		i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taxa (ρ _p , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
j			S _{bu}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{H2}	S _{H4}	S _G	S _N	S _i	
1	Desintegração													f _{dis,ac}	k _{dis} X _c
2	Hidrólise de Carboidratos	1													k _{hyd,cb} X _{ch}
3	Hidrólise de Proteínas		1												k _{hyd,pr} X _{pr}
4	Hidrólise de Lipídeos		1-f _{fa,li}		f _{fa,li}										k _{hyd,li} X _{li}
5	Absorção de Açúcares		-1				(1-Y _{su}) f _{bu,aa}	(1-Y _{su}) f _{pro,aa}	(1-Y _{su}) f _{ac,aa}	(1-Y _{su}) f _{H2,aa}		- ∑ _{i=1-9,11-24} C _i V _{i,5}	-(Y _{su}) N _{bac}		k _{m,aa} $\frac{S_{aa}}{K_S + S}$ X _{su} I ₁
6	Absorção de Aminoácidos			-1		(1-Y _{aa}) f _{aa,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}		- ∑ _{i=1-9,11-24} C _i V _{i,6}	N _{aa} - (Y _{aa}) N _{bac}		k _{m,aa} $\frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}}$ X _{su} I ₁
7	Absorção 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	Absorção de Valerato					-1		(1-Y _{va}) 0.54	(1-Y _{va}) 0.31	(1-Y _{va}) 0.15			-(Y _{va}) N _{bac}		k _{m,va} $\frac{S_{va}}{K_S + S_{va}}$ X _{va} $\frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}}$ I ₂
9	Absorção de Butirato						-1		(1-Y _{cb}) 0.8	(1-Y _{cb}) 0.2			-(Y _{cb}) N _{bac}		k _{m,va} $\frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}}$ X _{cb} $\frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}}$ I ₂
10	Absorção de Propionato							-1	(1-Y _{pro}) 0.57	(1-Y _{pro}) 0.43		- ∑ _{i=1-9,11-24} C _i V _{i,10}	-(Y _{pro}) N _{bac}		k _{m,pr} $\frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}}$ X _{pro} I ₂
11	Absorção de Acetato								-1		(1-Y _{ac})	- ∑ _{i=1-9,11-24} C _i V _{i,11}	-(Y _{ac}) N _{bac}		k _{m,ac} $\frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}}$ X _{ac} I ₃
12	Absorção de Hidrogênio									-1	(1-Y _{H2})	- ∑ _{i=1-9,11-24} C _i V _{i,12}	-(Y _{H2}) N _{bac}		k _{m,h2} $\frac{S_{H2}}{K_S + S_{H2}}$ X _{H2} I ₁
13	Decaimento do X _{su}														k _{dec,Xsu} X _{su}
14	Decaimento do X _{aa}														k _{dec,Xaa} X _{aa}
15	Decaimento do X _{fa}														k _{dec,Xfa} X _{fa}
16	Decaimento do X _{cb}														k _{dec,Xcb} X _{cb}
17	Decaimento do X _{pro}														k _{dec,Xpro} X _{pro}
18	Decaimento do X _{ac}														k _{dec,Xac} X _{ac}
19	Decaimento do X _{H2}														k _{dec,XH2} X _{H2}
															Processos de Inibição: I ₁ = I _{pH} I _{N,lim} I ₂ = I _{pH} I _{N,lim} I _{H2} I ₃ = I _{pH} I _{N,lim} I _{NH3} X _{ac}

Componente →		i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa (ρ), kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
j	Processo	↓	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	
1	Desintegração		-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xi,xc}$	$k_{div} X_c$
2	Hidrólise de Carboidratos			-1	-1										$k_{hyd,chl} X_{ch}$
3	Hidrólise de Proteínas														$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4	Hidrólise de Lipídeos					-1									$k_{hyd,li} X_{li}$
5	Absorção de Açúcares						Y_{su}								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Absorção de Aminoácidos							Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Absorção de LCFA								Y_{fa}						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Absorção 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	Absorção 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	Absorção de Propionato										Y_{pro}				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Absorção de Acetato											Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Absorção de Hidrogênio												Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Decaimento do X_{su}		1				-1								$k_{dec,su} X_{su}$
14	Decaimento do X_{aa}		1					-1							$k_{dec,aa} X_{aa}$
15	Decaimento do X_{fa}		1						-1						$k_{dec,fa} X_{fa}$
16	Decaimento do X_{c4}		1							-1					$k_{dec,c4} X_{c4}$
17	Decaimento do X_{pro}		1								-1				$k_{dec,pro} X_{pro}$
18	Decaimento do X_{ac}		1									-1			$k_{dec,ac} X_{ac}$
19	Decaimento do X_{h2}		1										-1		$k_{dec,h2} X_{h2}$
															Processos de Inibição: $I_1 = I_{pH} I_{NH,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{NH,lim} I_{h_2}$ $I_3 = I_{pH} I_{NH,lim} I_{NH_3,ac}$
															Compostos Particulados Inertes (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Hidrogênio (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Acetato (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Propionato (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Valerato e Butirato (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de LCFA (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Aminoácidos (kgCOD m ⁻³)
															Degradores de Açúcar (kgCOD m ⁻³)
															Lipídeos (kgCOD m ⁻³)
															Proteínas (kgCOD m ⁻³)
															Carboidratos (kgCOD m ⁻³)
															Compostos (kgCOD m ⁻³)