

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Escola de Engenharia de São Carlos

**Modelagem da cinética da digestão anaeróbia  
dos resíduos gerados no processamento de café  
solúvel**

**Bryan Edgard Jorge Ninasivinha**

Dissertação de Mestrado do programa de Pós Graduação  
em Ciências da Engenharia Ambiental (PPG-SEA)



**Bryan Edgard Jorge Ninasivinha**

**Modelagem da cinética da digestão anaeróbia dos  
resíduos gerados no processamento de café solúvel**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências - Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Ciências da Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

**Versão Corrigida**

**São Carlos**

**2023**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

J82m Jorge Ninasivincha , Bryan Edgard  
Modelagem da cinética da digestão anaeróbia dos  
resíduos gerados no processamento de café solúvel. /  
Bryan Edgard Jorge Ninasivincha ; orientador Rogers  
Ribeiro. São Carlos, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Programa de  
Pós-Graduação e Área de Concentração em Ciências da  
Engenharia Ambiental -- Escola de Engenharia de São  
Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. ADM1. 2. Compostos fenólicos, . 3. Batelada  
sequencial,. 4. Café solúvel. 5. Demanda química de  
oxigênio. 6. Metano. 7. Matlab. 8. Efluentes  
agroindustriais. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **BRYAN EDGARD JORGE NINASIVINCHA**.

Título da dissertação: "Modelagem da cinética da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel".

Data da defesa: 04/10/2023.

### Comissão Julgadora

### Resultado

**Prof. Dr. Rogers Ribeiro**  
(Orientador)

(Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia/FZEA-USP)

APROVADO

**Prof. Dr. Ronan Cleber Contrera**

(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADO

**Prof. Dr. Lademir Luiz Beal**

(Universidade de Caxias do Sul/UCS)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:  
Prof. Tit. **Marcelo Zaiat**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

*Este trabalho é dedicado a meus pais Edgar Jorge Perez e Doris Ninasivinha Soto e aos meus irmãos Jampier e Miler, obrigado por me ensinarem o exemplo de esforço e coragem, de não temer as adversidades porque Deus está sempre comigo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, pelo dom da vida e por me dar saúde, força e sabedoria para chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Edgar Jorge Perez e Doris Angela Ninasivincha Soto, por me ensinarem que todo esforço é recompensado e que por mais difícil que seja a batalha, não perca o foco e nunca desista de seus sonhos. Eles sempre foram e serão meus melhores guias da vida.

Agradeço aos meus irmãos Jampier e Miler que no dia a dia, com sua motivação e carinho, me incentivam a seguir em frente, além de saberem que minhas conquistas também são seus.

Agradeço a minha avó Tomasa Soto Ninacondor (*in memorium*), você foi e sempre será minha segunda mãe. Eu sei que, embora não esteja presente em corpo, está sempre me acompanhando do céu.

Agradeço toda minha família, vocês são meu alicerce e suporte, é uma alegria ter vocês e isso me engrandece ainda mais. Agradeço também ao meu tio Victor Hugo, que sempre me incentivou a fazer um mestrado no Brasil.

Quero agradecer especialmente ao meu orientador Rogers Ribeiro, por ter confiado em mim para a realização deste projeto, por ter sido muito paciente e por ter sido aquela pessoa que com suas orientações soube me explicar aqueles detalhes para a conclusão da minha tese.

Agradeço à Dra. Pâmela Couto, pela imensa ajuda na modelagem matemática e pelas suas lições acadêmicas e de vida.

Agradeço a todos meus professores desde o ensino fundamental até a graduação, são vocês que me ajudaram a ser quem sou hoje. Agradecimento especial aos meus professores da pós-graduação, a saber: Marcelo Zaiat, Márcia Damianovic e Giovana Tommaso.

Agradeço as minhas colegas Kyara e Maria Eduarda por compartilharem seus dados experimentais para a realização deste trabalho.

Agradeço aos amigos que fiz durante estes anos de mestrado, com quem compartilhei muito a Kyara, Antonio, Elias e Gabriel. Aprendi muito com cada um de vocês e espero um dia poder retribuir o tanto que fizeram por mim.

Agradeço aos meus amigos peruanos Alejandro, Jhon e Oscar (boliviano) com quem compartilhei muitos almoços no RU. Obrigado por ajudarem a construir um cotidiano leve na universidade.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 131408/2021-6 pelo fornecimento da bolsa de mestrado regular.

Agradeço à Universidade de São Paulo (USP) e à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) por me proporcionarem um ensino de qualidade e excelência e contribuírem para a minha formação acadêmica como mestre em Ciências da Engenharia Ambiental.



*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a beleza libertadora do intelecto para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”*

*Albert Einstein*



## RESUMO

Jorge Ninasivincha, B. E. **Modelagem da cinética da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel**. 2023. 195p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O modelo cinético ADM1 é uma ferramenta importante para melhorar a eficiência da digestão anaeróbia (DA) em tratamento de águas residuais. Este modelo descreve processos físicos, físico-químicos e reações biológicas que ocorrem na DA, e permite a simulação do consumo de substratos, crescimento de microrganismos e formação de produtos ao longo do tempo. Sendo assim, neste trabalho o modelo ADM1 foi modificado para descrever o consumo da matéria orgânica (DQO), produção e degradação de ácido acético, propiônico e butírico, degradação de compostos fenólicos e produção de metano a partir dos resíduos gerados no processamento de café solúvel, tanto do resíduo sólido (borra de café) quanto para o efluente líquido, que foram operados em batelada sequencial. Para isso, a primeira etapa tem como objetivo a modificação do modelo ADM1, que represente a cinética de DA de efluente da liquefação hidrotérmica (LHT) da borra do café, e na segunda etapa foi realizada a validação cruzada do modelo obtido com os dados experimentais da DA do efluente do processamento do café solúvel. Em ambas as etapas, foram consideradas a inibição para remoção de DQO e a cinética de degradação de compostos fenólicos a partir da rota do ácido benzóico. Todo este processo de modelagem cinética foi realizado no software Matlab 2015a e foram usados o método de minimização de Box-Draper e o método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov para determinação de parâmetros livres. Além disso, estes modelos foram submetidos a testes estatísticos para avaliar sua confiabilidade, como o método de Geweke. Finalmente concluiu-se com este trabalho que, o modelo testado foi capaz de prever de forma satisfatória a remoção de compostos fenólicos, alcançando uma eficiência superior a 90%. Além disso, também descreveu a produção de metano, que atingiu  $6,16 \text{ kgDQOm}^{-3}$ , e acompanhou a produção e o consumo de ácidos orgânicos ao longo do tempo, para ambos resíduos de LHT de borra de café e para o efluente do processamento de café solúvel. Este modelo pode ser utilizado em demais pesquisas que se baseiam no modelo ADM1 de DA para tratamento de efluentes agroindustriais, já que o modelo descreve os sistemas analisados, constituindo-se de uma ferramenta importante na previsão de remoção de matéria orgânica, compostos fenólicos e produção de metano a partir de resíduos do processamento de café solúvel.

**Palavras-chave:** ADM1, compostos fenólicos, batelada sequencial, café solúvel, demanda química de oxigênio (DQO), metano, Matlab, efluentes agroindustriais.



## ABSTRACT

Jorge Ninasivincha, B. E. **Modeling the kinetics of anaerobic digestion of residues generated in soluble coffee processing**. 2023. 195p. Dissertation (Master) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The ADM1 kinetic model is an important tool for improving the efficiency of anaerobic digestion in wastewater treatment. This model describes physical, physico-chemical, and biological processes and reactions that occur in anaerobic digestion and allows for the simulation of substrate consumption, microbial growth, and product formation over time. Therefore, in this work, the ADM1 model was modified to describe the consumption of organic matter (COD), production and degradation of acetic, propionic, and butyric acid, degradation of phenolic compounds, and methane production from the residues generated in the processing of instant coffee, both from solid waste (spent coffee grounds) and liquid effluent, which were operated in sequential batches. For this purpose, the first step aimed at modifying the ADM1 model to represent the anaerobic digestion kinetics of the hydrothermal liquefaction effluent of spent coffee grounds, and the second step involved cross-validation of the obtained model with experimental data from anaerobic digestion of instant coffee processing effluent. In both steps, inhibition for COD removal and the degradation kinetics of phenolic compounds from the benzoic acid route were considered. This entire kinetic modeling process was performed in Matlab 2015a software, and the Box-Draper minimization method and Monte Carlo and Markov Chain simulation methods were used to determine free parameters. In addition, these models were subjected to statistical tests to evaluate their reliability, such as the Geweke method. Finally, it was concluded with this study that the tested model was able to predict the removal of phenolic compounds satisfactorily, achieving an efficiency exceeding 90%. Furthermore, it also described methane production, reaching  $6.16 \text{ kgDQO m}^{-3}$ , and monitored the production and consumption of organic acids over time for both LHT residues from spent coffee grounds and the effluent from soluble coffee processing. This model can be used in further research that relies on the ADM1 model of anaerobic digestion for treating agro-industrial effluents since the model accurately describes the analyzed systems, making it an important tool for predicting the removal of organic matter, phenolic compounds, and methane production from soluble coffee processing waste.

**Keywords:** ADM1, phenolic compounds, sequential batch, soluble coffee, chemical oxygen demand (COD), methane, Matlab, agro-industrial effluents.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da Tese . . . . .	35
Figura 2 – Principais etapas e vias do processo da Digestão Anaeróbia para resíduos particulados complexos . . . . .	48
Figura 3 – Duas vias alternativas de degradação do fenol sob condições meta-nogênicas: via caproato ou via 4-hidroxibenzoato e via benzoil-CoA. Enzimas que atuam na degradação do fenol; 1.- fenol carboxilase/4-hidroxibenzoato descarboxilase; 2.- 4-hidroxibenzoato-CoA ligase e 3.- 4-hidroxibenzoato-CoA redutase. . . . .	53
Figura 4 – Implementação do Modelo de digestão anaeróbia incluindo os processos bioquímicos: (1) acidogênese de açúcares, (2) acidogênese de aminoácidos, (3) acetogênese de ácidos graxos de cadeia longa, (4) acetogênese de propionato, (5) acetogênese de valerato e butirato, (6) metanogênese acetoclastica, (7) metanogênese hidrogenotrófica, (8) redução de sulfato acetotrófica e (9) redução de sulfato hidrogenotrófica, (10) degradação do fenol solúvel a benzoato, (11) degradação do benzoato a $H_2$ e $CO_2$ , (12) degradação do benzoato diretamente a acetato. . . . .	56
Figura 5 – Diagrama do pseudo-código usado na modelagem matemática da diges-tão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel. . . . .	96
Figura 6 – Novas rotas metabólicas assumidas no modelo ADM1 modificado para digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel. . . . .	98
Figura 7 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia do efluente da LHT da borra de café. Em que $X_{sub}$ , $X_{bu}$ , $X_{pro}$ , $X_{ac}$ , $X_{h_2}$ , $X_{ph}$ , $X_{bnz}$ , $f_{pro,sub}$ , $f_{ac,sub}$ , $f_{h_2,sub}$ , $f_{bu,sub}$ , $k_{m,ph}$ , são as bactérias consumidoras de substrato, de ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidroge-notróficas) fenol e ácido acético, e as frações de substrato voltada à produção de ácido propiônico, acético, hidrogênio e butírico além da velocidade máxima específica de decaimento do fenol respectivamente. . . . .	107
Figura 8 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia do efluente da liquefa-ção hidrotérmica da borra de café operados em reatores de batelada sequenciais. Em que $k_{m,bnz}$ , $K_{S,ph}$ , $K_{S,bnz}$ e $K_{I,ph}$ são as velocidades máximas específicas de decaimento de ácido benzóico, e concentração de meia saturação para fenol e ácido benzóico, e por último a constante de inibição para absorção de fenol, respectivamente. . . . .	108

- Figura 9 – Comparação entre os resultados simulados pelo modelo ADM1 e os dados experimentais da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café. Sendo: (A) consumo de matéria orgânica ( $DQO_{solúvel}$ ), (B) degradação de compostos fenólicos, (C) produção e degradação de ácido acético, (D) produção e degradação de ácido propiônico, (E) produção e degradação de ácido butírico e (F) produção de metano. . . . . 110
- Figura 10 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel operados em reatores de batelada sequenciais. Em que  $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ , e  $X_{ph}$  são as bactérias consumidoras de substrato, de ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas) e fenol. . . . . 119
- Figura 11 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel operados em reatores de batelada sequenciais. Em que  $X_{bnz}$  são as bactérias consumidoras de benzoato. . . . . 120
- Figura 12 – Comparação entre os resultados simulados pelo modelo ADM1 e os dados experimentais da digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel. Descrevendo: o consumo de matéria orgânica ( $DQO_{solúvel}$ ), degradação de compostos fenólicos, produção e degradação de ácido acético, propiônico, butírico e produção de metano. 121



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos de efluente do processamento de café . . . . .	43
Tabela 2 – Fator de correlação utilizados no cálculo dos balanços de massa . . . . .	58
Tabela 3 – Medidas e unidades adotadas no modelo ADM1 . . . . .	59
Tabela 4 – Coeficientes estequiométricos. . . . .	59
Tabela 5 – Coeficientes de equilíbrio e constantes . . . . .	59
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos e velocidades . . . . .	60
Tabela 7 – Variáveis de estado dinâmicas e algébricas . . . . .	60
Tabela 8 – Produtos da acidogênese da glicose glicose. . . . .	62
Tabela 9 – Reações acetogênicas. . . . .	65
Tabela 10 – Formas de inibição utilizadas no modelo ADM1. . . . .	68
Tabela 11 – Equações algébricas do equilíbrio Ácido-base . . . . .	72
Tabela 12 – Matriz de correlação de reações ácido-base implementado na forma de equações diferenciais no modelo ADM1. . . . .	74
Tabela 13 – Matriz de correlação das reações de transferência gás-líquido . . . . .	75
Tabela 14 – Caracterização do resíduo sólido da borra de café . . . . .	94
Tabela 15 – Referências da caracterização do efluente da LHT da borra de café . . . . .	94
Tabela 16 – Configuração dos ensaios em reatores de bateladas sequenciais para as condições 1 e 2 . . . . .	95
Tabela 17 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos usados na modelagem da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel operados em bateladas sequenciais, com os coeficientes de velocidade específicas ( $v_{ij}$ ) e equações de velocidade ( $\rho_j$ ). (Continua) . . . . .	99
Tabela 18 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos usados na modelagem da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel operados em bateladas sequenciais, com os coeficientes de velocidade específicas ( $v_{ij}$ ) e equações de velocidade ( $\rho_j$ ). . . . .	100
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos fixos extraídos da literatura que foram usados neste trabalho. Em que $k_{m,x}$ é a velocidade máxima específica de consumo de Monod do componente $x$ e $K_{S,x}$ é a concentração de substrato referente a metade da velocidade máxima para o componente $x$ , $K_I$ é a concentração de inibição e $n$ é a relação entre a taxa de crescimento específico e a concentração de substrato. . . . .	101

Tabela 20 – Parâmetros livres otimizados pelo método de Monte Carlo Cadeia de Markov usados na digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidro-térmica da borra de café, os resultados incluem valores de parâmetros e erros, teste estatístico Geweke, além da comparação com os valores encontrado na literatura. . . . .	105
Tabela 21 – Avaliação da eficiência na remoção de DQO solúvel, degradação de fenol e produção de metano durante a digestão anaeróbia de efluente proveniente da liquefação hidrotermal de borra de café usada. . . . .	109
Tabela 22 – Caracterização físico-química do efluente da produção de café solúvel. . . . .	114
Tabela 23 – Configuração dos ciclos de digestão anaeróbia para os ensaios 1 e 2. . . . .	115
Tabela 24 – Parâmetros físico-químicos, frequência e metodologias utilizados para monitorar a qualidade do efluente de café solúvel durante a degradação anaeróbia. . . . .	115
Tabela 25 – Parâmetros livres otimizados pelo método de Monte Carlo Cadeia de Markov usados na digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel, os resultados incluem valores de parâmetros e erros, teste estatístico Geweke e a comparação com os valores encontrados no modelo da digestão anaeróbia de LHT da borra de café. . . . .	118
Tabela 26 – Valores dos parâmetros estequiométricos do modelo ADM1 . . . . .	186
Tabela 27 – Valores dos parâmetros bioquímicos do modelo ADM1 . . . . .	187
Tabela 28 – Valores dos parâmetros de estado estacionário do modelo ADM1. Os novos substratos são definidos como zero. . . . .	188
Tabela 29 – Valores dos parâmetros físico-químico do modelo ADM1 . . . . .	189
Tabela 30 – Novos valores dos parâmetros estequiométricos adicionados no modelo ADM1: A estrutura segue do relatório de Rosén e Jeppsson (2006) para máxima legibilidade . . . . .	189
Tabela 31 – Novos valores dos parâmetros bioquímicos adicionados no modelo ADM1: A estrutura segue do relatório de Rosén e Jeppsson (2006) para máxima legibilidade . . . . .	190
Tabela 32 – Novos valores dos parâmetros físico-químico adicionados no modelo ADM1: A estrutura segue do relatório de Rosén e Jeppsson (2006) para máxima legibilidade . . . . .	190
Tabela 33 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto nesta teses. (Continua...). . . . .	192
Tabela 34 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto neste trabalho. (Continua ...). . . . .	193
Tabela 35 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto nesta teses. (Continuação). . . . .	194

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM1	Anaerobic Digestion Model number 1- Modelo de digestão anaeróbia número 1
AGCL	Ácidos graxos de cadeia longa
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOs	Demanda Química de Oxigênio solúvel
DQOt	Demanda Química de Oxigênio total
EAG	Equivalente de Ácido Gálico
ED	Equações diferenciais
EDA	Equações diferenciais algébricas
EDO	Equações diferenciais ordinárias
eqDQO	Equivalente de DQO
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FALH	Fase aquosa da liquefação hidrotérmica
IWA	International Water Association - Associação Internacional de Águas
LHT	Liquefação hidrotérmica
MCMC	Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov
NTU	Unidades de Turbidez Nefelométrica
TCO	Taxa de carregamento orgânico
TS	Sólidos totais
TSS	Sólidos suspensos totais
TDS	Sólidos dissolvidos totais
TVS	Sólidos voláteis totais



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Fator pré-exponencial ou frequência
$a$	Área de transferência específica entre a fase líquida e a fase gasosa
$a^-$	Ânios
$a^+$	Cátions
$C_i$	Nível de carbono no componente $i$
$C_4$	Butirato e Valerato
$C_{prod,subs}$	Coefficiente de rendimento de catabolismo de produtos a partir de substratos
$I_{inib,pro}$	Função de Inibição de um determinado inibidor em um processo
$K_{a,acido,i}$	Coefficiente de Equilíbrio Ácido-Base
$k_{A/Bi}$	Parâmetro Cinético Ácido-base
$k_{dec}$	Taxa de decaimento de Primeira Ordem
$K_H$	Coefficiente da Lei de Henry
$k_{I,inib,subs}$	50% da concentração de inibição
$k_{La}$	Coefficiente de transferência Gás-liquido
$k_{m,proc}$	Velocidade máxima específica de consumo de Monod ( $\mu_{max}/Y$ )
$k_{processo}$	Parâmetro de Primeira Ordem
$K_{r,caco3}$	Velocidade de precipitação do cálcio e do bicarbonato
$k_{S,proc}$	Valor de meia saturação
$lb$	Limite superior para parâmetro $x$
$n$	Número de observações
$N$	Número de iterações
$N_i$	Nível de Nitrogênio no componente $i$
$p$	Número de parâmetros estimados

$P_{gas,i}$	Pressão do gás $i$
$pH$	Potencial Hidrogeniônico ( $-\log_{10}[H^+]$ )
$pH_{UL}$	Inibição pelo pH limite superior
$pH_{LL}$	Inibição pelo pH limite inferior
$pK_a$	Logaritmo da constante de equilíbrio ( $\log_{10}[K_a]$ )
$q$	Vazão
$R$	Constante da Lei dos Gases
$S_i$	Componente Solúvel $i$
$T$	Temperatura
$ub$	Limite superior para parâmetro $x$
$V$	Volume
$X_i$	Componente Particulado $i$
$X$	Fração ionizada
$X^2$	Chi-quadrado
$Y_{substrato}$	Coefficiente de rendimento de anabolismo do substrato
$Z$	Teste de convergência estatística Geweke
$\alpha$	Probabilidade
$\Delta G$	Energia Livre de Gibbs
$\Delta H$	Entalpia
$\mu_{max}$	Velocidade máxima específica de crescimento de Monod
$\rho_j$	Velocidade do Processo $j$
$V_{i,j}$	Coefficiente de velocidade para o componente $i$ no processo $j$
$aa$	Aminoácidos
$ac$	Acetato
$an$	Ânions
$bnz$	Ácido benzoico

<i>bu</i>	Butirato
<i>ca</i>	Cálcio
<i>cat</i>	Cátions
<i>ch</i>	Carboidratos
$CH_4$	Metano
<i>DQO</i> ou <i>COD</i>	Demanda química de oxigênio (chemical oxygen demand)
$H_2$	Hidrogênio
<i>HAc</i>	Ácido Acético
<i>HBu</i>	Ácido Butírico
$HCO_3^-$	Bicarbonato
<i>HLa</i>	Ácido Láctico
<i>HPr</i>	Ácido Propiônico
<i>HVa</i>	Ácido Valérico
<i>I</i>	Inertes
<i>ph</i>	Fenol





## SUMÁRIO

<b>I</b>	<b>CONTEXTUALIZAÇÃO</b>	<b>29</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos Gerais e Específicos</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>1.2</b>	<b>Esquematização da Tese</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>II</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>37</b>
<b>2</b>	<b>RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL</b> . . . . .	<b>39</b>
<b>2.1</b>	<b>PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL</b> . . . . .	<b>39</b>
<b>2.2</b>	<b>RESÍDUO SÓLIDO: BORRA DE CAFÉ</b> . . . . .	<b>40</b>
<b>2.3</b>	<b>RESÍDUO LÍQUIDO: EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL</b> . . . . .	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>PROCESSOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA: RECUPERAÇÃO DE ENERGIA</b> . . . . .	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Digestão anaeróbia: inibição e toxicidade</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>Digestão anaeróbia de compostos aromáticos</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>3.3</b>	<b>Compostos fenólicos</b> . . . . .	<b>51</b>
<b>3.4</b>	<b>Digestão anaeróbia de compostos fenólicos</b> . . . . .	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NÚMERO 1 (ADM1)</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Referencial teórico do modelo ADM1</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Processos bioquímicos no modelo ADM1</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Formas de inibição</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Influência da temperatura</b> . . . . .	<b>70</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Processos físico-químicos</b> . . . . .	<b>71</b>
<b>4.2</b>	<b>Implementação das equações do modelo ADM1</b> . . . . .	<b>76</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Equações da fase solúvel</b> . . . . .	<b>76</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Equações da fase particulada</b> . . . . .	<b>80</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Equações dos cátions e ânions</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Equações ácido-base</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Equações algébricas</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Equações diferenciais da fase gasosa</b> . . . . .	<b>83</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Equações algébricas da fase gasosa</b> . . . . .	<b>83</b>

<b>5</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS LIVRES E VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DO MODELO . . . . .</b>	<b>85</b>
5.1	Ajuste do modelo: método de minimização Box-Draper . . . . .	85
5.2	Solver <i>fmincon</i> . . . . .	86
5.3	Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov . . . . .	87
5.4	Método Estatístico de Convergência Geweke . . . . .	89
<b>III</b>	<b>ESTUDOS DE MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL OPERADOS EM BATELADA SEQUENCIAIS</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DA BORRA DE CAFÉ . . . . .</b>	<b>93</b>
6.1	Objetivos Específicos . . . . .	93
6.2	Metodologia . . . . .	93
6.2.1	Fase Experimental . . . . .	93
6.2.2	Fase de modelagem matemática . . . . .	95
6.3	Resultados e Discussões . . . . .	104
6.3.1	Calibração do modelo ADM1 para degradação de compostos fenólicos e produção de metano . . . . .	104
6.4	Conclusões . . . . .	111
<b>7</b>	<b>MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ SOLÚVEL . .</b>	<b>113</b>
7.1	Objetivos Específicos . . . . .	113
7.2	Metodologia . . . . .	113
7.2.1	Fase Experimental . . . . .	113
7.2.2	Fase de modelagem matemática . . . . .	116
7.2.3	Resultados e Discussões . . . . .	117
7.2.3.1	Calibração do modelo ADM1 para consumo de DQO, degradação de compostos fenólicos e produção de metano . . . . .	117
7.3	Conclusões . . . . .	122
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS . . . . .</b>	<b>125</b>

<b>9</b>	<b>PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>127</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>129</b>
	<b>APÊNDICES . . . . .</b>	<b>141</b>
	<b>APÊNDICE A – CÓDIGOS MATEMÁTICOS USADOS NO SOFTWARE DE MATLAB . . . . .</b>	<b>143</b>
<b>A.1</b>	<b>Modelo ADM1 modificado para Digestão Anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café operados em bateladas sequenciais . . . . .</b>	<b>143</b>
A.1.1	Estruturação matemática das rotas metabólicas para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e, consumo e degradação de ácidos . . . . .	143
A.1.2	Método de Minimização Box-Draper para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e para o consumo e degradação de ácidos . . . . .	155
A.1.3	Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos . . . . .	158
<b>A.2</b>	<b>Modelo ADM1 modificado para efluentes do processamento de café solúvel operados em batelada sequenciais . . . . .</b>	<b>163</b>
A.2.1	Estruturação matemática das rotas metabólicas para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos . . . . .	163
A.2.2	Método de Minimização Box-Draper para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos . . . . .	175
A.2.3	Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e consumo e degradação de ácidos . . . . .	177
	<b>ANEXOS . . . . .</b>	<b>183</b>
	<b>ANEXO A – PARÂMETROS FIXOS DO MODELO ADM1 . . . . .</b>	<b>185</b>
	<b>ANEXO B – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS EQUAÇÕES PRESENTES NO MODELO ADM1. . . . .</b>	<b>191</b>



Parte I

**CONTEXTUALIZAÇÃO**



## 1 INTRODUÇÃO

A rápida urbanização, industrialização e desenvolvimento agrícola, associados ao aumento da demanda por matérias-primas e energia em função do crescimento da população, levaram ao incremento da produção de resíduos do setor agroindustrial. Nesse contexto, diversas alternativas de tratamento de resíduos orgânicos foram propostas a fim de promover a recuperação de energia a partir de fontes renováveis, observou-se nos últimos tempos pesquisas acerca dos processos de digestão anaeróbia, em que uma ampla gama de microrganismos promove a degradação de matéria orgânica na ausência de oxigênio e potencial redox redutor (negativo), realizando reações bioquímicas dentro de reatores bioquímicos, para transformar a matéria orgânica complexa em dióxido de carbono, hidrogênio e metano como produto principal do processo da digestão anaeróbia (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003).

No setor agroindustrial no Brasil, uma das potenciais fontes de recuperação de energia é o emprego da digestão anaeróbia dos resíduos de processamento de café solúvel. Estima-se que os resíduos gerados no processamento do café (celulose e casca) representam 45% da fruta (MURTHY; NAIDU, 2012). Segundo Banti e Abraham (2021), a geração anual estimada de resíduos sólidos oriundos do processamento do café é de 430.920 toneladas por ano para a casca e 72.960 toneladas por ano para a polpa de café que é um grande recurso, e que entre 5000 e 15000 litros de águas residuárias são gerados por cada tonelada de café processado (WOLDESENBET; WOLDEYES; CHANDRAVANSI, 2014). A borra de café é um resíduo sólido proveniente do processo de extração de café, e se dá a temperaturas elevadas, para obtenção de substâncias aromatizantes (COUTO *et al.*, 2009). Estima-se que anualmente cerca de seis milhões de toneladas de borra de café são produzidas em todo o mundo (MUSSATTO *et al.*, 2011b), considerando que cada tonelada de café verde produz 650 kg de borra de café (MURTHY; NAIDU, 2012).

A borra de café tem uma fração sólida (celulose, hemicelulose, lignina, lipídeos, proteínas e polifenóis) de elevada umidade. Este resíduo é destinado para aterros e lixões, incineração, compostagem e fertilizantes, ração animal, biocombustíveis e energia, indústria alimentícia, indústria cosmética e farmacêutica, biopolímeros e adsorventes (GEWANDSZNAJDER M. R.; PIRES, 2020). No caso da destinação da borra de café para aterros, é atualmente o método mais usado, mas este método causa problemas ao meio ambiente, como contaminação do solo e das águas subterrâneas, infecção fúngica estendida (CHAKRABARTI *et al.*, 2019), cheiro desagradável (DU; LI; YU, 2021), emissão de gases de efeito estufa (KIRBIYIK, 2019; SOARES *et al.*, 2015). Diante disso, Zheng *et al.* (2017), propôs uma alternativa para o melhor aproveitamento da borra de café mediante o emprego do processo da liquefação hidrotérmica (LHT), que pode converter

componentes orgânicos complexos com alto teor de umidade, em óleo bruto a temperatura e pressão elevadas, sem a necessidade de secagem prévia da biomassa.

Nesse contexto, [Dias \(2020\)](#), estudou a digestão anaeróbia (DA) de efluente de liquefação hidrotérmica (LHT) da borra de café, em que a DA do efluente pós-hidrotérmico da borra de café foi investigada como uma opção de tratamento e foi avaliada quanto ao seu potencial de recuperação de energia por meio da produção de metano. Com este trabalho comprovou-se que com uma demanda química de oxigênio (DQO) inicial de  $4000 \text{ mg DQO L}^{-1}$  do material orgânico, teve o melhor desempenho da digestão anaeróbia do reator de bateladas sequenciais, atingindo um valor máximo de  $187 \text{ mL CH}_4\text{g}^{-1}\text{DQO}_{\text{adicionado}}$ , com uma eficiência de remoção de DQO e fenóis totais de 60% e 48%, respectivamente, e uma queda acentuada foi observado no rendimento de metano quando a concentração inicial de compostos fenólicos excedeu  $900 \text{ mg GAE}$  (Equivalentes de Ácido Gálico)  $\text{L}^{-1}$ .

Grande parte dos grãos processados e torrados no mundo vai para a produção de café solúvel. Este processo gera um efluente líquido rico em matéria orgânica e compostos fenólicos, potencialmente tóxicos. O resíduo produzido durante o processamento de café solúvel é um efluente, gerado por processos de concentração, evaporação, extração e pela limpeza de equipamentos ([CLARKE; MACRAE, 1987](#)). Estima-se que durante a produção de  $1 \text{ kg}$  de café solúvel são gerados entre 40 e 45 litros de águas residuárias ([OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011](#)), os compostos fenólicos afetam negativamente o meio ambiente e a saúde humana ([BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014](#)). Além disso, este efluente contém pigmentos castanhos escuros e alta demanda química de oxigênio (DQO) causando danos ambientais para os corpos de água receptores ([PANCHANGAM; JANAKIRAMAN, 2015; TOMIZAWA et al., 2016](#)).

Estes efluentes, da mesma forma que o efluente líquido proveniente da LHT da borra de café, podem ser tratados mediante processos de DA, diminuindo assim seu potencial poluidor, fornecendo ainda uma fonte de energia em função do possível aproveitamento do metano. Diante desse cenário, [Huaccha \(2022\)](#) estudou a DA de água residuária da produção de café solúvel, propondo uma alternativa para a redução da sua concentração de matéria orgânica, com geração de energia (metano) e ácidos voláteis. Portanto, o processo da DA mostra-se como uma alternativa de sustentabilidade do meio ambiente. Nesse estudo foram avaliados as seguintes características: produção de metano ( $\text{NmLCH}_4$ ), consumo de matéria orgânica expressa em DQO ( $\text{mgDQOL}^{-1}$ ) e degradação de compostos fenólicos ( $\text{mgGAEL}^{-1}$ ), em que a maior produção de metano foi de  $1184,28 \text{ NmLCH}_4$ , quando a carga orgânica foi aplicada concentrações de  $9500 \text{ mgL}^{-1}$ , e nessas condições, obtive-se remoções máximas de DQO de 66,83 %. Sendo assim, a DA é capaz de converter a matéria orgânica complexa em energia como metano e hidrogênio ([ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003](#)).

Além de conhecer os processos envolvidos na digestão anaeróbia dos resíduos da



produção de café solúvel, também é importante modelar matematicamente esses sistemas a fim de entender os numerosos fatores biológicos, químicos e físicos que afetam a produção de energia (metano e hidrogênio). A modelagem matemática, tem sido a ferramenta mais utilizada nos últimos tempos para encontrar formas de controlar, melhorar e simular o desempenho do processo da digestão anaeróbia de águas residuárias da forma mais eficiente e com baixo custo possível. Nesse contexto, um dos modelos matemáticos mais conhecidos na área da DA é o *Anaerobic Digestion Model N° 1* (ADM1), que foi proposto por pesquisadores da *International Water Association* (IWA) (BATSTONE *et al.*, 2002). O ADM1 é um modelo matemático estruturado que descreve desde a desintegração da matéria orgânica complexa até a produção de metano e  $CO_2$ , que são os principais produtos da DA. Este modelo consiste não apenas em processos bioquímicos como a hidrólise, acidogênese (fermentação), acetogênese (oxidação anaeróbia de ácidos orgânicos) e a metanogênese (formação de metano), mas também leva em consideração processos físico-químico (incluindo associação e dissociação de íons e transferência de gás líquido, etc.) (SUN *et al.*, 2021). Destaca-se que esses processos são descritos mediante equações diferenciais que podem ser modificadas ou adicionadas dependendo do tipo do reator e das características físico-químicas da água residuária a ser analisada.

Nesse sentido, o presente trabalho tem a proposta de avaliar e incorporar o modelo cinético para degradação de compostos fenólicos e consumo da matéria orgânica (DQO) ao ADM1 proposto por Batstone *et al.* (2002), aplicando-o especificamente para a digestão anaeróbia do processo da LHT da borra de café, e para o efluente do processamento de café solúvel na produção de metano, operados em reatores de tipo batelada sequencial. Atualmente, o modelo conta com várias modificações, incluindo: competição entre sulfetogênese e metanogênese proposta por Batstone, Keller e Steyer (2006), produção de hidrogênio por Gadhamshetty *et al.* (2010), Antonopoulou *et al.* (2012) e Guellout *et al.* (2018).

Outros estudos desenvolvidos foram para a redução de sulfato, dinâmica de micronutrientes nos processos anaeróbios, alterações de rotas metabólicas e processamento da vinhaça proveniente de cana de açúcar em um reator em batelada e acidogênico para determinar quais vias metabólicas ocorrem no sistema segundo Fedorovich, Lens e Kalyuzhnyi (2003), Flores-Alsina *et al.* (2016), Blanco, Oliveira e Zaiat (2019) e Couto *et al.* (2019) respectivamente. Além disso, o ADM1 foi modificado para diferentes configurações de reatores (metanogênico ou acidogênico) usados no processamento anaeróbio da vinhaça de cana de açúcar. Couto (2021) assumiu a ausência de metanogênese e acetogênese no reator acidogênico e foram incluídas as seguintes rotas metabólicas:  $Lactato + Acetato \rightarrow Butirato + Hidrogênio$ ,  $Glicerol \rightarrow Butirato + Hidrogênio$ ; e  $Lactato \rightarrow Acetato + Propionato$ , sendo esta última incorporada ao modelo para descrever o processamento de vinhaça em um reator em batelada para concentrações inferiores a  $30 \text{ kg DQO m}^{-3}$ .

A estrutura básica do ADM1 também foi implementada para incluir processos de biodegradação de compostos fenólicos para simular a co-digestão anaeróbica de resíduos de lagar de azeite à temperatura mesófila, com o fim de incluir processos de biodegradação de compostos fenólicos em benzoato e depois em acetato; os resultados obtidos neste estudo mostram que o modelo ADM1 implementado pode prever com precisão adequada os resultados de estado estacionário de vazão de gás, pH do efluente e as concentrações de fenóis solúveis em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH) (FEZZANI; CHEIKH, 2009a).

Diante da escassez de modelos na literatura que contemplem a remoção de compostos fenólicos presentes em resíduos do processamento de café solúvel, o presente trabalho se propõe a incorporar tais rotas ao ADM1. Com isso, pretende-se estudar dois resíduos distintos do processamento de café solúvel, a fase aquosa do processo de liquefação hidrotérmica da borra de café e o efluente final oriundo de uma planta de processamento de café.

## 1.1 Objetivos Gerais e Específicos

Este trabalho de dissertação de mestrado visa desenvolver um modelo baseado na plataforma ADM1 para descrever a produção de metano e a degradação de compostos fenólicos a partir da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, e da digestão anaeróbia do efluente do processamento do café solúvel.

Os objetivos específicos, visando atender o objetivo geral deste trabalho, foram os seguintes:

- ◇ Obter um modelo baseado no ADM1 com rotas metabólicas para a remoção dos compostos fenólicos presentes no efluente de café solúvel;
- ◇ Calibrar o modelo a partir dos dados experimentais para o processo da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café;
- ◇ Determinar estatisticamente os parâmetros livres propostos para degradação de compostos fenólicos usando o método MCMC;
- ◇ Realizar a validação cruzada do modelo com os dados experimentais da digestão anaeróbia dos efluentes gerados no processamento de café solúvel.

## 1.2 Esquematização da Tese

Para melhor entendimento, o presente trabalho está dividido em quatro partes gerais conforme mostra a [Figura 1](#).

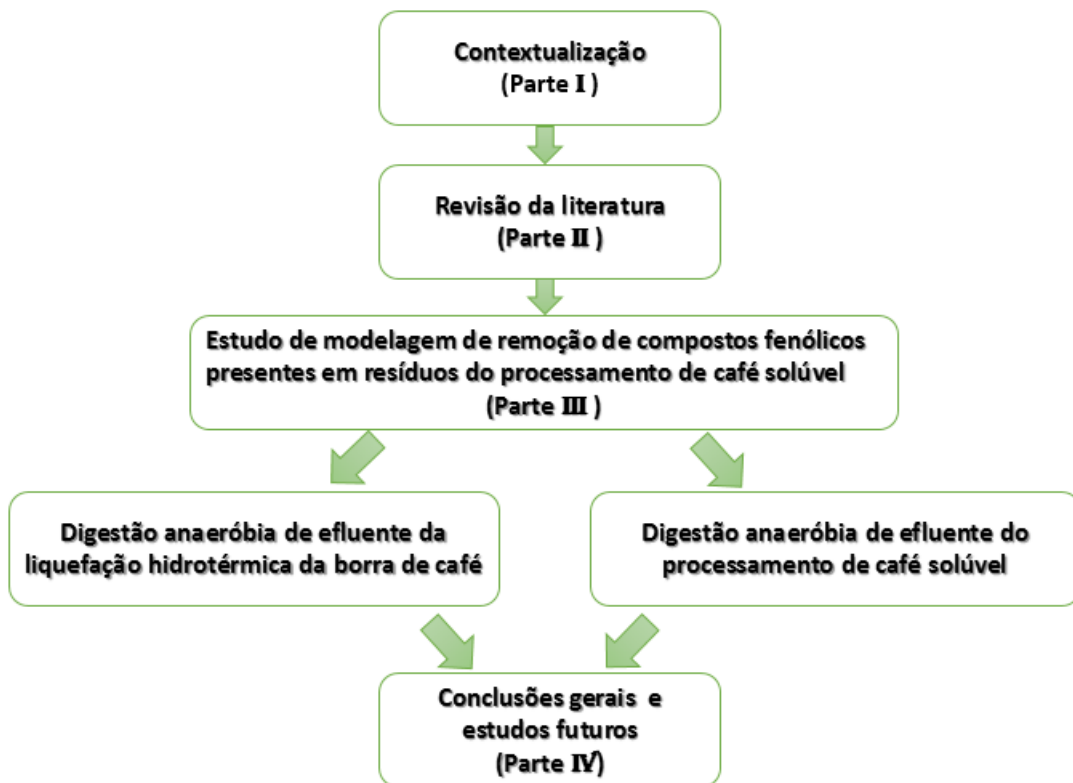


Figura 1 – Estrutura da Tese

Fonte: Do autor

A primeira parte, inserida nesta seção, fornece a contextualização geral desta pesquisa, bem como o objetivo geral e a estrutura de tese. Na segunda parte do estudo, foi realizada uma revisão da literatura que detalha todos os tópicos relevantes para a compreensão dos resultados e discussões acerca dos resíduos gerados durante o processamento do café solúvel, incluindo resíduos sólidos como a borra de café, e líquidos como o efluente líquido do processamento de café solúvel. Em seguida, é feita a descrição do processo de digestão anaeróbia, com destaque para a digestão anaeróbia de compostos fenólicos. Também é apresentado o referencial teórico do modelo ADM1 e a implementação das equações referentes à degradação de compostos fenólicos. Por fim, são descritos os métodos matemáticos e estatísticos utilizados na minimização, otimização e validação do modelo ADM1. A terceira parte apresenta estudos de modelagem cinética de remoção de compostos fenólicos, consumo da DQO, produção de metano e por último, consumo e produção de ácidos orgânicos presentes nos resíduos gerados no processamento de café solúvel. Esta etapa foi dividida em duas seções, sendo a primeira em digestão anaeróbia de efluentes da liquefação hidrotérmica da borra de café e a segunda a digestão anaeróbia de efluentes do processamento de café solúvel. Finalmente, na quarta e última parte desta tese tem-se as conclusões gerais e propostas de estudos futuros.

Além disso, os códigos matemáticos desenvolvidos neste trabalho podem ser encontrados no Apêndice, e os materiais complementares nos Anexos.

**Parte II**

**REVISÃO DA LITERATURA**



## 2 RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL

### 2.1 PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL

O café instantâneo, também chamado de café solúvel e café em pó, é uma bebida proveniente da fermentação dos grãos de café. Cerca de 20% dos grãos de café processados são usados para fazer café instantâneo (FOOD TECHNOLOGY, 2022).

O processamento de café solúvel começa com a colheita e limpeza dos grãos de café, em seguida esses grãos verdes são torrados para realçar o sabor e o próprio aroma, tudo isso é feito em cilindros rotativos que contêm gases de combustão quente que é usado para a torrefação. Quando a temperatura do grão atinge 165 °C, inicia-se a torra; o tempo que leva esses cilindros para completar a torrefação dos grãos é de 8 a 15 minutos, mas se a torrefação ocorre em sistemas compostos por leito fluidizados, o tempo que leva é apenas de 30 segundos a 4 minutos. Após a torrefação, os grãos são moídos. Normalmente, o ajuste da moagem pode tornar o produto mais fino ou mais grosso. No caso do café solúvel, os grânulos devem ser mais grossos. Após a moagem, o café é dissolvido em água, esse processo é chamado de extração. A água é adicionada em 5-10 colunas de percolação a temperaturas de 155-180 °C (FOOD TECHNOLOGY, 2022).

Outro processo não menos importante é o tratamento de extrato, nesse, ocorre a decantação de impurezas grossas e alcatrões<sup>1</sup>, após isto o produto é bombeado até às centrifugas para que fique sem nenhum sedimento e alcatrões; em seguida, há o processo de recuperação de aroma, por meio do envio do extrato ao estágio de concentração (CAFEICULTURA, 2022). A etapa de concentração (porcentagem de sólidos no extrato) é frequentemente interpretada como rendimento da extração, nesse sentido, existem vários métodos para concentrar o extrato de café, por exemplo:

- Evaporação: é um processo pelo qual parte da água do extrato da extração é evaporada por evaporadores de filme descendentes ou evaporadores de placas;
- Spray chilling: este processo acontece a temperaturas muito baixas;
- Secagem (*Spray Drying*): o extrato é bombeado até alcançar o bico atomizador localizado no topo da torre spray onde o ar quente (200°C) é soprado em fluxo em contra-corrente ao extrato;

---

<sup>1</sup> Alcatrões de café: são encontrados na forma de líquidos ou sólidos em que os alcatrões líquidos são solúveis em água, enquanto os sólidos são insolúveis. Os alcatrões líquidos são obtidos por meio da destilação a vácuo de óleos de café, enquanto os sólidos são obtidos por meio da destilação com solventes orgânicos e são usados principalmente como aditivos alimentares. Após isto o produto é bombeado às centrifugas para que fique sem nenhum resíduo sólido mais grosseiro e alcatrões (ALVES, 2003).

- Liofilização (Freeze Drying): é o método mais avançado de desidratação para melhorar a qualidade do café solúvel, este método mantém o aroma do café devido às baixas temperaturas (-20°C) e a ausência de fluxo de ar introduzido no equipamento durante o processo de secagem;
- Por último o processamento do café solúvel conclui com a cristalização, granulação e secagem a frio.

O processamento de café solúvel dá origem a elevadas quantidades de resíduos sólidos (borra de café) e líquidos (efluente líquido do processamento de café solúvel).

## 2.2 RESÍDUO SÓLIDO: BORRA DE CAFÉ

O café é uma das bebidas mais populares no mundo, sendo consumida por suas propriedades estimulantes e refrescantes. No entanto, devido ao seu amplo consumo, a indústria do café gera quantidades significativas de resíduos, principalmente durante o processamento do café solúvel. Um desses resíduos notáveis é a borra de café, conforme destacado por (MUSSATTO *et al.*, 2011a). A borra de café é o resíduo sólido obtido durante o tratamento do pó de café com água quente ou vapor para a preparação do café solúvel.

No entanto, quase 50% da produção mundial de café é processada para preparação de café solúvel, que gera cerca de 6 milhões de toneladas de borra de café por ano (MUSSATTO *et al.*, 2011a). Nesse sentido, nos últimos anos a borra de café vem tomando importância, pois são gerados em grandes quantidades todos os anos, representando um grande risco de poluição ambiental e tóxico para a saúde humana e de outros seres se lançados sem tratamento no meio ambiente (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014).

A borra de café apresenta mais de mil compostos orgânicos (proteínas, carboidratos, taninos, fibras, cafeína, celulose, nitrogênio não proteico, ácidos graxos, aminoácidos, polifenóis, minerais, lignina e polissacarídeos, galactomananas, arabinogalactanas e outros), dos quais 700 compostos voláteis permanecem insolúveis ou devem ser valorizados de diferentes maneiras (ATABANI *et al.*, 2019; SIMÕES *et al.*, 2013; AKGÜN *et al.*, 2014). Nesse contexto, é importante ressaltar as porcentagens dos principais compostos presentes na borra de café, que incluem lipídeos (9-15% M/M), polissacarídeos (45-55% M/M), proteínas (13-17% M/M), alcaloides como a cafeína (0,007-0,50%), trigonelina, minerais (K, Mg, P, Ca, Na, Fe, Mn e Cu) (0,25-1,6% M/M) e compostos fenólicos (1-1,5% M/M) (CRUZ *et al.*, 2012); (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014); (CAMPOS-VEGA *et al.*, 2015) e (ZABANIOTOU; KAMATEROU, 2019). Além disso, a borra de café contém uma quantidade significativa de polissacarídeos, incluindo celulose (10%) e hemicelulose (30-



40%), que engloba galactomananas e arabinogalactanas tipo II (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018).

Essas características têm motivado uma colaboração significativa entre o setor produtor de café solúvel e pesquisadores, com o objetivo de encontrar novos métodos de destinação, tratamento e potenciais usos para esse resíduo. Isso possibilitaria a reutilização ou mesmo a reciclagem da borra de café, contribuindo para otimizar o ciclo da indústria cafeeira por meio da aplicação de tecnologias inovadoras.

No sentido de buscar alternativas para o melhor gerenciamento dos resíduos gerados no processamento de café, Echeverria e Nuti (2017) propõem alternativas para destinação da borra de café, como: compostagem e fertilizantes (CRUZ *et al.*, 2015; GOMES *et al.*, 2014), co-compostagem (LIU; PRICE, 2011; ZHANG; SUN, 2017), produção de biodiesel e etanol (ATABANI *et al.*, 2018; DANG; NGUYEN, 2019; SARNO; IULIANO, 2018; MUEANMAS *et al.*, 2019), indústria alimentícia, indústria cosmética e farmacêutica (MARTINEZ-SAEZ *et al.*, 2017; CABALLERO-GALVÁN *et al.*, 2018; HUDECKOVA *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2018), substrato de crescimento para cogumelos e biopolímeros (OBRUCA *et al.*, 2015; OBRUCA *et al.*, 2014). É importante destacar que o gerenciamento inadequado desse resíduo pode acarretar problemas ambientais, tais como a contaminação do solo e das águas subterrâneas, disseminação de infecções fúngicas (CHAKRABARTI *et al.*, 2019), ocorrência de odores desagradáveis (DU; LI; YU, 2021) e emissões de gases de efeito estufa (KIRBIYIK, 2019; SOARES *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, tem-se verificado um crescente interesse na utilização da borra de café para a produção de biocombustível líquido por meio de processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) (YANG *et al.*, 2016b; YANG *et al.*, 2016a; YANG *et al.*, 2017). Esses processos termoquímicos de conversão necessitam de secagem prévia da biomassa por apresentar alto teor de umidade na sua composição (CHEN *et al.*, 2015; KELKAR *et al.*, 2015).

Outra alternativa para o melhor aproveitamento da borra de café é o emprego do processo da liquefação hidrotérmica (LHT), o qual visa converter componentes orgânicos complexos com alto teor de umidade, em óleo bruto (*biocrude oil* - BCO) a temperatura (220 a 370°) e pressões elevadas (6-15 MPa), sem a necessidade de secagem prévia da biomassa (ZHENG *et al.*, 2017). Além disso, o processo de LHT não se limita à conversão de compostos lipídicos, mas também converte as proteínas e carboidratos em óleo bruto que estão presentes na biomassa do resíduo (TIAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013). Grande quantidade de água residuária é gerada nesse processo, a qual apresenta elevada concentração de nutrientes e matéria orgânica, além da presença de compostos tóxicos que acarretam um risco à saúde e poluente para o meio ambiente (MARCILLA *et al.*, 2013).

Nesse contexto, Dias (2020) estudou a digestão anaeróbia (DA) do efluente da liquefação hidrotérmica (LHT) da borra de café foi investigada. O objetivo era avaliar

a DA do efluente pós-tratamento hidrotérmico da borra de café como uma opção de tratamento para esse resíduo. Além disso, o estudo examinou o potencial desse processo para a recuperação de energia por meio da produção de metano e degradação da matéria orgânica. Reatores em bateladas sequenciais foram submetidos a níveis crescentes da demanda química de oxigênio (DQO)<sup>2</sup> de  $1,0 \text{ kgDQOm}^{-3}$  para  $8,0 \text{ kgDQOm}^{-3}$ , para permitir a adaptação gradual da biomassa à recalcitrância e toxicidade do substrato. A maior taxa de remoção de matéria orgânica mediada como DQO foi observada para valores da DQO inicial de  $4,0 \text{ kgDQOm}^{-3}$ . Sob esta condição, o rendimento médio de metano foi  $187 \pm 13 \text{ mL CH}_4 \text{ g}^{-1}$  DQO adicionado, com DQO média e eficiências de remoção de fenóis totais de  $60 \pm 1\%$  e  $48 \pm 4\%$ , respectivamente. A produção de metano representou um aumento de  $22,8\%$  na energia recuperada de borra de café.

Devido a digestão anaeróbia da fase aquosa da LHT da borra de café ser um processo termoquímico severo (temperaturas e pressões elevadas), leva à formação de compostos recalcitrantes potencialmente tóxicos à metanogênese, dentre eles os compostos aromáticos não fenólicos, lignina solúvel e os compostos fenólicos (CAPRARIIS *et al.*, 2017; TOMMASO *et al.*, 2015). Nesse sentido, uma avaliação cinética revelou que o rendimento de metano diminuiu drasticamente para concentrações iniciais de compostos fenólicos acima de  $900 \text{ mg}$  de GAE (Equivalentes de Ácido Gálico)  $L^{-1}$ .

A presença de compostos fenólicos em efluentes de águas residuárias pode estar relacionada à biodegradação de compostos xenobióticos, como pesticidas, aminoácidos aromáticos naturais e polímeros aromáticos, por exemplo, ácidos húmicos ligninas taninos, em materiais vegetais (LEVÉN; NYBERG; SCHNÜRER, 2012; SCHIE; YOUNG, 1998).

### 2.3 RESÍDUO LÍQUIDO: EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL

Os resíduos líquidos são gerados em cada etapa do processamento do café solúvel que utiliza água. Nos últimos anos, o crescimento do mercado de café instantâneo, influenciado pelo desejo do consumidor moderno por um produto de conveniência, tem sido impressionante pelo fato que o café solúvel permite ao consumidor preparar o café de forma fácil e rápida, sem o uso de nenhum equipamento e sem ter que descartar o pó úmido. Conseqüentemente, a produção de café solúvel dá origem a elevados volumes de efluentes de águas residuárias com alto potencial poluidor para o meio ambiente se não for devidamente reaproveitado antes de ser lançado no meio ambiente, tornando-se tóxico para a saúde humana (CAMPOS *et al.*, 2021).

Durante o processamento de café solúvel são gerados aproximadamente entre 40 e 45 L de águas residuárias por quilogramas de café (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ,

<sup>2</sup> Unidade da DQO: Neste trabalho, a concentração de DQO será expressa em  $\text{kgDQOm}^{-3}$  ou  $\text{mgDQOL}^{-1}$ , pois o modelo ADM1 utiliza essa unidade como padrão (BATSTONE *et al.*, 2002).

2011). Estudos sob águas residuárias do processamento de café tem sido relatado por vários autores em que destacam que esses efluentes são caracterizadas por apresentar demanda química de oxigênio (DQO) muito elevada, demanda biológica de oxigênio (DBO) elevada, conteúdo ácido, odor e cor (CHAGAS *et al.*, 2015; NAVITHA; KOUSAR, 2018; PADMA-PRIYA *et al.*, 2015; WOLDESENBET; WOLDEYES; CHANDRAVANSI, 2014). Além disso, também apresenta outros compostos orgânicos como a cafeína, açúcares e compostos fenólicos, impróprios para descarte direto no solo ou cursos d'água (GONÇALVES *et al.*, 2008); e macromoléculas como ligninas, taninos, ácido húmico, polissacarídeos e proteínas (CHU, 2012; MUSSATTO *et al.*, 2011b; RODRIGUES; BRAGAGNOLO, 2013).

Segundo Wang *et al.* (2004), a composição da água residuária do processamento do café solúvel depende dos tipos de processos usados na extração e secagem desenvolvidos, bem como das técnicas utilizadas para efetuar a remoção dos sólidos. Portanto, em termos de DQO, a qualidade das águas residuárias pode variar de cerca de  $4,0 \text{ kgDQO}^{-3}$  a valores tão altos quanto  $6,0 \text{ kgDQO}^{-3}$ . Os valores dos parâmetros físico-químicos do efluente do processamento do café solúvel são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos de efluente do processamento de café

Parâmetros	Valores	Referências
Cor (Pt – Co)	3168	Ibarra-Taquez <i>et al.</i> (2017)
Total de sólidos dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1200	Saxena (2016)
Sólidos suspensos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	18756	Saxena (2016)
Sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	21865	Pires <i>et al.</i> (2021)
	19956	Saxena (2016)
Turbidez (NTU)	20,4 - 40	Wisniewski, Slater e Savelski (2018)
<i>pH</i>	4,71	Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2021)
	4,6	Ibarra-Taquez <i>et al.</i> (2017)
	4,2	Pires <i>et al.</i> (2021)
DQO ( $\text{mgL}^{-1}$ )	3610	Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2021)
	3465	Ibarra-Taquez <i>et al.</i> (2017)
	6500	Pires <i>et al.</i> (2021)
COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1301	Ibarra-Taquez <i>et al.</i> (2017)
CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	4900	Wisniewski, Slater e Savelski (2018)
	3130	Pires <i>et al.</i> (2021)
NT ( $\text{mgL}^{-1}$ )	28	Saxena (2016)
K ( $\text{mgL}^{-1}$ )	42	Saxena (2016)
P ( $\text{mgL}^{-1}$ )	3,9	Saxena (2016)
AGV ( $\text{mgL}^{-1}$ )	27	Saxena (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Rattan *et al.* (2015), as águas residuárias do café solúvel devem ser tratadas antes de serem despejadas no meio ambiente. As características descritas na Tabela 1, como a cor escura das águas residuárias, normalmente o baixo *pH* e o alto teor orgânico causam problemas como a depleção de oxigênio nos corpos d'água quando os efluentes são lançados sem o devido tratamento. A recuperação de água advindas de efluentes industriais de alimentos e bebidas tem se mostrado eficaz, tanto ambiental quanto economicamente

(WISNIEWSKI; SLATER; SAVELSKI, 2018). Nesse sentido, alguns métodos estão sendo estudados como a adsorção e biofiltração de areia e mais novos a oxidação eletroquímica e ozonização, têm sido uns dos métodos mais usados para a purificação de água de efluentes industriais de alimentos e bebidas (BOSAK *et al.*, 2016; CÁRDENAS *et al.*, 2009).

Nesse contexto, diferentes estudos foram propostos para a recuperação de água e energia a partir de efluentes do processamento de café solúvel. Fernandez e Forster (1994), realizaram estudo comparativo do funcionamento de dois filtros anaeróbios um sob condições mesofílicas e outro sob condições termofílicas operados a temperaturas de 37 e 55 °C respectivamente, para tratar águas residuárias sintética de café solúvel, além disso, obter a remoção de DQO (%), produção de gás ( $Ldia^{-1}$ ) e produção de metano (%). Os resultados mostraram que o filtro mesofílico apresentou um melhor desempenho em termos de remoção de DQO, produção de gás e rendimento de metano do que o filtro termofílico quando a carga foi aumentada de 4,0 para 6,0  $kgDQO^{-3}$ .

As medições das concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) no efluente do filtro mesofílico mostraram que tanto o acetato quanto o propionato estavam presentes em baixas concentrações. No entanto, no filtro termofílico exibiu um grau apreciável de instabilidade, sugerindo que a água residuária sintética de café solúvel continha algum componente (ou combinação de componentes) que tinha um efeito inibitório sobre os processos anaeróbios na faixa de temperatura termofílica. Observou-se também que há uma inibição do sistema que foi atribuída à presença de compostos fenólicos.

Dinsdale, Hawkes e Hawkes (1997) realizaram um estudo sobre a digestão anaeróbia do efluente líquido da produção de café solúvel em um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente ou também chamado de *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor* (UASB). O efluente de café obtido da fábrica Nestle (Hayes, Londres, Reino Unido) apresentou valores altos de carga orgânica, apresentando valores de DQO na faixa de 7,4 a 18,0  $kgDQO^{-3}$  em comparação com 4,0  $kgDQO^{-3}$ . Isso pode levar a concentrações muito mais elevadas de compostos inibidores presentes neste efluente específico. A digestão anaeróbia da água residuária do café instantâneo foi conduzida por mais de 100 dias em reatores UASB sob condições mesofílicas (35 °C) e termofílicas (55 °C). Ambos reatores UASB alcançaram uma operação estável com taxas de carregamento orgânico (TCO) de até 10,0  $kgDQO^{-3}$  e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24h. Taxas de carregamento orgânico mais elevadas para o reator mesofílico resultaram em falhas do reator devido ao aumento das concentrações de ácidos graxos voláteis totais (AGVT). O UASB sob condições termofílicas alcançou uma operação estável em uma TCO de 11,4  $kgDQO^{-3}d^{-1}$  (TDH de 21h), mas uma TCO de 13,3  $kgDQO^{-3}d^{-1}$  (TDH de 18h) resultou em aumento nos AGV de 80 para 600  $mgL^{-1}$ . O rendimento de metano foi de  $2,9 \times 10^{-4} L/mgDQO$  para o reator mesofílico e  $2,7 \times 10^{-4} L/mgDQO$  para o reator termofílico, ambos abaixo do valor teórico de  $3,5 \times 10^{-4} L/mgDQO$ . Os pesquisadores concluíram que tanto a DA sob

condições mesofílicas quanto sob condições termofílicas podem ser usadas com sucesso no tratamento de efluentes de produção de café instantâneo em reatores UASB.

Dessa forma, [Huaccha \(2022\)](#), estudou a digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel, com o fim de adicionar valor ao efluente da produção de café solúvel por meio da determinação de condições ótimas de processo para a formação de metano e ácidos voláteis. Como consequência não menos importante, o projeto teve como objetivo propor uma alternativa para a mitigação do potencial impacto ambiental negativo dos efluentes da produção de café com aumento da sustentabilidade energética das plantas produtoras de café solúvel.

Este estudo foi desenvolvido em reatores de batelada sequenciais (1000 mL), e submetidos a níveis crescentes da demanda química de oxigênio (DQO) de 2500 a 9500  $mgDQOL^{-1}$  à temperatura mesofílicas (37 °C) por um período de 15 dias, foram estudados 10 ciclos de estudo das quais, 4 ciclos correspondem aos ciclos de pré-exposição, e 6 ciclos foram destinadas a determinação de parâmetros cinéticos (matéria orgânica (DQO), ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico, compostos fenólicos e de produção de metano) de degradação anaeróbia. Com tudo isso, [Huaccha \(2022\)](#) observou que a maior taxa de produção de metano foi de 1073,62 e 1184,28  $NmL CH_4$ /dia essa produção ocorreu quando as cargas orgânicas estavam entre 7500 e 9500  $mgDQOL^{-1}$  respectivamente, e com remoção de DQO de 66,43 e 63,83 %, respectivamente.



### 3 PROCESSOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA: RECUPERAÇÃO DE ENERGIA

A digestão anaeróbia (DA) emerge como uma solução viável para tratar efluentes provenientes do processamento de café solúvel, que frequentemente possuem altas concentrações de matéria orgânica. Esse método é notavelmente econômico devido à sua capacidade de recuperar energia por meio da produção de biogás, principalmente o metano ( $CH_4$ ), que é o principal subproduto da DA. Além disso, a DA tem um impacto ambiental limitado e é caracterizada pela baixa geração de lodo, que se estabiliza ao final do processo (ATELGE *et al.*, 2020).

Além disso, a produção de metano via DA de culturas energéticas e agro-resíduos orgânicos traz um benefício à sociedade ao fornecer um combustível limpo a partir de fontes renováveis no mercado emergente que pode ser transformado em energia elétrica, energia térmica e assim por diante. Esta substituição de combustíveis fósseis traz benefícios ambientais, como a redução do aquecimento global e da chuva ácida (CHYNOWETH; OWENS; LEGRAND, 2001).

A digestão anaeróbia é dividida em quatro principais etapas, de acordo com as transformações que ocorrem dentro de reatores bioquímicos que contêm compostos orgânicos: hidrólise, acidogênese (fermentação), acetogênese (oxidação anaeróbia de ácidos orgânicos) e metanogênese (BATSTONE *et al.*, 2002). Nas primeiras etapas de hidrólise e acidogênese, atuam as bactérias hidrolíticas e fermentativas na qual convertem compostos de cadeia longa como polímeros (carboidratos, lipídeos e proteínas) em compostos de cadeia curta que são mais facilmente absorvidos através da parede celular, obtendo-se ácidos graxos voláteis ( $AGV_S$ ), álcoois,  $CO_2$  e  $H_2$ . Na etapa de acetogênese, atuam as bactérias acetogênicas convertendo ácidos orgânicos e álcoois em ácido acético,  $H_2$  e  $CO_2$ . Esses compostos obtidos são utilizados na etapa de metanogênese pelas arqueias metanogênicas na produção de metano (metanogênese); as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas transformam o  $H_2$  e  $CO_2$  em  $CH_4$ , e as arqueias metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato (MCCARTY; SMITH, 1986). A Figura 2 demonstra as vias metabólicas possíveis dentro do processo de digestão anaeróbia incluindo hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese para resíduos particulados complexos.

Segundo Li, Chen e Wu (2019), a digestão anaeróbia, devido à limitação de oxigênio, muitos microrganismos oxidam as substâncias orgânicas em condições limitadas e, em seguida, criam um equilíbrio de reação óxido-redutora. Entre as espécies mais importantes para a produção de metano estão os microrganismos metanogênicos. Portanto, manter condições favoráveis para esses microrganismos é um pré-requisito essencial para a produção de metano. Os microrganismos metanogênicos precisam de um ambiente com pH estável,

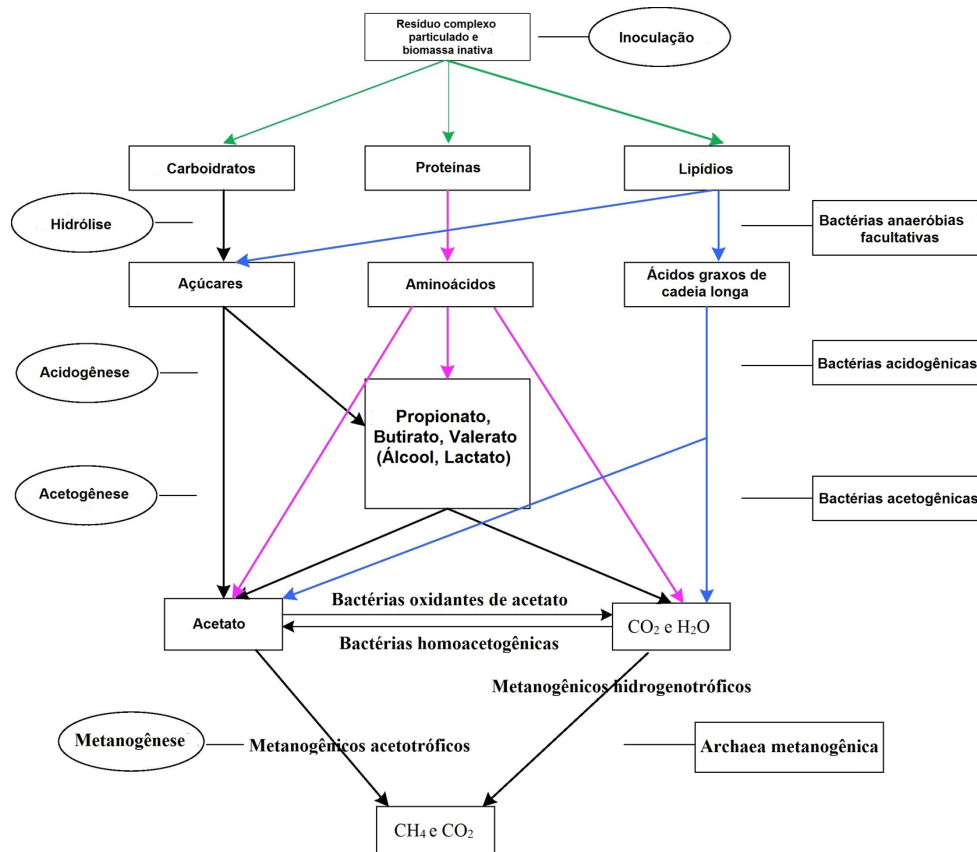


Figura 2 – Principais etapas e vias do processo da Digestão Anaeróbica para resíduos particulados complexos

Fonte: Adaptado de [Batstone et al. \(2002\)](#), [Jha et al. \(2011\)](#), [Li, Chen e Wu \(2019\)](#).

pois são sensíveis à variação de pH, geralmente mantido entre 6,5 a 7,5. Um ambiente anaeróbico é uma das condições básicas para o crescimento de microrganismos metanogênicos estritamente anaeróbios usando o potencial de óxido-redução como base de julgamento ([XIN; HE; QIU, 2018](#)). A taxa de carregamento orgânico (TCO) afeta diretamente no equilíbrio entre substrato e microrganismos que além disso precisam ser regulado para manter o equilíbrio entre acidificação e metanogênese ([KOUAS et al., 2018](#); [LI; CHEN; WU, 2019](#)).

A faixa de temperatura para os organismos metanogênicos é ampla porque são divididos principalmente em microrganismos mesófilos que trabalham com temperaturas menores de 40°C (*Methanobacterium Bryantii*, *Methanosarcina Barkeri* e *Methanococcus vannielii*) e microrganismos termófilos que trabalham a temperaturas de 40 a 55 °C (*Tetrahymena thermophila* e *Methanosarcina thermophila*) ([PANG et al., 2018](#); [ZOU et al., 2018](#); [WAN et al., 2018](#)).

Além das comunidades metanogênicas, os biorreatores também têm a possibilidade de conter bactérias que podem competir com as arqueias metanogênicas pelo substrato



disponível no meio e, assim, afetar negativamente a produção de biogás. São bactérias anaeróbias facultativas que podem usar oxigênio molecular comoceptor de elétrons, bactérias desnitrificantes que usam nitrato como aceptores finais de elétrons, bactérias redutoras de enxofre (BRE) utilizam sulfato como aceptores finais de elétrons (VÍTĚ-ZOVÁ *et al.*, 2020). Pesquisas recentes demonstram que as archaea metanogênicas e BRS competem por hidrogênio molecular. Destaca-se que os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos, usam o hidrogênio para reduzir o grupo metil a metano. A redução da atividade metabólica da BRS poderia contribuir para melhorar a qualidade e quantidade do biogás (KUSHKEVYCH *et al.*, 2018).

Na literatura, vários pesquisadores têm investigado o progresso da digestão anaeróbia (DA). Por exemplo, Mao *et al.* (2015) resumiram os principais fatores que afetam a eficiência da DA. Estes incluem a temperatura, pH, relação C/N, taxa de carregamento orgânico (TCO) e tempo de retenção. Além disso, foram estudados aceleradores da produção de biogás, como biomassa vegetal, culturas biológicas puras e aditivos inorgânicos. Outra área de pesquisa se concentrou no aprimoramento dos reatores para a produção de biogás, incluindo reatores anaeróbios convencionais, reatores de retenção de lodo e reatores de membrana anaeróbios. Por último, diversos estudos examinaram os fatores que afetam a eficiência da DA na produção de biogás, considerando resíduos de lignocelulose, resíduos sólidos urbanos, estrume animal e lodos ativados de resíduos. Todos esses fatores desempenham um papel crucial na produção de biogás e também influenciam as condições metabólicas que afetam o crescimento dos microrganismos (MAO *et al.*, 2015).

Em outro estudo realizado por Choong, Chou e Norli (2018), os autores investigaram os fatores influentes da DA na produção de biogás, em que enfatizaram as estratégias para melhorar a produção de biogás da DA de efluente advindos das fábricas de óleo de palma. Já no estudo de Li, Chen e Wu (2019), foi desenvolvido o aprimoramento da produção de metano com o objetivo fornecer uma visão abrangente dos métodos relatados para cada etapa envolvida na DA, além disso, são revistos os avanços recentes no aumento da redução de dióxido de carbono a metano, que tem sido amplamente observado na etapa de metanogênese, também é feita a avaliação técnico-econômica da DA, e propõem os pontos-chave para estudos futuros.

### 3.1 Digestão anaeróbia: inibição e toxicidade

A digestão anaeróbia (DA) oferece inúmeras vantagens significativas, como baixa produção de lodo, baixa necessidade de energia e possível recuperação de energia como já foi mencionado no item 3. Apesar desses benefícios descritos, a baixa estabilidade operacional dos sistemas de digestão anaeróbia está principalmente relacionada às sobrecargas ou aos compostos inibidores que são submetidos os reatores anaeróbios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Além disso, segundo Chen, Cheng e Creamer (2008), as substâncias

ou compostos inibidores são frequentemente consideradas como a principal causa dos problemas e falhas que ocorrem dentro dos reatores anaeróbios, mesmo que estejam em baixas concentrações nos reatores. Além do mais, causa uma mudança adversa na população microbiana ou inibição do crescimento, afetando a produção de metano ou hidrogênio. A inibição é geralmente identificada pela diminuição da taxa de estado estacionário de produção de gás metano e acumulação de ácidos orgânicos não desejados (KROEKER *et al.*, 1979).

Dentre os compostos inibidores presentes na DA, pode-se destacar a nitrogênio amoniacal, a qual é produzida na degradação da matéria nitrogenada, presente principalmente na forma de proteínas e ureia (KOTSYURBENKO *et al.*, 2004). Segundo McCarty (1964), as baixas concentrações de compostos inorgânicos, como amônia quando sua concentração está entre 0,05 e 0,2  $gL^{-1}$  tem efeitos positivos sobre os processos anaeróbios, uma vez que o nitrogênio amoniacal é essencial para sínteses de aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos e, portanto, crítico para o tratamento bacteriano. Entretanto, em altas concentrações  $> 0,5 gL^{-1}$ , a amônia livre é inibitória para a metanogênese (LI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2013; AJAYI-BANJI; RAHMAN, 2022).

Nesse contexto, estudos realizados por Chen, Cheng e Creamer (2008), Tommaso *et al.* (2015) demonstraram que baixas concentrações de compostos orgânicos como: compostos fenólicos, aminas cíclicas, aromáticos nitrogenados cíclicos, hidrocarbonetos cíclicos inibem processos da digestão anaeróbia, e outro estudo realizado por Hanaki, Matsuo e Nagase (1981), encontraram que os ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) também inibem esses processos.

De acordo com Pham *et al.* (2013), Zheng *et al.* (2017), os principais métodos de remoção de compostos inibidores incluem adsorção, ozonização e tratamentos biológico com microrganismos adaptados ou especializados que apresentam grande capacidade de adsorção de compostos tóxicos ou inibitórios presentes na DA. Outro método para a otimização e entendimento de processos devido à inibição, são os modelos matemáticos, que ajudam a melhorar o desempenho do digestor (APPELS *et al.*, 2011). Portanto, a DA apresenta dificuldades em função da presença de compostos aromáticos nitrogenados cíclicos, polifenóis, incluindo os compostos fenólicos. No seguinte item traz algumas das particularidades dos compostos fenólicos.

### 3.2 Digestão anaeróbia de compostos aromáticos

Segundo Carmona *et al.* (2009), existem duas estratégias principais para degradar compostos aromáticos, seja na presença ou ausência de oxigênio; no caso de catabolismo aeróbio de compostos aromáticos, há dois aceptores de elétrons que são o oxigênio e o co-substrato principalmente para dois processos chave, ou seja, hidroxilação e a clivagem do anel oxigênio-lítico do anel aromático (VAILLANCOURT; BOLIN; ELTIS, 2006). Em

contraste, na ausência de oxigênio, usa-se uma estratégia diferente, baseada em reações redutoras para atacar o anel aromático (FUCHS, 2008). As bases bioquímicas da degradação anaeróbia de compostos aromáticos ainda não estão muito estabelecidas devido às dificuldades para cultivar e manipular geneticamente os microrganismos responsáveis de degradar os compostos aromáticos (CARMONA *et al.*, 2009). Diferentes vias são envolvidas na ativação anaeróbia de compostos aromáticos (monocíclicos). Dentre essas vias há alguns intermediários aromáticos, por exemplo, resinol (1, 3, 5-trihidroxibenzeno), floroglucinol (1, 3, 5-trihidroxibenzeno), hidroxihidroquinona (HHQ) (1,2,4-trihidroxibenzeno), 6-hidroxinicotinato, hidroxibenzoil-CoA, metilbenzoil-CoA, aminobenzoil-CoA e benzoil-CoA, este último intermediário é mais conhecido e estudado nos últimos anos (ver Figura 3) (CARMONA *et al.*, 2009).

### 3.3 Compostos fenólicos

Os fenóis ou compostos fenólicos são substâncias orgânicas cujas estruturas moleculares contêm ao menos um grupo de fenol, sendo que esses compostos fenólicos quando presentes em efluentes provenientes de processos industriais, quando dispostos inadequadamente em ecossistemas aquáticos, afetam negativamente a biota autóctone, incluindo algas, protozoários, invertebrados e vertebrados (BABICH; DAVIS, 1981). Os compostos fenólicos estão entre os contaminantes com maior potencial poluidor no meio ambiente, podendo contaminar inclusive os recursos hídricos subterrâneos mesmo em baixas concentrações (STELMASZEWSKI, 2012). Nesse contexto, algumas organizações, como a União Europeia e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), incluíram como contaminantes prioritários alguns dos compostos fenólicos devido à sua alta toxicidade e persistência no meio ambiente (SANTANA *et al.*, 2009; HALL *et al.*, 1984).

Segundo Ramírez *et al.* (2017), a disposição inadequada desses compostos fenólicos sem tratamento pode levar sérios riscos à saúde humana, à de animais ou sistemas aquáticos (por exemplo águas superficiais, lodo de esgoto e sedimentos marinhos). Órgãos reguladores internacionais estabeleceram limites estritos de descarga de fenóis para um ambiente sustentável. Por exemplo, a EPA estabeleceu um padrão de pureza da água de menos de 1 ppb (partes por bilhão) para fenol em águas superficiais (BUSCA *et al.*, 2008). Os níveis de concentração aguda ou crônica geralmente estão na faixa de 9-25 mg/L para humanos e para a vida aquática (SHARMA; BHATTACHARYA, 2017).

### 3.4 Digestão anaeróbia de compostos fenólicos

A DA é sensível a diferentes compostos inibidores ou tóxicos orgânicos como já foi mencionado anteriormente, dentre eles destaca-se os compostos fenólicos, aromáticos nitrogenados, cíclicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; TOMMASO *et al.*, 2015), ácidos graxos de cadeia longa (LUZ *et al.*, 2018) e compostos inorgânicos como amônia,

sulfeto e metais pesados que podem facilmente causar instabilidade no processo afetando a produção de biogás ou metano (KOTSYURBENKO *et al.*, 2004).

O fenol é um contaminante de águas residuárias e do meio ambiente, sendo que a degradação anaeróbia de compostos fenólicos é um processo complexo o qual requer um consórcio microbiano formado por uma grande variedade de microrganismos. Nesse sentido, Torres (2014) observou que o ácido cafeico é o principal composto fenólico nas águas residuárias no processamento de café, seguido da catequina e galocatequina. Segundo Levén, Nyberg e Schnürer (2012), a DA de fenol ocorre em duas rotas de degradação distintas. Na primeira delas, o 4-hidroxibenzoato é identificado como intermediário, com a benzoil-CoA também desempenhando um papel importante. Na segunda rota, o ácido capróico assume o papel de composto intermediário, culminando na formação de acetato como produto final.

Verifica-se que a rota via benzoato é preferencialmente realizada sob condições mesofílicas, enquanto que a rota via caproato é obtida sob condições termofílicas. Em outro estudo, Li *et al.* (1995), verificaram a partir de resultados experimentais que não existe nenhum AGV intermediário, exceto o acetato do processo de degradação do benzoato. Segundo Fezzani e Cheikh (2009b), nem propionato, butirato, valerato nem heptanoato são encontrados no efluente, mesmo quando digestores tubulares semi contínuos são operados em alta taxa de carregamento orgânico (TCO) sob condições mesofílica (30 °C). O processo anaeróbio aplicado ao tratamento de águas residuárias é um passo em frente para uma abordagem mais sustentável no tratamento de águas residuárias, especialmente para águas residuárias industriais cuja concentração é crítica em termos de impacto na qualidade ambiental e na saúde e segurança humana. Na Figura 3 pode-se mostrar duas rotas metabólicas para degradação do fenol, sendo pela via 4 – *hidroxibenzoato* na via *benzoil – CoA* ou pela via caproato para produção de acetato.

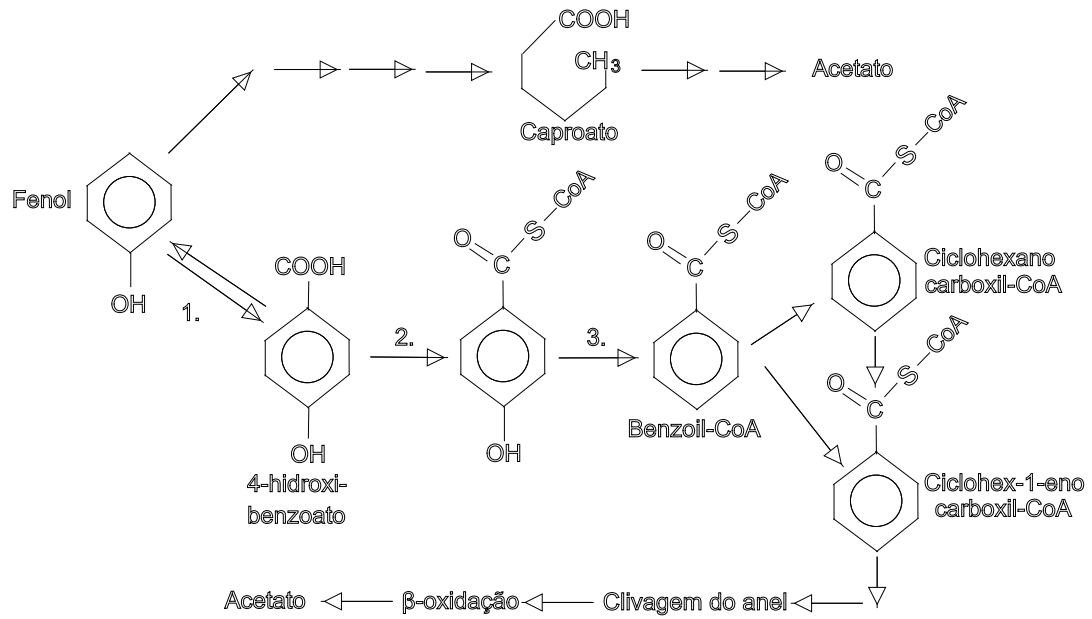


Figura 3 – Duas vias alternativas de degradação do fenol sob condições metanogênicas: via caproato ou via 4-hidroxi-benzoato e via benzoil-CoA. Enzimas que atuam na degradação do fenol; 1.- fenol carboxilase/4-hidroxi-benzoato descarboxilase; 2.- 4-hidroxi-benzoato-CoA ligase e 3.- 4-hidroxi-benzoato-CoA redutase.

Fonte: Adaptado de Elshahed *et al.* (2001), Fang *et al.* (2006), Levén, Nyberg e Schnürer (2012)



## 4 MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NÚMERO 1 (ADM1)

O modelo ADM1 foi estruturado para descrever e melhorar a compreensão do processo de digestão anaeróbia, além disso, simular o sistema complexo sob várias condições de operação e reduzir os requisitos experimentais, tempo, custo e risco (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2011). O *Anaerobic Digestion Model N° 1* (ADM1), foi desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da *International Water Association* (IWA) em 2002, na cidade de Sendai no Japão. Esse modelo foi criado com o intuito de descrever o comportamento de reatores de mistura perfeita (CSTR, do inglês, *Continuous Stirred Tank Reactor*). Este modelo é um dos mais sofisticados e complexos enquanto refere-se à descrição de processos da digestão anaeróbia, leva em consideração dois processos principais; tanto bioquímicos quanto físico-químico (BATSTONE *et al.*, 2002).

Os processos bioquímicos são categorizados em cinco etapas principais, como previamente mostrado na [Figura 2](#):

- \* Desintegração de partículas parcialmente não biológicas homogêneas para proteínas, carboidratos particulados, lipídeos e inertes;
- \* Hidrólise enzimática extracelular quebra de carboidratos particulados, proteínas e lipídeos em monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa respectivamente em presença de água;
- \* Acidogênese (fermentação) degradam os monossacarídeos e aminoácidos para ácidos graxos voláteis, hidrogênio e dióxido de carbono;
- \* Acetogênese (oxidação anaeróbia de ácidos orgânicos) dos ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) e dos ácidos graxos voláteis (AGV) para formar acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;
- \* E finalmente a etapa da metanogênese que utiliza o hidrogênio e o acetato para formação de metano.

Dentre os processos físico-químicos engloba-se a associação e dissociação de íons e a transferência de gás-líquido (BATSTONE *et al.*, 2002; COUTO, 2021; DANIELSSON, 2014).

O ADM1 é usado como um elemento estrutural padrão que permite que os pesquisadores se concentrem em novas extensões, a [Figura 4](#), ilustra processos de conversão bioquímica de acordo com o modelo ADM1 implementado para a via de degradação de

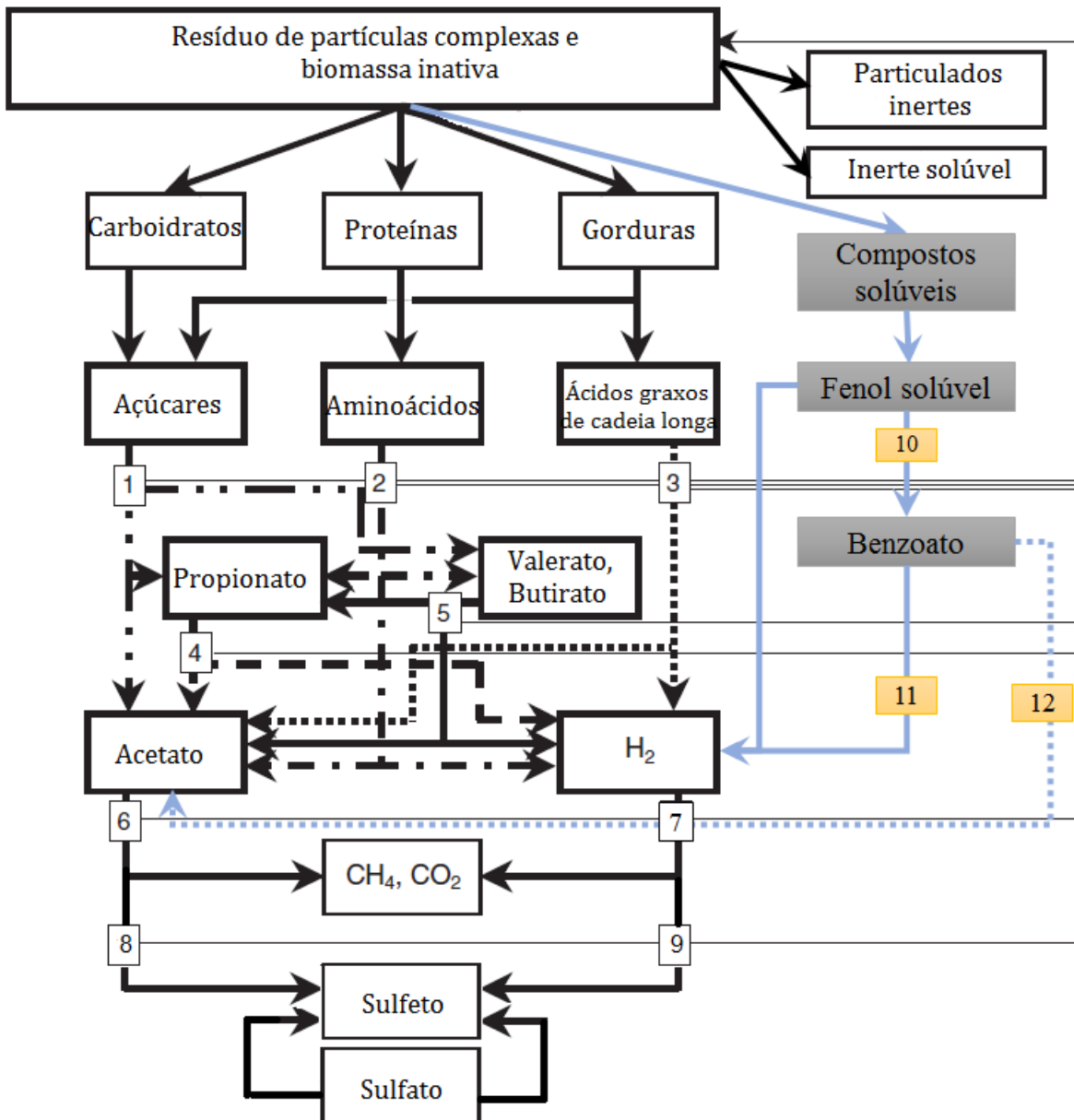


Figura 4 – Implementação do Modelo de digestão anaeróbia incluindo os processos bioquímicos: (1) acidogênese de açúcares, (2) acidogênese de aminoácidos, (3) acetogênese de ácidos graxos de cadeia longa, (4) acetogênese de propionato, (5) acetogênese de valerato e butirato, (6) metanogênese acetoclastica, (7) metanogênese hidrogenotrófica, (8) redução de sulfato acetotrófica e (9) redução de sulfato hidrogenotrófica, (10) degradação do fenol solúvel a benzoato, (11) degradação do benzoato a  $H_2$  e  $CO_2$ , (12) degradação do benzoato diretamente a acetato.

Fonte: Adaptado de [Batstone \*et al.\* \(2002\)](#), [Batstone, Keller e Steyer \(2006\)](#), [Fezzani e Cheikh \(2009b\)](#), [Hansford \*et al.\* \(2004\)](#).



compostos fenólicos solúveis<sup>1</sup> em benzoato depois em acetato,  $H_2$  e  $CO_2$ . Pode-se observar também a implementação do ADM1 para a inserção de diferentes compostos que são de interesse para processos da digestão anaeróbia, a título de ilustração, pode-se citar a redução de enxofre proposta por [Batstone, Keller e Steyer \(2006\)](#). Além disso, na [Figura 4](#) pode-se observar a redução de sulfato acetotrófico a partir do acetato e a redução de sulfato hidrogenotrófico a partir do hidrogênio ([HANSFORD \*et al.\*, 2004](#)).

Em outra pesquisa conduzida por [Flores-Alsina \*et al.\* \(2016\)](#), foi desenvolvido um modelo de digestão anaeróbia modificada para: descrever processos físico-químicos para os ciclos de fósforo (P), enxofre (S) e ferro (Fe); além disso, também estudaram a interação entre P, S e Fe e o impacto que na produção de biogás na DA. [Fezzani e Cheikh \(2009b\)](#), propuseram uma modificação do ADM1 incluindo os processos de biodegradação de compostos fenólicos com o objetivo de simular a co-digestão anaeróbia de resíduos provenientes de moinho de azeite, sob condições mesofílicas (37 °C), o modelo ADM1 original foi modificada a fim de incluir as seguintes etapas: (i) degradação de material particulado complexo, em compostos caracterizados como compostos fenólicos totais. (ii) hidrólise dos compostos fenólicos totais para produzir fenóis solúveis. A degradação de compostos fenólicos foi realizada pela via do benzoato, em que, os fenóis solúveis e homólogos são primeiro convertidos em benzoato e posteriormente convertido em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.

Segundo [Batstone \*et al.\* \(2002\)](#), [Donoso-Bravo \*et al.\* \(2011\)](#), os benefícios que apresenta o ADM1 são:

- \* Maior aplicação de modelos para processos de DA, levando em consideração a operação e otimização de plantas já seja a escala piloto ou real.
- \* Obter um modelo com base comum para mais estudos de desenvolvimento e validação de modelos para tornar os resultados mais comparáveis e compatíveis.
- \* Auxiliar a transferência de tecnologia da pesquisa para a indústria.
- \* Possibilita a formulação e a validação de hipóteses.
- \* Previsão e entendimento do comportamento do sistema em diferentes condições, reduzindo assim os requisitos de informação experimental, custos, riscos e tempo.

Assim, o ADM1 pode ser considerado como um modelo base, que pode ser usado diretamente ou pode-se fazer algumas modificações para se adaptar a processos específicos de digestão anaeróbia para diferentes condições (tipo de reator, temperatura, água residual, etc), portanto, pode não ser tão exato como os demais modelos desenvolvidos para

---

<sup>1</sup> Fenol solúvel: Para a modelagem matemática da degradação do fenol, não foi usado o fenol particulado, só consideramos a parte solúvel (porque foi utilizado como padrão de quantificação da fração de lignina no efluente) como é representada na [Figura 4](#).

uma aplicação específica, mas a vantagem é que o ADM1 pode ser empregado num maior número de situações (DANIELSSON, 2014).

#### 4.1 Referencial teórico do modelo ADM1

O modelo ADM1 apresenta como unidade base a demanda química de oxigênio (DQO), o que, além da facilidade na caracterização de diferentes compostos por meio de uma mesma análise físico-química relativamente simples e amplamente difundida, permite o maior entendimento dos balanços de massa, uma vez que apresentam uma única base de  $kgDQO\ m^{-3}$  (BATSTONE *et al.*, 2002). Nesse sentido, a concentração de compostos orgânicos apresentam como unidade básica, a molaridade, portanto, precisam ser transformados para a base DQO, para tanto, são empregados fatores de conversão, os quais são apresentados na Tabela 2. Para os compostos que não podem ser transformados para base DQO como o carbono inorgânico e o nitrogênio, usa-se a base molar, que tem como unidade o  $kmolN\ m^{-3}$  para o nitrogênio e  $kmolC\ m^{-3}$  para o carbono inorgânico. A Tabela 3 apresenta as medidas e unidades usadas no modelo ADM1.

Tabela 2 – Fator de correlação utilizados no cálculo dos balanços de massa

Compostos orgânicos	Massa Molar ( $kgkmol^{-1}$ )	Reação de oxidação	Fator de correlação
Ácido acético (HAc)	60,05	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	$1,07\ kgDQO\ kg^{-1}\ HAc$
Ácido propiônico (HPr)	74,08	$C_3H_6O_2 + 7/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	$1,51\ kgDQO\ kg^{-1}\ HPr$
Ácido butírico (HBu)	88,11	$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	$1,82\ kgDQO\ kg^{-1}\ HBu$
Ácido valérico (HVa)	102,11	$C_5H_{10}O_2 + 13/2O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	$2,04\ kgDQO\ kg^{-1}\ HVa$
Hidrogênio ( $H_2$ )	2,02	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$8,00\ kgDQO\ kg^{-1}\ H_2$
Metano ( $CH_4$ )	16,04	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$4,00\ kgDQO\ kg^{-1}\ CH_4$
Fenóis (Ph)	94,11	$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	$1,36\ kgDQO\ kg^{-1}\ Ph$
Ácido benzoico (Hbnz)	122,12	$C_7H_6O_2 + 7/2O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O$	$2,38\ kgDQO\ kg^{-1}\ Hbnz$

Fonte: Adaptado de Couto (2021).

O modelo ADM1 apresenta quatro tipos principais de parâmetros e variáveis, os quais são: 4 coeficientes estequiométricos, 6 coeficientes de equilíbrio e constantes, 12 parâmetros cinéticos e velocidades, e 8 variáveis de estado dinâmicas e algébricas (Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7). A mesma nomenclatura usada no trabalho realizado por Batstone *et al.* (2002), Rosén e Jeppsson (2006) também é usada na implementação e simulação desta dissertação. Além disso, todos os valores dos parâmetros e variáveis adotados neste trabalho estão presentes no ANEXO A.

##### 4.1.1 Processos bioquímicos no modelo ADM1

O modelo de ADM1 inclui três etapas de processos bioquímicos que ocorrem intracelularmente (acidogênese, acetogênese e metanogênese) e duas etapas que ocorrem

Tabela 3 – Medidas e unidades adotadas no modelo ADM1

Medidas	Unidades
Concentração	$kgDQOm^{-3}$
Concentração (carbono inorgânico)	$kmolCm^{-3}$
Concentração (nitrogênio inorgânico)	$kmolNm^{-3}$
Pressão	$bar$
Temperatura	$K$
Distância	$m$
Volume	$m^3$
Energia	$J (kJ)$
Tempo	$d(dia)$

Fonte: Adaptado de Couto (2021), Danielsson (2014), Batstone *et al.* (2002).

Tabela 4 – Coeficientes estequiométricos.

Símbolo	Descrição	Unidades
$C_i$	Teor de carbono no componente $i$	$kmolC kgDQO^{-1}$
$N_i$	Teor de nitrogênio no componente $i$	$kmolN kgDQO^{-1}$
$v_{i,j}$	Coefficiente de velocidade para o componente $i$ no processo $j$ (ou coeficiente de rendimento da fase líquida)	[adm]
$f_{prod,subs}$	Rendimento (somente catabolismo) de produtos por substrato	$kgDQO kgDQO^{-1}$

Fonte: Adaptado de Batstone *et al.* (2002), Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006).

Tabela 5 – Coeficientes de equilíbrio e constantes

Símbolo	Descrição	Unidades
$H_{gas}$	Constante da lei dos gases (igual para $K_H^{-1}$ )	$barM^{-1} (barm^3kmol^{-1})$
$K_{a,acid}$	Coefficiente de equilíbrio ácido-base	$M(kmol m^{-3})$
$K_H$	Coefficiente da Lei de Henry	$M bar^{-1} (kmolm^{-3} bar^{-1})$
$pK_a$	$\log_{10}[K_a]$	
$R$	Constante da Lei dos gases	$bar M^{-1} K^{-1} (bar m^3 kmol^{-1} K^{-1})$
$\Delta G$	Energia livre	$J mol^{-1}$

Fonte: Adaptado de Batstone *et al.* (2002), Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006).

extracelularmente (desintegração e hidrólise), presentes nos processos da digestão anaeróbia (BATSTONE *et al.*, 2002). As equações do modelo ADM1, que descrevem os processos bioquímicos envolvidos na digestão anaeróbica, estão detalhadas na matriz de correlação apresentada no ANEXO B. Nos itens seguintes serão descritas mais detalhadamente

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos e velocidades

Símbolo	Descrição	Unidades
$k_A/B_i$	Parâmetro cinético ácido-base	$M^{-1}d^{-1}$
$k_{dec}$	Constante de morte endógena	$d^{-1}$
$I_{inib,proc}$	Fator de inibição (ver $K_I$ )	
$k_{processo}$	Parâmetro de primeira ordem, normalmente para hidrólise	$d^{-1}$
$k_{La}$	Coefficiente de transferência gás-líquido	$d^{-1}$
$k_{I,inib,subs}$	50% da concentração inibitória	$kgDQO\ m^3$
$k_{m,proc}$	Velocidade máxima específica de consumo de Monod ( $\mu_{max}/Y$ )	$kgDQO_S\ kgDQO_X^{-1}\ d^{-1}$
$K_{S,proc}$	Concentração de substrato referente a metade de $\mu_{max}$	$kgDQO_S\ m^{-3}$
$\rho_j$	Velocidade de consumo do processo $j$	$kgDQO_S\ m^{-3}d^{-1}$
$Y_{subs}$	Rendimento de biomassa no substrato	$kgDQO_X\ kgDQO_S^{-1}$
$\mu$	Velocidade específica de crescimento de Monod	$d^{-1}$
$\mu_{max}$	Velocidade máxima específica de crescimento de Monod	$d^{-1}$

Fonte: Adaptado de [Batstone \*et al.\* \(2002\)](#), [Couto \(2021\)](#), [Danielsson \(2014\)](#), [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#).

Tabela 7 – Variáveis de estado dinâmicas e algébricas

Símbolo	Descrição	Unidades
$pH$	Potencial hidrogeniônico ( $-\log_{10}[H^+]$ )	
$p_{gas,i}$	Pressão do gás $i$	$bar$
$P_{gas}$	Pressão total do gás	$bar$
$S_i$	Componente solúvel $i$	$kgDQO\ m^{-3}$
$t_{res,X}$	Tempo de retenção de sólidos	$d$
$T$	Temperatura	$K$
$V$	Volume	$m^3$
$X_i$	Concentração de biomassa consumidora do substrato $i$	$kgDQO\ m^{-3}$

Fonte: Adaptado de [Batstone \*et al.\* \(2002\)](#), [Couto \(2021\)](#), [Danielsson \(2014\)](#), [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#).

cada uma das etapas mencionadas.

#### (a) Desintegração e hidrólise

A etapa de desintegração é um processo extracelular biológico que intervém na decomposição e solubilização do material orgânico complexo em substratos facilmente degradáveis como, por exemplo, carboidratos, proteínas e lipídeos. Outro produto de

desintegração são partículas inertes e materiais solúveis inertes. Os principais produtos da desintegração (carboidratos, proteínas e lipídeos) são hidrolisados por reações enzimáticas a açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa, respectivamente. O termo "hidrólise" é empregado para descrever a degradação de um substrato macromolecular ou particulado, com o objetivo de convertê-lo em seus monômeros solúveis (BATSTONE *et al.*, 2002).

O processo de hidrólise pode ser representado por dois modelos conceituais: sendo o primeiro por organismos que secretam enzimas no meio líquido, onde podem ser absorvidos por uma partícula ou reagir com um substrato solúvel. No segundo modelo conceitual, os microrganismos se ligam a uma partícula, produzindo enzimas na superfície da partícula beneficiando-se de produtos solúveis liberados pela reação enzimática. Sendo que, o segundo modelo conceitual é o mais usado no ADM1, pois é o mais realista em descrever sistemas de cultivo misto de processos de digestão anaeróbia (BATSTONE *et al.*, 2002).

O modelo ADM1 representa a desintegração e a hidrólise mediante equações diferenciais de primeira ordem para descrever o efeito cumulativo dos processos complexos que englobam. Nesse contexto, a desintegração é descrita pela Equação 4.1, e para processos de hidrólise enzimática tanto para carboidrato, proteína e lipídeos e representada pelas Equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$\rho_1 = k_{dis}X_c \quad (4.1)$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch}X_{ch} \quad (4.2)$$

$$\rho_3 = k_{hyd;pr}X_{pr} \quad (4.3)$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li}X_{li} \quad (4.4)$$

em que:  $\rho$  representa a velocidade do processo  $j$ , ou seja, o consumo de biomassa;  $k_i$  é a constante de morte endógena do microrganismo consumidor do substrato  $i$  e  $X_i$  a concentração de biomassa.

## (b) Acidogênese

A acidogênese, também conhecida como reações de fermentação, representa a segunda etapa do processo de digestão anaeróbia. Nesse estágio, microrganismos operam em condições anaeróbias, produzindo ácidos na ausência de um aceptor ou doador de elétrons adicional (BATSTONE *et al.*, 2002). Na etapa de acidogênese, os aminoácidos, açúcares e polióis resultantes da hidrólise são decompostos ainda mais em: hidrogênio,

dióxido de carbono, AGCL, lactato, butirato, propionato e acetato. Outros ácidos de ordem superior como o ácido valérico e capróico também são produzidos, mas em menor quantidade (HANSFORD *et al.*, 2004).

*i) Acidogênese a partir de monossacarídeos*

O *Task Group*<sup>2</sup> da *International Water Association* (IWA) decidiu usar como monômero principal a glicose (hexoses = 6C) para o modelo ADM1. Os produtos mais importantes e as reações estequiométricas da glicose ( $C_6O_{12}H_6$ ) são apresentados na Tabela 8 (BATSTONE *et al.*, 2002).

Tabela 8 – Produtos da acidogênese da glicose glicose.

Produto	Reação
<i>i</i> Ácido Acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
<i>ii</i> Ácido Propiônico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
<i>ii*</i> Ácido Acético e propiônico	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
<i>iii</i> Ácido Butírico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H$
<i>iv</i> Ácido Láctico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
<i>vi</i> Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Fonte: Adaptado de Batstone *et al.* (2002), Couto (2021).

Na Tabela 8, destaca-se que a glicose, pode-se degradar mediante duas rotas para a produção de ácido propiônico como é descrito pela equação *ii* e *ii\**. Nesse sentido, o *Task Group* recomenda usar a equação *ii\** porque em culturas mistas, todos os microrganismos que produzem ácido propiônico ou succinato também produzem ácido acético com  $CO_2$  como subproduto (GUERRERO, 2000). Além disso, a obtenção de elétrons a partir do hidrogênio ou formiato é termodinamicamente desfavorável, mas para pressões parciais altas de hidrogênio é favorável.

O modelo de Monod foi proposto no ADM1 a fim de descrever taxas de processos bioquímicos para consumo de substratos. Para o consumo de monossacarídeos ou açúcares é descrito pela Equação 4.5.

$$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_5 \quad (4.5)$$

Em que:  $\rho_5$  é a velocidade de consumo de açúcar,  $k_{m,su}$  a velocidade máxima específica de consumo de açúcar,  $S_{su}$  é a concentração de açúcar,  $K_{S,su}$  a concentração de substrato correspondente a metade da velocidade máxima,  $X_{su}$  a concentração de biomassa e  $I_5$  é o fator de inibição (será descrito na seção 4.1.2).

<sup>2</sup> O *Task Group* é uma rede internacional de especialistas que trabalha para identificar e abordar desafios enfrentados pelo setor de água global, e fornecem novas soluções no que refere-se ao tratamento de água, saneamento e águas residuárias (IWA, 2022).

Quando a biomassa é consumida, ela decai ao longo do tempo. Esse decaimento é dado pela [Equação 4.6](#) cinética de primeira ordem.

$$\rho_{13} = k_{dec, X_{su}} X_{su} \quad (4.6)$$

Em que:  $\rho_{13}$  representa a velocidade de consumo de biomassa consumidora de açúcar,  $k_{dec, X_{su}}$  é a constante de morte celular da biomassa consumidora de açúcar e  $X_{su}$  é a biomassa consumidora de açúcar.

#### ii) **Acidogênese a partir de aminoácidos**

Na natureza existem cerca de 300 aminoácidos, mas nas proteínas podemos encontrar 20 aminoácidos principais. A produção de aminoácidos a partir da hidrólise da proteína depende da estrutura primária da mesma. Existem duas vias principais para a fermentação de aminoácidos: **(a)** fermentação combinada de oxido-redução de Stickland <sup>3</sup> e **(b)** oxidação de um aminoácido com íons de hidrogênio ou  $CO_2$  como acceptor de elétrons.

No ADM1 também foi proposto a equação cinética de Monod para consumo de aminoácidos, a qual é representada pela [Equação 4.7](#).

$$\rho_6 = k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_{S, aa} + S_{aa}} X_{aa} I_6 \quad (4.7)$$

em que:  $\rho_6$  representa a velocidade de consumo de aminoácido,  $k_{m, aa}$  é a velocidade máxima específica de consumo de aminoácido,  $S_{aa}$  é a concentração de aminoácidos,  $K_{S, aa}$  a concentração de substrato referente à metade da velocidade máxima,  $X_{aa}$  é a concentração de biomassa consumidora de aminoácidos e  $I_6$  o fator de inibição (será descrito na seção [4.1.2](#)).

De forma análoga à [Equação 4.5](#), a cinética de decaimento da biomassa de aminoácidos é dada pela [Equação 4.8](#) de cinética de primeiro ordem.

$$\rho_{14} = k_{dec, X_{aa}} X_{aa} \quad (4.8)$$

em que:  $\rho_{14}$  representa a velocidade de consumo de biomassa consumidora de aminoácido,  $k_{dec, X_{aa}}$  é a constante de morte celular da biomassa consumidora de aminoácido e  $X_{aa}$  é a biomassa consumidora de aminoácido.

#### (c) **Acetogênese sintrófica produtora de hidrogênio e metanogênese utilizando hidrogênio**

A terceira fase da DA é considerada crítica para o processo, sendo conduzida por um grupo de bactérias denominadas acetogênicas. Essas bactérias degradam ácidos orgânicos

<sup>3</sup> A fermentação de Stickland ou também chamada de reação de Stickland refere-se a uma reação química que implica a oxidação e redução de aminoácidos a ácidos orgânicos. O aminoácido doador de elétrons é oxidado para ácido carboxílico volátil que é um átomo de carbono menor que o aminoácido original (NISMAN, 1954).

de cadeias maiores (propionato, butirato, valerato, dentre outros) a acetato, mediante uma reação de oxidação orgânica (sem a presença de receptores de elétrons internos). Além disso, as reações acetogênicas são endotérmicas (Tabela 9), que dependem de aceptores externos como  $CO_2$  e do íon  $H_2$  para a produção de formiato e gás hidrogênio, respectivamente ( $CO_2 + 2H^+ \rightarrow HCOO^- + 1/2H_2$ ); e a termodinâmica da reação sintrófica descrita aqui é só possível em uma faixa estreita de concentração de hidrogênio (BATSTONE *et al.*, 2002; DANIELSSON, 2014).

É possível observar que a maioria das reações acetogênicas listadas na Tabela 9 são desfavoráveis termodinamicamente, pois apresentam uma energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) padrão maior que zero ( $\Delta G^\circ > 0$ ), ou seja, não são reações espontâneas. Nesse sentido, para que essas reações ocorram espontaneamente do ponto de vista termodinâmico, o equilíbrio químico deve ser deslocado para a direita, ou seja, um dos produtos dessas reações deve ser consumido ao longo do tempo. Isso acontece naturalmente devido ao sintrofismo entre as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, que são consumidoras de hidrogênio, como é apresentado na reação 4.9. Assim, à medida que o hidrogênio é produzido, as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas o convertem em metano, o que faz com que o  $\Delta G^\circ$  das equações da Tabela 9 diminua e se torne favorável termodinamicamente.



Segundo o *Task Group* da IWA, isso é importante para a modelagem matemática, devido ao seu efeito sobre a inibição do hidrogênio, coeficientes de meia saturação e pelos rendimentos do reator, que está incluído no ADM1 (BATSTONE *et al.*, 2002).

No processo de acetogênese são considerados três grupos de bactérias, um referente ao consumo de propionato outro para o consumo de butirato e valerato, denominadas C3, C4 respectivamente, sendo que para o consumo de ácido butírico e ácido valérico optou-se por considerar apenas um grupo de microrganismos (C4), e outro para ácidos graxos que contêm mais de 5 carbonos na sua estrutura, que é denominado de ácidos graxos. Com respeito aos portadores de elétrons o *Task Group* da IWA decidiu contar só com o hidrogênio, sendo que o formiato foi desconsiderado por duas razões: uma por apresentar uma maior difusividade e outra por ter uma transferência de elétrons interespecies mais rápida quando as distâncias são curtas (BATSTONE *et al.*, 2002; COUTO, 2021).

Nesse sentido, nas reações acetogênicas para o consumo de ácidos graxos, butirato e valerato e propionato  $c4$  foram descritas pelas equações cinéticas 4.10 a 4.13.

$$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7 \quad (4.10)$$



Tabela 9 – Reações acetogênicas.

Reações acetogênicas	* $\Delta G^\circ$ [kJ/reação]
<b>Etanol e Lactato</b>	
$Etanol + H_2O \rightarrow Acetato + H^+ + 2H_2$	+9,6
$Lactato + 2H_2O \rightarrow Acetato + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$	-4,2
<b>Ácidos graxos</b>	
$Acetato + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + H^+ + 4H_2$	+104,6
$Propionato + 3H_2O \rightarrow Acetato + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	+76,1
$Butirato + 2H_2O \rightarrow 2Acetato + H^+ + 2H_2$	+48,1
$Caproico + 3H_2O \rightarrow 3Acetato + 2H^+ + 4H_2$	+96,2
<b>Aminoácidos</b>	
$Alanina + 3H_2O \rightarrow Acetato + HCO_3^- + NH_4^+ H^+ + 2H_2$	+7,5
$Aspartato + 4H_2O \rightarrow Acetato + 2HCO_3^- + NH + 4H^+ + 2H_2$	-14,0
$Leucina + 3H_2O \rightarrow Isovalerato + HCO_3^- + NH_4^+ H^+ + 2H_2$	+4,2
$Glutamato + 4H_2O \rightarrow Propionato + 2HCO_3^- + NH_4^+ H^+ + 2H_2$	-5,8
$Glutamato + 7H_2O \rightarrow Acetato + 3HCO_3^- + 3H^+ + 5H_2$	+70,3
<b>Compostos aromáticos</b>	
$Benzoato + 7H_2O \rightarrow 3Acetato + HCO_3^- + 3H^+ + 3H_2$	+58,9
$Hidroxibenzoato + 6H_2O \rightarrow 3Acetato + HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$	+5,2
$Fenol + 5H_2O \rightarrow 3Acetato + 3H^+ + 2H_2$	+5,5

\* A energia livre de Gibbs calculada para a condição padrão de 1atm, 25 °C e pH 7

Fonte: Adaptado de [Batstone et al. \(2002\)](#), [Couto \(2021\)](#).

$$\rho_8 = k_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 1e^{-6}} I_8 \quad (4.11)$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 1e^{-6}} I_9 \quad (4.12)$$

$$\rho_{10} = k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \cdot X_{pro} I_{10} \quad (4.13)$$

As equações cinéticas de velocidade de decaimento da biomassa consumidora de ácidos graxos, butirato e valerato e propionato (c4) da fase acetogênica são dadas pelas Equações 4.14 a 4.16.

$$\rho_{15} = k_{dec,X_{fa}} X_{fa} \quad (4.14)$$

$$\rho_{16} = k_{dec,X_{c4}} X_{c4} \quad (4.15)$$

$$\rho_{17} = k_{dec,X_{pro}} X_{pro} \quad (4.16)$$

Com respeito à metanogênese hidrogenotrófica, a velocidade de consumo de hidrogênio é dada pela equação cinética 4.17.

$$\rho_{12} = k_{m,h_2} \frac{S_{h_2}}{K_{S,h_2} + S_{h_2}} X_{h_2} I_{12} \quad (4.17)$$

E a velocidade de decaimento da biomassa consumidora de hidrogênio é dada pela equação cinética 4.18.

$$\rho_{19} = k_{dec,X_{h_2}} X_{h_2} \quad (4.18)$$

#### (d) Metanogênese acetoclástica

A metanogênese acetoclástica ocorre quando há consumo do ácido acético como substrato, para ser convertido em metano e  $CO_2$  ( $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ ), esta reação ocorre a  $\Delta G^o = -31 \text{ kJM}^{-1}$ , por tanto, termodinamicamente é favorável.

Há dois gêneros de organismos microbianos que utilizam o ácido acético para produzir metano; as *Methanosarcinas* e as *Methanosaetas*. Devido à natureza exclusiva sistema, o *Task Group* recomenda que seja usado um só grupo de metanogênicas acetoclásticas mas com diferentes parâmetros cinéticos e inibições dependendo da aplicação e as condições experimentais.

As reações referentes ao consumo de acetato seguem a cinética de Monod como pode-se observar na Equação 4.19.

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11} \quad (4.19)$$

A cinética de velocidade de decaimento da biomassa consumidora de acetato (organismos microbianos metanogênicas acetoclásticas) é calculada pela Equação 4.20

$$\rho_{18} = k_{dec,X_{ac}} X_{ac} \quad (4.20)$$

#### (e) Consumo e decaimento do ácido lático

A implementação do ADM1 para o consumo e decaimento da biomassa de ácido lático pode-se dar por duas vias, tanto pela via fermentativa e pela via oxidativa. Nesse sentido, as equações cinéticas de velocidade de consumo de lactato e velocidades de decaimento da biomassa são dadas pelas Equações 4.21 a 4.24 (DANIELSSON, 2014).

$$\rho_{20} = k_{m,lacf} \frac{S_{lac}}{K_{S,lacf} + S_{lac}} X_{lacf} I_{20} \quad (4.21)$$

$$\rho_{21} = k_{m,laco} \frac{S_{lac}}{K_{S,laco} + S_{lac}} X_{laco} I_{21} \quad (4.22)$$

$$\rho_{22} = k_{dec,X_{lacf}} X_{lacf} \quad (4.23)$$

$$\rho_{23} = k_{dec,X_{laco}} X_{laco} \quad (4.24)$$

(f) Consumo e decaimento do fenol e ácido benzóico

Para implementação do modelo ADM1 para o consumo de compostos fenólicos foi usado o modelo de Haldane e para o consumo de ácido benzóico foi usado o modelo de Monod (FEZZANI; CHEIKH, 2009b). Nesse sentido, as equações cinéticas de velocidades de consumo e decaimento da biomassa de fenol e ácido benzóico são dadas pelas Equações 4.25 a 4.28.

$$\rho_{24} = k_{m,ph} \frac{S_{ph}}{K_{S,ph} + S_{ph} + \frac{S_{ph}^2}{K_{I,ph}}} X_{ph} \quad (4.25)$$

$$\rho_{25} = k_{m,bnz} \frac{S_{lac}}{K_{S,bnz} + S_{lac}} X_{bnz} I_{12} \quad (4.26)$$

$$\rho_{26} = k_{dec,X_{ph}} X_{ph} \quad (4.27)$$

$$\rho_{27} = k_{dec,X_{bnz}} X_{bnz} \quad (4.28)$$

Em que  $K_{I,ph}$  é a constante de inibição de consumo de fenol.

#### 4.1.2 Formas de inibição

Conforme citado, nas fases acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas, o ADM1 inclui os cinco mecanismos de inibição, entre eles temos os mecanismo de inibição não competitiva (formas reversíveis), inibição empírica superior e inferior (acima de um valor de pH e abaixo de outro valor de pH), e inibição empírica inferior (somente abaixo de um valor de pH), inibição pelo consumo competitivo, e inibição pelo substrato secundário (que são necessárias para descrever a diminuição no crescimento quando o nitrogênio é limitado) sendo que as duas últimas não são inibição, mas estão incluídas aqui para completar.

A inibição do pH é uma combinação de alteração da homeostase e aumento da concentração de ácidos fracos com pH baixos, ou inibição de bases fracas e limitações de transporte com pH alto, que afeta a todos os organismos até certo ponto. Além disso, essa inibição é usada para todos os processos intracelulares do ADM1, com diferente parâmetros para acetogênicos, acidogênicos e metanogênicas que utilizam o hidrogênio e metanogênese

Tabela 10 – Formas de inibição utilizadas no modelo ADM1.

Descrição	Equações	Usado para
Inibição não-competitiva	$I = \frac{1}{1+S_1/K_1}$	Amônia livre e inibição por hidrogênio
Inibição empírica, superior e inferior	$I = \frac{1+2x10^{0,5(pH_{LL}-pH_{UL})}}{1+10^{(pH-pH_{UL})}+10^{(pH_{LL}-pH)}}$	Inibição por pH quando ocorre tanto inibição superior quanto inferior
Inibição empírica inferior	$I = exp\left(-3\left(\frac{pH-pH_{LL}}{pH_{UL}-pH_{LL}}\right)^2\right)$ para $pH < pH_{UL}$ $I = 1$ para $pH > pH_{UL}$	Inibição por pH quando somente inibição inferior ocorre
Consumo competitivo	$I = \frac{1}{1+S_1/S}$	Butirato e valerato competindo por $c4$
Substrato secundário	$I = \frac{1}{1+K_1/S_1}$	Todo consumo, para inibição pelo consumo quando $C_{IN} \approx 0$

\* As equações não usadas, mas mencionados no relatório do *Task Group*, não são mencionadas aqui.

Fonte: Adaptado de [Batstone et al. \(2002\)](#).

acetoclásticas ([BATSTONE et al., 2002](#)). Todos os tipos de inibição incluídas no modelo ADM1 estão presentes na [Tabela 10](#).

O valor de pH, é definido pela Equação

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (4.29)$$

A inibição para aminoácidos, ácido acético e hidrogênio somente ocorre abaixo de um pH inferior, ou seja, abaixo de um valor  $pH_{UL}$  ocorrerá inibição. Então, isso quer dizer que, para valores iguais ou acima deste valor, não há inibição, sendo que o coeficiente  $I = 1$ . Nesse sentido, as Equações 4.30, 4.31 e 4.32 descrevem tais inibições tanto para aminoácidos, ácido acético e hidrogênio respectivamente.

$$I_{pH,aa} = \begin{cases} exp\left[-3\left(\frac{pH-pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa}-pH_{LL,aa}}\right)^2\right] & : pH < pH_{UL,aa} \\ 1 & : pH \geq pH_{UL,aa} \end{cases} \quad (4.30)$$

$$I_{pH,ac} = \begin{cases} exp\left[-3\left(\frac{pH-pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac}-pH_{LL,ac}}\right)^2\right] & : pH < pH_{UL,ac} \\ 1 & : pH \geq pH_{UL,ac} \end{cases} \quad (4.31)$$

$$I_{pH,h2} = \begin{cases} exp\left[-3\left(\frac{pH-pH_{UL,h2}}{pH_{UL,h2}-pH_{LL,h2}}\right)^2\right] & : pH < pH_{UL,h2} \\ 1 & : pH \geq pH_{UL,h2} \end{cases} \quad (4.32)$$

As equações consecutivas de inibição não-competitivas do nitrogênio inorgânico ( $IN$ ), hidrogênio produzido a partir de ácidos graxos ( $fa$ ), valerato e butirato ( $c4$ ), ácido propiônico ( $pro$ ), lactato ( $laco$ ) e amônia livre ( $NH_3$ ), estão dadas pelas Equações 4.33 a 4.38.

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + K_{S,IN}/S_{IN}} \quad (4.33)$$

$$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,fa}} \quad (4.34)$$

$$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,c4}} \quad (4.35)$$

$$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,pro}} \quad (4.36)$$

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + S_{nh3}/K_{I,nh3}} \quad (4.37)$$

$$I_{h2,laco} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,laco}} \quad (4.38)$$

Na seção 4.1.1, foram descritas as velocidades de reação ( $\rho$ 's) para todos os principais compostos que são considerados no modelo ADM1, essas equações nem sempre dependem de um só tipo de inibição, já que o termo de inibição esta relacionado com cada um dos substratos a ser degradados. Nesse sentido, as equações de inibição estão listadas a seguir, indo das Equações 4.39 até a Equação 4.46.

$$I_{5,6} = I_{pH,aa}I_{IN,lim} \quad (4.39)$$

$$I_7 = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,fa} \quad (4.40)$$

$$I_{8,9} = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,c4} \quad (4.41)$$

$$I_{10} = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,pro} \quad (4.42)$$

$$I_{11} = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{nh3} \quad (4.43)$$

$$I_{12} = I_{pH,aa}I_{IN,lim} \quad (4.44)$$

$$I_{20} = I_{IN,lim} \quad (4.45)$$

$$I_{21} = I_{h2,laco}I_{IN,lim} \quad (4.46)$$

No ADM1 também foram incluídas a inibição bacteriostática, também chamada de reversível, esse tipo de inibição afeta as cinéticas de crescimento e decaimento de Monod. São três tipos de inibição bacteriostática ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ), estas foram incluídas na matriz de correlação presentes no **ANEXO B**. A seguir são descritas cada um dessas formulações nas Equações 4.47 a 4.49.

$$I_1 = I_{ph}I_{IN,lim} \quad (4.47)$$

$$I_2 = I_{ph}I_{IN,lim}I_{h2} \quad (4.48)$$

$$I_3 = I_{ph}I_{IN,lim}I_{NH3,Xac} \quad (4.49)$$

Em que:  $I_1$  refere-se às inibições  $I_5$ ,  $I_6$ ,  $I_{12}$  e  $I_{21}$ ,  $I_2$  refere-se as  $I_7$ ,  $I_8$ ,  $I_9$ , e  $I_{10}$ , e por último o  $I_3$  é igual a  $I_{11}$  das Equações 4.39 a 4.46.

#### 4.1.3 Influência da temperatura

A mudança de temperatura em processos de digestão anaeróbia pode afetar significativamente o consórcio de microrganismos de diferentes maneiras e, conseqüentemente, alterar as reações bioquímicas que ocorrem dentro dos reatores (BATSTONE *et al.*, 2002). Dentre as cinco maneiras principais que pode afetar a temperatura incluem:

- (a) As velocidades de reação aumentam conforme a temperatura aumenta (como é previsto pela equação de Arrhenius);
- (b) Com o aumento da temperatura acima do ótimo, ou seja, de mesofílicos ( $> 40^{\circ}C$ ) e termofílicos ( $> 65^{\circ}C$ ), haverá queda das velocidades de reação;
- (c) O aumento de temperatura diminui o coeficiente de rendimento de uma reação, e há um aumento do  $K_s$ , devido ao aumento de número de reações e a energia de manutenção celular;
- (d) As mudanças de temperatura afetam as reações bioquímicas pela seleção de populações microbianas e os rendimentos das reações termodinâmicas;
- (e) Aumento na taxa de morte celular devido ao aumento ou a queda de temperatura.

Em processos de digestão anaeróbia existem três faixas de temperatura usadas comumente: as quais são: psicrófila ( $4 - 20^{\circ}C$ ), mesofílica ( $20 - 40^{\circ}C$ ), termofílica ( $45 - 70^{\circ}C$ ) e hipertermofílica (acima de  $70^{\circ}C$ ). Sendo que, a temperaturas mesofílicas e termofílicas ( $35$  e  $55^{\circ}C$ ) são ótimas para operação da DA (BATSTONE *et al.*, 2002).

De acordo com o *Task Group*, há três tipos operacionais principais que precisam ser modelados em relação à temperatura, as quais são:

- (a) Temperatura controlada, ou seja, com pequenas mudanças na temperatura de funcionamento ( $\pm 3^{\circ}C$ ) (não leva em conta o modelo);
- (b) Temperatura descontrolada, mas flutuante dentro de uma faixa já seja mesofílica ou termofílica (leva em conta o modelo mediante a equação de Arrhenius) ;
- (c) Flutuação entre temperaturas mesofílicas e termofílicas (não leva em conta o modelo).

Segundo Batstone *et al.* (2002), a dependência da temperatura é descrita pela equação de Arrhenius (Equação 4.50), que é usada para as velocidades de reações bioquímicas de desintegração e hidrólise. Isso ocorre devido ao fato de que o aumento da

temperatura tem um impacto direto nas taxas de desintegração e hidrólise da matéria orgânica, resultando na formação de compostos orgânicos mais simples.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.50)$$

Em que:  $k$  é a constante cinética da velocidade de reação em uma certa temperatura,  $A$  é o fator pré-exponencial ou de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases ideais ( $R = 8,324 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta.

#### 4.1.4 Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos em sistemas anaeróbios são aqueles que ocorrem independentemente de mediação biológica. Na maioria dos casos, essas reações são espontâneas e reversíveis. Existem basicamente três tipos de processos físico-químicos, listados a continuação, de acordo com as taxas cinéticas relativas, ou seja, relacionado às taxas bioquímicas (BATSTONE *et al.*, 2002).

- (a) Processos líquido-líquido (associação/dissociação de íons);
- (b) Processo líquido-gás (transferência de líquido-gás: rápida/média);
- (c) Processos sólido-líquido (precipitação/solubilização: média/lenta).

O sistema físico-químico é muito importante na modelagem matemática de processos anaeróbios porque diferentes fatores de inibição biológica podem ser expressos, por exemplo, pH, ácidos e bases livres, concentrações de gases solúveis na fase líquida, as principais variáveis de rendimento também podem ser expressas, como exemplo o fluxo de gás e alcalinidade de carbonatos, depende de uma estimativa correta dos processos físico-químicos, e o controle de pH com ácido ou base forte geralmente é o que afeta principalmente o custo operacional, já que o *set point* de controle (pH) e os insumos são calculados a partir de estimativas físico-químicas (BATSTONE *et al.*, 2002).

#### Processo líquido-líquido

No processo líquido-líquido de reatores anaeróbios ocorre a associação de íons e dissociação com íons de hidrogênio e hidróxido. Como os processos de associação/dissociação de íons são muito rápidos, estes coeficientes podem também ser denominados de constante de equilíbrio ácido-base. Segundo Batstone *et al.* (2002), no modelo ADM1 podem ser incorporadas as equações de equilíbrio ácido-base, mediante equações algébricas ou equações diferenciais, ambos casos são dados pelas equações de balanceamento de íons (Equação 4.51).

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0 \quad (4.51)$$

Em que:  $\sum S_{C^+}$  representa a concentração total de equivalentes catiônicos (valência dos seus íons multiplicada pela concentração molar) e  $\sum S_{A^-}$  representa a concentração total de equivalentes aniônicos.

Fazendo a implementação no ADM1, o equilíbrio de carga fica de acordo com a [Equação 4.52](#).

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_H^+ - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 \quad (4.52)$$

Em que:  $S_{cat^+}$  e  $S_{An^-}$  representam os íons não metálicos como  $Na^+$  e  $Cl^-$  estes são incluídos no ADM1 para representar ácidos e bases fortes respectivamente, esses íons também podem ser tratados como compostos inertes sem termos de consumo ou reação.

Os AGCL e os aminoácidos não foram incluídos no sistema ácido-base, porque os AGCL possuem um número de cargas por *kgDQO* equivalente muito pequeno e os aminoácidos apresentam baixas concentrações no reator e também por terem uma ampla faixa de  $pK_a$ , o que dificulta o processo. No entanto, se os AGCL estiverem presentes em concentrações elevadas e a inibição for considerada, nesse caso, as cargas devem ser incluídas no modelo ADM1, conforme sugerido por ([BATSTONE et al., 2002](#)).

Se as equações do sistema ácido-base são implementadas como conjunto algébrico, essa combinação do par ácido-base deve ser expressa como variável de estado dinâmico ([BATSTONE et al., 2002](#)). Na [Tabela 11](#) são apresentadas as equações algébricas do equilíbrio ácido-base.

Tabela 11 – Equações algébricas do equilíbrio Ácido-base

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

Fonte: [Batstone et al. \(2002\)](#).

No entanto, se as equações físico-químicas da fase líquida do sistema ácido-base forem implementadas como conjunto de equações diferenciais, sua descrição seguirá o formato apresentado nas [Equações 4.53 a 4.59](#) ou como é mostrado na [Tabela 12](#).



$$\rho_{A,4} = k_{A,B_{va}}(S_{va^-}(K_{a,va} + S_{H^+}) + K_{a,va}S_{va}) \quad (4.53)$$

$$\rho_{A,5} = k_{A,B_{bu}}(S_{bu^-}(K_{a,bu} + S_{H^+}) + K_{a,bu} + S_{bu}) \quad (4.54)$$

$$\rho_{A,6} = k_{A,B_{pro}}(S_{pro^-}(K_{a,pro} + S_{H^+}) + K_{a,pro} + S_{pro}) \quad (4.55)$$

$$\rho_{A,7} = k_{A,B_{ac}}(S_{ac^-}(K_{a,ac} + S_{H^+}) + K_{a,ac} + S_{ac}) \quad (4.56)$$

$$\rho_{A,10} = k_{A,B_{CO_2}}(S_{HCO_3^-}(K_{a,CO_2} + S_{H^+}) - K_{a,CO_2}S_{IC}) \quad (4.57)$$

$$\rho_{A,11} = k_{A,B_{IN}}(S_{NH_3}(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}S_{IN}) \quad (4.58)$$

$$\rho_{A,13} = k_{A,B_{bnz}}(S_{bnz}(K_{a,bnz} + S_{H^+}) - K_{a,bnz}S_{bnz}) \quad (4.59)$$

A [Equação 4.59](#) foi implementada no modelo ADM1, em que  $K_{a,bnz}$  é a constante de equilíbrio do ácido benzóico e  $k_{A,B_{bnz}}$  é a constante de velocidade cinética da reação ácido-base benzoico.

## Processo gás-líquido

No processo de digestão anaeróbia o *Task Group* considerou três componentes de gás importantes,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ , devido ao forte efeito nos processos biológicos ou saídas deles. Sendo que o  $H_2$  e o  $CH_4$  apresentam baixa solubilidade ( $K_h = 0,00078$  e  $0,00140$  ( $298K [M_{liq} \text{ bar}_{gas}^{-1}]$ ) respectivamente) na fase líquida, e o  $CO_2$  ( $K_h = 0,03500$  ( $298K [M_{liq} \text{ bar}_{gas}^{-1}]$ )) apresenta alta solubilidade na fase líquida ([BATSTONE et al., 2002](#)).

Outro componente de gás importante no processo bioquímico é o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), no modelo ADM1 proposto por [Batstone et al. \(2002\)](#), não foi incluído o processo de redução de enxofre, mas no trabalho desenvolvido por [Barrera et al. \(2015\)](#), foi incorporado a redução de sulfato para efluentes rico em sulfato no modelo ADM1. No processo gás-líquido a amônia é desconsiderada no modelo ADM1, porque é tão solúvel ( $K_h = 50 M_{aq} \text{ bar}_{gas}^{-1}$ ) que o fluxo de massa para o gás é insignificante em comparação com o efluente ([BATSTONE et al., 2002](#)).

As fases gasosa e líquida, quando reagem uma com a outra, atingirão um estado de equilíbrio. Quando a fase líquida é relativamente diluída, no modelo ADM1 é usada a lei de Henry que expressa o equilíbrio entre a concentração do gás na fase líquida e a pressão parcial do gás na fase gasosa, isso pode ser expresso matematicamente como a [Equação 4.60](#) ([BATSTONE et al., 2002](#)).

$$K_H p_{gas,i,ss} - S_{liq,i,ss} = 0 \quad (4.60)$$

Em que  $K_H [M \text{ bar}^{-1}]$  é o coeficiente da Lei de Henry,  $p_{gas,i,ss} [bar]$  é a pressão parcial do gás  $i$  na fase gasosa em estado estacionário e  $S_{liq,i,ss} [M]$  é a concentração do componente  $i$  na fase líquida no estado estacionário.

Tabela 12 – Matriz de correlação de reações ácido-base implementado na forma de equações diferenciais no modelo ADM1.

Componente $\rightarrow$	$i=4a$	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	10a	10b	11a	11b	
Processo ácido-base $\downarrow$	$S_{Hva}$	$S_{va-}$	$S_{Hbu}$	$S_{bu-}$	$S_{Hpro}$	$S_{pro-}$	$S_{Hac}$	$S_{ac-}$	$S_{CO_2}$	$S_{HCO_3^-}$	$S_{NH_4^+}$	$S_{NH_3}$	Velocidade( $\rho_j$ [ $kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ ])
A4 Valerato	1	-1											$k_{A/Bva}(S_{va-}S_{H+} - K_{a,va}S_{Hva})$
A5 Butirato			1	-1									$k_{A/Bbu}(S_{bu-}S_{H+} - K_{a,bu}S_{Hbu})$
A6 Propionato					1	-1							$k_{A/Bpro}(S_{pro-}S_{H+} - K_{a,pro}S_{Hpro})$
A7 Acetato							1	-1					$k_{A/Bac}(S_{ac-}S_{H+} - K_{a,ac}S_{Hac})$
A10 Carbono inorgânico									1	-1			$k_{A/Bco_2}(S_{HCO_3^-}S_{H+} - K_{a,CO_2}S_{CO_2})$
A11 Nitrogênio inorgânico											1	-1	$k_{A/Bco_2}(S_{HCO_3^-}S_{H+} - K_{a,CO_2}S_{CO_2})$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$ Fonte: [Batstone et al. \(2002\)](#).

Parâmetros cinéticos:  
 $k_{AB}$ : Coeficientes de velocidade  
para reações ácido-base

Como já foi descrito acima que  $H_2$  e  $CH_4$ , apresentam baixa solubilidade, a resistência à transferência desses gases se encontra principalmente na fase líquida (PARK, 1993). Nesse sentido, os gases em reatores anaeróbios podem estar supersaturados em relação com efluente orgânico e ao balanço total de DQO. A Equação 4.61, descreve a transferência de gás-líquido no modelo ADM1 (BATSTONE *et al.*, 2002).

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_{HP} p_{gas,i}) \quad (4.61)$$

Em que  $\rho_{T,i}$  é a velocidade de transferência de massa específica do gás  $i$ ,  $k_L$  é o coeficiente de transferência de massa global,  $a$  é a área de transferência específica entre a fase líquida e a fase gasosa.

A transferência de massa específica para os quatro principais gases presentes nos processos de digestão anaeróbia estão descritas pelas Equações 4.62 a 4.65. A Tabela 13 apresenta a matriz de correlação da transferência de massa para esses gases.

$$\rho_{T,8} = k_L a (S_{liq,H_2} - 16K_{H,H_2} p_{gas,H_2}) \quad (4.62)$$

$$\rho_{T,9} = k_L a (S_{liq,CH_4} - 64K_{H,CH_4} p_{gas,CH_4}) \quad (4.63)$$

$$\rho_{T,10} = k_L a (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gas,CO_2}) \quad (4.64)$$

$$\rho_{T,9a} = k_L a (S_{liq,H_2S} - 48K_{H,H_2S} p_{gas,H_2S}) \quad (4.65)$$

Em que  $S_{liq,CO_2}$  é a fração de carbono inorgânico como  $CO_2$ . Nas Equações 4.62, 4.63 e 4.65 a constante de Lei de Henri foi corrigida para o  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2S$  (16 e 64 e 48 respectivamente), porque durante o processo de combustão de 1kmol de  $CH_4$  são requeridos 64 kg de oxigênio ( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ ) e da mesma forma para o  $H_2$  e  $H_2S$ .

Tabela 13 – Matriz de correlação das reações de transferência gás-líquido

Componente →		$i = 8$	9	9a	10	Velocidade de transferência gás-líquido ( $\rho_j$ )
$j$	Processos ↓	$S_{h_2}$	$S_{CH_4}$	$S_{H_2S}$	$S_{IC}$	
T8	Transferência de $H_2$	-1				$k_L a (S_{H_2} - 16K_{H,H_2} p_{gas,H_2})$
T9	Transferência de $CH_4$		-1			$k_L a (S_{CH_4} - 64K_{H,CH_4} p_{gas,CH_4})$
T9a	Transferência de $H_2S$			-1		$k_L a (S_{H_2S} - 48K_{H,H_2S} p_{gas,H_2S})$
T10	Transferência de $CO_2$				-1	$k_L a (S_{CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gas,CO_2})$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Fonte: Adaptado de Batstone *et al.* (2002), Barrera *et al.* (2015).

Os coeficientes de difusividade para os gases  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$  são, 4,65, 1,57 e 1,98 [ $(m^2s^{-1})x10^9$ ] à temperatura de 298K, respectivamente. É notável que eles possuam a mesma ordem de magnitude, o que sugere que a transferência de gás-líquido é controlada pelo líquido. No entanto, é importante ressaltar que esses valores podem variar dependendo das propriedades do meio líquido e da temperatura. No modelo ADM1 original, o mesmo

valor de coeficiente de difusividade foi utilizado para os três gases:  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$  (BATSTONE *et al.*, 2002).

### Varição dos parâmetros físico-químicos com a temperatura

Os sistemas físico-químicos são altamente afetados com a variação da temperatura, porque alteram os coeficientes de equilíbrio. No sistema como um todo, o efeito predominante decorre das variações nos parâmetros físico-químicos em função da temperatura, sendo mais significativo do que as alterações nos parâmetros bioquímicos, como mencionado por (BATSTONE *et al.*, 2002).

### Velocidade de precipitação do cálcio e do bicarbonato

A equação de velocidade de precipitação do cálcio e do bicarbonato foi adicionado no modelo ADM1 por Danielsson (2014) e é representada pela Equação 4.66.

$$\begin{cases} 0 : S_{ca}, S_{haco_3} < 0 \\ K_{r,caco_3} (\sqrt{S_{ca} \cdot S_{hco_3^-}} - K_{S,p,caco_3})^2 : S_{ca}, S_{haco_3^-} \geq 0 \end{cases} \quad (4.66)$$

## 4.2 Implementação das equações do modelo ADM1

A implementação das equações no modelo ADM1 no programa Matlab R2015a, começa com o balanço de massa, para cada elemento usado no processo de digestão anaeróbia, e assim determinar como é que cada elemento varia ao longo do tempo (produzido ou consumido), seguindo os princípios da conservação da massa ao longo do tempo proposto pela lei de Lavoisier (Equação 4.67) .

$$Acumulo = Entrada - Saída + Reação \quad (4.67)$$

### 4.2.1 Equações da fase solúvel

Para cada componente químico no meio líquido em um reator, o balanço de massa é dado pela Equação 4.68.

$$\frac{dV_{liq} S_{i,liq}}{dt} = q_{in} S_{i,in} - q_{out} S_{i,liq} + V_{liq} \sum \rho_j v_{i,j} \quad (4.68)$$

Em que  $V$  é o volume de líquido no reator,  $q_{in}$  e  $q_{out}$  são as vazões de entrada e de saída, respectivamente,  $S_{liq}$  e  $S_{in}$  são as concentrações das espécies químicas no líquido e na entrada, respectivamente, e  $\sum \rho_j v_{i,j}$  refere-se à soma das velocidades específicas dos processos  $j$  multiplicados por o coeficiente de velocidade do componente  $i$  no processo  $j$  ( $v_{i,j}$ ).

No caso de reatores que apresentem volume constante, ou seja,  $V = V_{liq} = constante$ , e a vazão de entrada e saída do reator sejam iguais, ou seja,  $q_{in} = q_{out} = q$ , a Equação 4.68 fica apresentada como a Equação 4.69.

$$\frac{dS_{i,liq}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{i,in} - S_{i,liq}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad (4.69)$$

Nesse contexto, a Equação 4.69, serve para descrever as equações diferenciais para a fase solúvel, sendo que as equações referentes a degradação do fenol foram adicionas por Fezzani e Cheikh (2009b), e os demais compostos que estão presentes no processo de digestão anaeróbia estão representadas pelas equações originais do modelo ADM1 proposto por Batstone *et al.* (2002). As equações apresentadas a seguir são chamadas de equações de estado, pois parte da Equação 4.69 como base. Ademais, a numeração dessas equações seguem o mesmo padrão do modelo original do ADM1.

No seguinte grupo de equações diferenciais são apresentadas as equações referentes à concentração da matéria solúvel de carboidratos ( $S_{su}$ ), aminoácidos ( $S_{aa}$ ), ácidos graxos ( $S_{fa}$ ) e para o ácido valérico ( $S_{va}$ ).

$$\begin{aligned} \frac{dS_{su}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,1})\rho_4 - \rho_5 \\ \frac{dS_{aa}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6 \\ \frac{dS_{fa}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li}\rho_4 - \rho_7 \\ \frac{dS_{va}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa})f_{va,aa}\rho_6 - \rho_8 \end{aligned}$$

No seguinte grupo de equações diferenciais são apresentadas as equações referentes à concentração da matéria solúvel do ácido butírico ( $S_{bu}$ ), ácido propiônico ( $S_{pro}$ ), ácido acético ( $S_{ac}$ ) e para o hidrogênio ( $S_{h_2}$ ), sendo que, nestes dois últimos realizou-se as

modificações para a incorporação de compostos relacionados com a degradação do fenol.

$$\begin{aligned}\frac{dS_{bu}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su})f_{bu,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{bu,aa}\rho_6 - \rho_9 \\ \frac{dS_{pro}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su})f_{pro,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{bu,aa}\rho_6 \\ &\quad + (1 - Y_{fa})0,54\rho_8 + (1 - Y_{lacf})0,785\rho_{20} - \rho_{10} \\ \frac{dS_{ac}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 + Y_{su})f_{pro,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{ac,aa}\rho_6 \\ &\quad + (1 - Y_{fa})0,7\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,31\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,8\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,57\rho_{10} \\ &\quad + (1 - Y_{lacf})0,215\rho_{20} + (1 - Y_{laco})2/3\rho_{21} + (1 - Y_{bnz})f_{ac,bnz}\rho_{25} - \rho_{11} \\ \frac{dS_{h_2}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{h_2,in} - S_{h_2}) + (1 + Y_{su})f_{h_2,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h_2,aa}\rho_6 \\ &\quad + (1 - Y_{fa})0,3\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,43\rho_{10} \\ &\quad + (1 - Y_{laco})1/3\rho_{21} - (1 - Y_{bnz})f_{h_2,ph}\rho_{24} + (1 - Y_{bnz})f_{h_2,bnz}\rho_{25} - \rho_{12} - \rho_{T,8}\end{aligned}$$

No seguinte grupo de equações diferenciais são apresentadas as equações referentes à concentração da matéria solúvel do nitrogênio inorgânico ( $S_{IN}$ ), inertes solúveis ( $S_I$ ), gás metano ( $S_{ch_4}$ ), lactato ( $S_{lac}$ ), cálcio ( $S_{ca}$ ), sendo que o lactato e o cálcio foi adicionado por [Danielsson \(2014\)](#), e para o carbono inorgânico ( $S_{IC}$ ). É necessário destacar que, nas equações de  $S_{IN}$  e  $S_{IC}$ , realizou-se as modificações do modelo ADM1 para a incorporação de compostos relacionados com a degradação do fenol.

$$\begin{aligned}\frac{dS_{IN}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su}N_{bac}\rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa}N_{bac})\rho_6 Y_{fa}N_{bac}\rho_7 \\ &\quad - Y_{c4}N_{bac}\rho_8 - Y_{c4}N_{bac}\rho_9 - Y_{pro}N_{bac}\rho_{10} - Y_{ac}N_{bac}\rho_{11} - Y_{h_2}N_{bac}\rho_{12} \\ &\quad Y_{lacf}N_{bac}\rho_{20} - Y_{laco}N_{bac}\rho_{21} + (N_{bac} - N_{xc})\sum_i (i=13-19,22-23,26-27)\rho_i + \\ &\quad (N_{xc} - fxI, xcN_I - f_{sI,xc}N_I - f_{pr,xc}N_{aa})\rho_1 - Y_{ph}N_{bac}\rho_{24} - Y_{bnz}N_{bac}\rho_{25} \\ \frac{dS_I}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{I,in} - S_I) + f_{sI,xc}\rho_1 \\ \frac{dS_{ch_4}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{ch_4,in} - S_{ch_4}) + (1 - Y_{ac})\rho_{11} + (1 - Y_{h_2})\rho_{12} - \rho_{T,9} \\ \frac{dS_{lac}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{lac,in} - S_{lac}) - \rho_{20} - \rho_{21} \\ \frac{dS_{ca}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{ca,in} - S_{ca}) - \rho_{P,24} \\ \frac{dS_{IC}^*}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{j=1}^{27} \left( \sum_{\substack{i=1-9 \\ 11-24 \\ 36-42}} C_i v_{i,j} \rho_j \right) - \rho_{(T,10)}\end{aligned}$$

Na última equação referente ao carbono inorgânico ( $S_{IC*}$ ), o somatório é descrito pela [Equação 4.70](#). Nesta equação o termo  $j$  representa as velocidades de decaimento  $\rho$  (1-27). O termo  $i$  indica todas as equações que afetam a concentração de carbono inorgânico, já seja, as equações das fases solúvel ou particulada, e o termo  $k$  apresentado no somatório quantifica as concentrações de carbono inorgânico em cada um das equações, este termo ( $k$ ) varia de 1-12, 20-21 e 24-25. A descontinuidade da numeração das equações cinéticas apresentadas, é porque foram incorporados o lactato (20-21) e os compostos relacionados com a degradação do fenol (24-25) no modelo ADM1.

$$\sum_{j=1}^{27} \left( \sum_{\substack{i=1-9 \\ 11-24 \\ 36-42}} C_i v_{i,j} \rho_j \right) = \sum_{\substack{k=1-9 \\ 20-21 \\ 24-25}} s_k \rho_k + s_{13} (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19} + \rho_{22} + \rho_{23} + \rho_{26} + \rho_{27}) \quad (4.70)$$

Em que:

$$\begin{aligned} s_1 &= -C_{xc} + f_{sI,xc} C_{sI} + f_{ch,xc} C_{ch} + f_{pr,xc} C_{pr} + f_{li,xc} C_{li} + f_{xI,xc} C_{xI} \\ s_2 &= -C_{ch} + C_{su} \\ s_3 &= -C_{pr} + C_{aa} \\ s_4 &= -C_{li} + (1 - f_{fa,li}) C_{su} + f_{fa,li} C_{fa} \\ s_5 &= -C_{su} + (1 - Y_{su}) (f_{bu,su} C_{bu} + f_{pro,su} C_{pro} + f_{ac,su} C_{ac}) + Y_{su} C_{bac} \\ s_6 &= -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) (f_{va,aa} C_{va} + f_{bu,aa} C_{bu} + f_{pro,aa} C_{pro} + f_{ac,aa} C_{ac}) + Y_{aa} C_{bac} \\ s_7 &= -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) 0.7 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \\ s_8 &= -C_{va} + (1 - Y_{c4}) 0.54 C_{pro} + (1 - Y_{c4}) 0.31 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \\ s_9 &= -C_{bu} + (1 - Y_{c4}) 0.8 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \\ s_{10} &= -C_{pro} + (1 - Y_{pro}) 0.57 C_{ac} + Y_{pro} C_{bac} \\ s_{11} &= -C_{ac} + (1 - Y_{ac}) C_{ch_4} + Y_{ac} C_{bac} \\ s_{12} &= -C_{h_2} + (1 - Y_{h_2}) C_{ch_4} + Y_{h_2} C_{bac} \\ s_{13} &= -C_{bac} + C_{xc} \\ s_{20} &= -C_{lac} + (1 - Y_{lacf}) 0.785 C_{pro} + (1 - Y_{lacf}) 0.215 C_{ac} + Y_{lacf} C_{bac} \\ s_{21} &= -C_{lac} + (1 - Y_{laco}) 2/3 C_{ac} + Y_{laco} C_{bac} \\ s_{24} &= -C_{ph} + (1 - Y_{ph}) f_{bnz,ph} C_{bnz} + Y_{ph} C_{bac} \\ s_{25} &= -C_{bnz} + (1 - Y_{bnz}) f_{ac,bnz} C_{ac} + Y_{bnz} C_{bac} \end{aligned}$$

As equações diferenciais apresentadas a seguir são as equações referentes à concentração de fenol ( $S_{ph}$ ) e ácido benzóico ( $S_{bnz}$ ). Vale ressaltar que essas duas equações foram

incorporadas ao novo modelo ADM1.

$$\frac{dS_{ph}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{ph,in} - S_{ph}) - \rho_{24} \quad (4.71)$$

$$\frac{dS_{bnz}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{bnz,in} - S_{bnz}) + f_{bnz,ph}(1 - Y_{ph})\rho_{24} - \rho_{24} \quad (4.72)$$

#### 4.2.2 Equações da fase particulada

As equações para a matéria orgânica particulada, se diferenciam das equações da fase solúvel quando o tempo de retenção de sólidos é variável dentro de um reator, por exemplo, os sólidos em biofilme ou reatores de alta taxa, nesse caso o tempo de retenção pode ser estendido como é apresentado na Equação [Equação 4.73](#)

$$\frac{dX_{i,liq}}{dt} = \frac{qX_{i,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{i,liq}}{t_{res,X} + V_{liq}/q} + \sum_{\substack{i=1-19 \\ 22-23 \\ 26-27}} \rho_j v_{i,j} \quad (4.73)$$

Em que  $t_{res,X}$  é o tempo de residência dos componentes sólidos acima do tempo de retenção hidráulico,  $V_{liq}$  é o volume de líquido no reator,  $qX_{i,in}$  é vazão de entrada da biomassa,  $X_{i,liq}$  é a concentração da biomassa na saída do líquido, e  $\sum \rho_j v_{i,j}$  refere-se à soma das velocidades específicas dos processos  $j$  multiplicados por o coeficiente de velocidade do componente  $i$  no processo  $j$ .

Se o tempo durante o qual os sólidos permanecem dentro do reator for praticamente nulo (ou seja,  $t_{res,X} \approx 0$ ), como acontece em sistemas como um separador trifásico em um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) ou um sistema de separação por membranas, nesse caso, o tempo de retenção de sólidos será essencialmente igual ao tempo de detenção hidráulica, neste caso deve ser usado a [Equação 4.74](#) para a fase solúvel.

$$\frac{dX_{i,liq}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{i,in} - X_{i,liq}) + \sum_{\substack{i=1-19 \\ 22-23 \\ 26-27}} \rho_j v_{i,j} \quad (4.74)$$

No modelo ADM1 foi usada a [Equação 4.74](#) para a matéria orgânica particulada para cada um dos componentes, como é apresentado nas seguintes equações.

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \sum_{\substack{i=1-19 \\ 22-23 \\ 26-27}} \rho_j v_{i,j} \rho_i \quad (4.75)$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{ch,xc}\rho_1 - \rho_2 \quad (4.76)$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{pr,xc}\rho_1 - \rho_3 \quad (4.77)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{li,in} - X_{li}) + f_{li,xc}\rho_1 - \rho_4 \quad (4.78)$$



$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su}\rho_5 - \rho_{13} \quad (4.79)$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa}\rho_6 - \rho_{14} \quad (4.80)$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa}\rho_7 - \rho_{15} \quad (4.81)$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4}\rho_8 - Y_{c4}\rho_9 - \rho_{16} \quad (4.82)$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro}\rho_{10} - \rho_{17} \quad (4.83)$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac}\rho_{11} - \rho_{18} \quad (4.84)$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2}\rho_{12} - \rho_{19} \quad (4.85)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{I,in} - X_I) + f_{xI,xc}\rho_1 \quad (4.86)$$

Equações diferenciais da fase particulada referentes ao lactato foram adicionadas por [Danielsson \(2014\)](#) no modelo ADM1, para descrever a variação da biomassa consumidora de lactato no reator ao longo do tempo.

$$\frac{dX_{lac}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{lac,in} - X_{lac}) - \rho_{20} - \rho_{21} \quad (4.87)$$

$$\frac{dX_{lacf}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{lacf,in} - X_{lacf}) + Y_{lacf}\rho_{20} - \rho_{22} \quad (4.88)$$

$$\frac{dX_{laco}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{laco,in} - X_{laco}) + Y_{laco}\rho_{21} - \rho_{23} \quad (4.89)$$

Equações diferenciais da fase particulada referentes ao fenol e ao benzoato foram adicionadas por [Fezzani e Cheikh \(2009b\)](#) no modelo ADM1, para descrever a variação da biomassa consumidora de fenol e benzoato ao longo do tempo.

$$\frac{dX_{ph}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{ph,in} - X_{ph}) + Y_{ph}\rho_{24} - \rho_{26} \quad (4.90)$$

$$\frac{dX_{bnz}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{bnz,in} - X_{bnz}) + Y_{bnz}\rho_{25} - \rho_{27} \quad (4.91)$$

### 4.2.3 Equações dos cátions e ânions

No modelo ADM1 o balanço de massa para os cátions e ânions é representado pela [Equação 4.92](#).

$$\frac{dS_{ion}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(S_{ion,in} - S_{ion}) \quad (4.92)$$

Nesse sentido, as equações para cátions e ânions são descritas a seguir.

$$\begin{aligned}\frac{dS_{cat^+}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{cat^+} - S_{cat^+}) \\ \frac{dS_{an^-}}{dt} &= \frac{q}{V_{liq}}(S_{an^-,in} - S_{an^-})\end{aligned}$$

#### 4.2.4 Equações ácido-base

No ADM1 as equações de equilíbrio ácido-base podem ser expressas de maneira diferencial, conforme apresentado na [Equação 4.93](#).

$$\frac{dS_{i^-}}{dt} = -\rho_{A,i} \quad (4.93)$$

Nesse sentido, as equações ácido-base para cada composto são descritas pelas seguintes equações de estado.

$$\begin{aligned}\frac{dS_{va^-}}{dt} &= -\rho_{A,4} \\ \frac{dS_{bu^-}}{dt} &= -\rho_{A,5} \\ \frac{dS_{pro^-}}{dt} &= -\rho_{A,6} \\ \frac{dS_{ac^-}}{dt} &= -\rho_{A,7} \\ \frac{dS_{hco_3^-}}{dt} &= -\rho_{A,10} \\ \frac{dS_{nh_3^-}}{dt} &= -\rho_{A,11} \\ \frac{dS_{bnz^-}}{dt} &= -\rho_{A,13}\end{aligned}$$

Em que,  $S_{bnz^-}$  é a concentração de íons de benzoato implementado no modelo ADM1. É importante esclarecer que todas as equações ácido-base mencionadas anteriormente são negativas, devido ao fato de que todos os valores de  $\rho$ 's associados são positivos. Isso significa que, se houver um aumento na concentração de ácido acético ( $\frac{S_{ac^-}}{dt} > 0$ ), conseqüentemente, haverá uma diminuição na concentração de acetato no reator ( $\frac{S_{ac^-}}{dt} < 0$ ).

#### 4.2.5 Equações algébricas

A equação algébrica a seguir ([Equação 4.94](#)) foi modificada para levar em consideração a adição de benzoato.

$$S_{H^+} = \frac{-\Theta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Theta^2 + 4K_W} \quad (4.94)$$

$$\Theta = S_{cat^+} + S_{nh_4^+} - S_{hco_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - \frac{S_{bnz^-}}{240} - S_{an^-} + S_{ca^+}$$

$$S_{nh_4^+} = S_{IN} - S_{nh_3}$$

$$S_{co_2} = S_{IC} - S_{hco_3^-}$$

#### 4.2.6 Equações diferenciais da fase gasosa

O balanço de massa das equações diferenciais da fase gasosa é descrita pela [Equação 4.95](#)

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = \frac{S_{gas,i}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (4.95)$$

Em que  $S_{gas,i}$  é concentração do gás  $i$ ,  $V_{gas}$  é o volume do gás (constante), e é determinado no exato momento em que se determina a concentração do gás,  $V_{liq}$  é o volume do líquido (o termo  $V_{liq}/V_{gas}$  é necessário, porque a taxa cinética de transferência de gás é específica do volume do líquido),  $q_{gas}$  é a vazão do gás (varia conforme a pressão dos gases), este valor é nulo para reatores em batelada fechados ( $q_{gas} = 0$ ),  $\rho_{T,i}$  é a taxa de transferência de gás  $i$ . Portanto, as equações diferenciais da fase gasosa, para levar em consideração a produção do gás metano, gás hidrogênio e gás  $CO_2$  estão dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{gas,H_2}}{dt} &= \frac{S_{gas,H_2}}{V_{gas}} + \rho_{T,8} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \\ \frac{dS_{gas,CH_4}}{dt} &= \frac{S_{gas,CH_4}}{V_{gas}} + \rho_{T,9} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \\ \frac{dS_{gas,CO_2}}{dt} &= \frac{S_{gas,CO_2}}{V_{gas}} + \rho_{T,10} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \end{aligned}$$

#### 4.2.7 Equações algébricas da fase gasosa

As equações algébricas descrevem a pressão dos gases mediante a equação dos gases ideais ([Equações 4.96 a 4.98](#)). Sendo que a [Equação 4.99](#) descreve a pressão total (soma de todas as pressões individuais) e a [Equação 4.100](#) descreve a vazão do gás.

$$p_{gas,H_2} = S_{gas,H_2} \frac{RT_{op}}{16} \quad (4.96)$$

$$p_{gas,CH_4} = S_{gas,CH_4} \frac{RT_{op}}{64} \quad (4.97)$$

$$p_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} RT_{op} \quad (4.98)$$

A pressão total dos gases produzidos durante a digestão anaeróbia e armazenados no headspace é dada pela [Equação 4.99](#)

$$P = p_{gas,H_2} + p_{gas,CH_4} + p_{gas,CO_2} + p_{gas,H_2O} \quad (4.99)$$

Vazão do gás do reator

$$q_{gas} = k_p(P_{gas} - P_{atm}) \quad (4.100)$$

Em que  $k_p$  ( $m^3 d^{-1} bar^{-1}$ ) é o coeficiente de resistência do tubo ( $k_p=0$  quando a saída de gás estiver fechada, a vazão de gás também será nula),  $P_{gas}$  é a pressão total do *headspace* definida (normalmente  $1,013 bar$ ) e  $P_{atm}$  é a pressão externa (atmosférica).

## 5 MODELAGEM MATEMÁTICA: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS LIVRES E VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DO MODELO

As próximas seções abordarão métodos para determinar parâmetros livres e realizar a validação estatística de modelos implementados no software MATLAB neste trabalho.

### 5.1 Ajuste do modelo: método de minimização Box-Draper

O método de Box-Draper foi proposto por [Box e Draper \(1965\)](#), este método é adequado para a minimização de modelos lineares e modelos não lineares. Além disso, o método de Box-Draper fornece as estimativas de máxima verossimilhança dos parâmetros do modelo, em que a determinante da matriz de variância e co-variância do resíduo são minimizados.

O modelo de Box-Draper é escrito como uma função combinada de soma de quadrados aumentada pelas covariâncias entre as respostas, por exemplo, para uma reação  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , com três respostas mensuradas, o critério da determinante da matriz teria a seguinte forma ([BERTHOUEX; BROWN, 2002](#)).

$$\min|V| = \begin{vmatrix} \sum(y_A - \hat{y}_A)^2 & \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_B - \hat{y}_B) & \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_C - \hat{y}_C) \\ \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_B - \hat{y}_B) & \sum(y_B - \hat{y}_B)^2 & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_C - \hat{y}_C) \\ \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_C - \hat{y}_C)^2 \end{vmatrix}$$

Em que  $\sum$  indica a soma de todas as diferenças entre observações e simulações,  $y_A$ ,  $y_B$  e  $y_C$  são as respostas medidas e  $\hat{y}_A$ ,  $\hat{y}_B$  e  $\hat{y}_C$  são seus respectivos valores resultantes da simulação.

Os elementos da diagonal da matriz  $V$ , são a soma residual (erro) entre o valor medido e o valor resultante da simulação do modelo de cada uma das três respostas, e os elementos fora da diagonal consideram a correlação das diferentes respostas. No caso que os erros residuais das três respostas forem independentes um do outro, os valores esperados dos termos fora da diagonal serão zero. Nesse sentido, o critério de estimação de parâmetros ficaria da forma simplificada, como é apresentado na [Equação 5.1](#) ([BERTHOUEX; BROWN, 2002](#)).

$$\min|V| = \sum((y_A - \hat{y}_A)^2) + \sum((y_B - \hat{y}_B)^2) + \sum((y_C - \hat{y}_C)^2) \quad (5.1)$$

Os métodos de minimização, como o método de Box-Draper, não fornecem informações estatísticas e, em sua essência, são predominantemente geométricos. Portanto, os dados obtidos dos parâmetros pelo método de Box-Draper servirão como uma estimativa inicial para realizar a otimização dos parâmetros livres no software de Matlab ([BERTHOUEX;](#)

BROWN, 2002). A região de confiança conjunta aproximada do modelo pelo método de Box-Draper  $((1 - \alpha)100\%)$  é dada pela [Equação 5.2](#).

$$|V|_{1-\alpha} = |V|_{min} \exp\left(\frac{X_{p,1-\alpha}^2}{n}\right) \quad (5.2)$$

Em que  $p$  são os números de parâmetros,  $n$  é o número de observações e  $X^2$  é o valor de Chi-quadrado para  $v = n - p$  graus de liberdade.

## 5.2 Solver *fmincon*

No presente trabalho foi usado o solver `@fmincon`, este solver é um solucionador de programação não linear fornecido na caixa de ferramentas de otimização do software MATLAB, além disso, o `@fmincon` executa a otimização restrita não linear e suporta restrições lineares e não lineares, que é o caso do ADM1 ([MATHWORKS, 2022](#)).

As restrições para os parâmetros são definidas da seguinte maneira:

$$\underbrace{\min}_x = \begin{cases} A.x \leq b \\ Aeq.x = beq \\ lb \leq x \leq ub \end{cases} \quad (5.3)$$

Em que  $b$  e  $beq$  são vetores;  $f(x)$  é uma função que retorna um valor escalar;  $A$  e  $Aeq$  são matrizes;  $x$ ,  $lb$  e  $ub$  podem ser fornecidos tanto como vetores quanto como matrizes.

No modelo ADM1, foi inserido com a seguinte sintaxe:

$$x = fmincon(fun, x0, A, b, Aeq, Beq, lb, ub) \quad (5.4)$$

Em que os elementos  $A$  e  $B$  definem se há desigualdades no modelo, no caso de não haver  $A$  e  $Aeq$  a matriz será definida como vazia ( $Aeq = []$  e  $beq = []$ ). Nesse caso, os limites inferiores e superiores que o parâmetro  $x$  pode assumir é dado pelos elementos  $lb$  e  $ub$ , respectivamente. No caso em que  $x(i)$  não tiver limite inferior será usado  $lb(i) = -Inf$  (infinito) e se não tiver limite superior será usado  $ub(i) = Inf$  (infinito) ([MATHWORKS, 2022](#)).

Na [Equação 5.4](#), a ferramenta solver minimiza a função  $fun$  com as restrições de desigualdades em  $A$  e  $b$ , sendo assim, nas equações de  $Aeq$  e  $beq$  o parâmetro  $x$  pode variar de  $lb$  a  $ub$ .

Com tudo isso, após fazer a minimização dos parâmetros livres, estes valores serão as condições iniciais para o processo de otimização dos parâmetros pelo método de simulação Monte Carlo e Cadeia de Markov.

### 5.3 Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov

O método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC - *Monte Carlo Markov Chain*) é uma ferramenta de modelagem matemática para interferência de verossimilhança e para interferência Bayesiana. O MCMC é uma metodologia geral que fornece uma solução para o difícil problema de amostragem de uma distribuição de alta dimensão para fins de integração numérica. A ideia do processo de Cadeia de Markov é criar um caminho aleatório no espaço  $\theta$ , e que tenha a  $\pi(\theta|D)$  como sua distribuição estacionária (QIAN; STOW; BORSUK, 2003). A aplicação da técnica de MCMC consiste principalmente em duas etapas: (a) gerar uma amostra  $X_1, \dots, X_n$  usando a Cadeia de Markov cuja distribuição estacionária é a desejada, e, (b) pegar médias amostrais (integração de Monte Carlo) e fazer interferências sobre amostra mencionada.

Além disso, o MCMC é um processo estocástico, em que a probabilidade de um estado só depende do estado imediatamente anterior, mais formalmente, uma Cadeia de Markov com um valor  $X_n$ , mesmo dado os valores anteriores  $X_1, \dots, X_{n-1}$ , depende apenas do antecessor  $X_{n-1}$ . Matematicamente cumpre a seguinte propriedade [Equação 5.5](#).

$$P(X_n \in A | X_0, \dots, X_{n-1}) = P(X_n \in A | X_{n-1}) \quad (5.5)$$

Para uma Cadeia de Markov convergir para uma distribuição estacionária, ela deve satisfazer várias condições. Em particular, deve atender às seguintes propriedades (MESA *et al.*, 2016):

- A Cadeia de Markov deve ser aperiódica: ou seja, a Cadeia de Markov não pode oscilar em um número finito de interações entre dois estados;
- A Cadeia de Markov deve ser irredutível, ou seja, se um valor da Cadeia de Markov vier da distribuição estacionária, a cadeia convergirá para essa distribuição;
- A Cadeia de Markov deve ser irredutível: ou seja, para cada ponto inicial da Cadeia de Markov, a Cadeia de Markov pode atingir qualquer conjunto de estados com probabilidade positiva em um número finito de iterações;

Por exemplo, a integração de Monte Carlo estima  $E(g(\theta|D))$  extraindo  $n$  amostras,  $\theta^i (i = 1, \dots, n)$ , de  $\pi(\theta|D)$  e calculando a média, conforme indicado na [Equação 5.6](#) (QIAN; STOW; BORSUK, 2003).

$$E(g(\theta|D)) \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g(\theta^i) \quad (5.6)$$

Existem vários algoritmos para gerar a Cadeia de Markov cujas distribuições convergem para as distribuição de interesse, dentre os principais pode-se citar aos algoritmos de *Gibbs* e de *Metropolis – Hasting* (BROOKS *et al.*, 2011; QIAN; STOW; BORSUK,

2003). Estes algoritmos são geralmente usados para amostragem de distribuições multidimensionais, especialmente quando o número de dimensões é alto. Outro algoritmo usado na técnica MCMC é o algoritmo *Delayed Rejection Adaptive Metropolis* (DRAM), sendo este último usado no presente trabalho.

O algoritmo *Metropolis – Hastings* é um método de Cadeia de Markov Monte Carlo (MCMC) para obter amostras aleatórias a partir de uma distribuição de probabilidade da qual a amostragem direta é difícil. Neste algoritmo um valor é gerado e posteriormente aceito como uma probabilidade, até um certo momento, em que há convergência da cadeia para uma distribuição de probabilidade de equilíbrio, denominada distribuição *a posteriori*. O algoritmo *Metropolis-Hastings* opera da seguinte maneira: Suponhamos que estamos trabalhando com uma Cadeia de Markov no estado  $\theta$ , e desejamos fazer uma atualização para o valor  $\theta'$ . Para realizar essa atualização, fazemos uso de uma distribuição  $q(\cdot|\theta)$ . Esta nova distribuição depende do atual estado, sendo os outros estados anteriores excluídos. O valor atualizado, ou seja,  $\theta'$  é aceito como uma nova probabilidade seguindo pela [Equação 5.7](#), em que  $\pi$  é a distribuição de interesse ([BROOKS et al., 2011](#)).

$$\alpha(\theta, \theta') = \min \left( 1, \frac{\pi(\theta')q(\theta|\theta')}{\pi(\theta)q(\theta'|\theta)} \right) \quad (5.7)$$

O algoritmo *Metropolis – Hastings* segue os seguintes procedimentos ([BROOKS et al., 2011](#)):

- O controlador de iteração inicia em  $n = 0$  e  $\theta^0$ ;
- O valor de  $\theta'$  é determinado para  $q(\cdot|\theta)$ ;
- Recomenda-se verificar a probabilidade de aceitar  $\alpha(\theta, \theta')$ , na [Equação 5.7](#), e encontrar  $u < U(1, 0)$ ;
- Subsequentemente, se  $u \leq \alpha(\theta, \theta')$ , deve-se assumir  $\theta'$  como o valor mais novo  $\theta$ . Entre tanto se  $u > \alpha(\theta, \theta')$ , o valor de  $\theta$  se mantém;
- Com tudo isso um novo passo é adicionado ao contador,  $n + 1$  e torna-se ao passo 2 para realizar toda a interação novamente.

Já no algoritmo DRAM proposto por [Haario et al. \(2006\)](#), é baseada nos algoritmo de *Delayed – Rejection* ([GREEN; MIRA, 2001](#)), e o algoritmo *Adaptive Metropolis* ([HAARIO; SAKSMAN; TAMMINEN, 2001](#)), que pode ser considerado como uma variação do algoritmo *Metropolis – Hastings*. Este algoritmo DRAM melhora a construção da Cadeia de Markov no método de Monte Carlo; além disso, a distribuição auxiliar é ajustada através do histórico dos estados já aceitos e, para os estados atuais rejeitados, realiza-se a



adaptação destes locais. Sendo assim, este algoritmo inclui os seguintes passos (MESA *et al.*, 2016).

- (a) O contador de iteração começa no valor  $\theta_0$  e no primeiro estágio de covariância ( $C_{(1)} = C_0$ ). Em seguida seleciona-se o tamanho do passo ( $s$ ), o fator de regularização da covariância ( $k$ ), período inicial de não adaptação ( $n_0$ ) e o último as escalas para as covariâncias da proposta de estágio superior  $C_{(i)}$ ,  $i = 1, \dots, N$ , em que  $N$  é o número de interações permitidas;
- (b) O *looping* continua até que um novo valor seja aceito ou  $N$  interações sejam alcançadas: o novo valor proposto  $\theta'$  é centrado na distribuição Gaussiana no valor atual  $N\theta_{i-1}, C_{(k)}$ , ou o novo valor é aceito pela probabilidade de aceitação do estágio  $k$ ;
- (c) Será definido o valor do estado  $\theta_i = \theta'$  ou  $\theta_{i-1}$ , conforme o valor seja aceito ou não;
- (d) Após um período inicial de simulação em ( $i \geq n_0$ ), a proposta de covariância principal precisa ser ajustada usando a cadeia recém-gerada de acordo com  $C_{(1)} = cov(\theta_0, \dots, \theta_i)s + IK$ . Calcule-se o mais novo estágio proposta para  $C_{(i)}$ ;
- (e) Todas as interações a partir do segundo item deste algoritmo são executadas até que valores suficientes sejam gerados.

Após realizar as simulações de Cadeias de Monte Carlo e Markov, é necessário certificar-se de que a cadeia está estável, ou seja, que a variabilidade dos dados muda pouco ao longo do tempo, pois conforme a cadeia diverge, os parâmetros livres encontrados durante a otimização e seus respectivos erros serão inconsistentes. Portanto, juntamente com o MCMC, o método de convergência de Geweke (descrito na seção 5.4) é utilizado para avaliar a convergência dos resultados encontrados.

#### 5.4 Método Estatístico de Convergência Geweke

O método estatístico de convergência Geweke ou também chamado teste  $Z$  foi proposto por Geweke (1992), este método é baseada em séries temporais, onde o intervalo de tempo divide os dados em dois conjuntos, um no início de tamanho  $n_b$  e outro no final de tamanho  $n_a$ . Sendo que para cada uma dessas amostras é obtida a média amostral,  $\bar{t}_b$  e  $\bar{t}_a$ , respectivamente. A estatística  $Z$  converge para uma Gaussiana de distribuição normal, e a solução é obtida pela Equação 5.8, que divide a diferença entre os tempos da média amostral pela raiz quadrada de sua variância.

$$Z = \frac{\bar{t}_a - \bar{t}_b}{\sqrt{Var(\bar{t}_a) + Var(\bar{t}_b)}} \quad (5.8)$$

Por fim, analisa-se o resultado do valor  $Z$ . Se ele variar significativamente ao longo do tempo, isso indica que o modelo não se ajusta corretamente aos dados. Em outras palavras, essas variações indicam discordância entre as amostras iniciais e finais da cadeia, sinalizando a falta de convergência. Um valor próximo 1 indica que o modelo teve boas convergências com os dados (GEWEKE, 1992).

## **CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Depois de todos esses fundamentos teóricos descrevendo a estrutura do modelo matemático ADM1, métodos de minimização e otimização de parâmetros livres, métodos estatísticos de validação do modelo, a próxima parte deste trabalho pretende mostrar aplicação desses conceitos aqui apresentados. A modelagem cinética da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café será apresentada primeiro, seguida pela modelagem cinética da digestão anaeróbia do efluente do processamento de café solúvel. Em ambos os casos, foi utilizado um reator de batelada sequencial, e o modelo ADM1 foi modificado para modelagem desses dois resíduos gerados no processamento de café solúvel.

### **Parte III**

## **ESTUDOS DE MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLÚVEL OPERADOS EM BATELADA SEQUENCIAIS**



## 6 MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DA BORRA DE CAFÉ

Para esta etapa do trabalho foram usados dados obtidos da dissertação de mestrado de Dias (2020) intitulada: Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café. Em que foi proposto a alimentação, em concentrações crescentes de matéria orgânica como DQO da fase aquosa do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, visando a produção de metano e remoção de matéria orgânica.

### 6.1 Objetivos Específicos

- ▷ O objetivo específico desta etapa do trabalho foi obter um modelo baseado no ADM1 com rotas metabólicas para a remoção dos compostos fenólicos presentes no efluente de café solúvel;
- ▷ Aplicar os métodos de minimização Box-Draper e o método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC), respectivamente;
- ▷ Realizar a calibração do modelo ADM1 com dados experimentais da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café operado em batelada sequenciais.

### 6.2 Metodologia

#### 6.2.1 Fase Experimental

A fase experimental da digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica borra de café operado em batelada sequenciais foi realizada por Dias (2020). Este trabalho foi desenvolvido em 3 etapas. Na primeira etapa, foi realizada a caracterização do resíduo da borra de café (matéria prima do processo de liquefação hidrotérmica) quanto a sua composição lignina (solúvel e insolúvel), proteínas, lipídeos e polifenóis totais. A Tabela 14 apresenta a composição centesimal resultantes da caracterização do resíduo sólido da borra de café. A matéria-prima (borra de café) foi proveniente da produção industrial de café solúvel, cedida pela empresa Nestlé Brasil Ltda., polo de Araras, SP. Depois de realizar a caracterização da borra de café, foi feita a caracterização dos inóculos que foram usados nos ensaios da digestão anaeróbia (Sólidos Totais ( $gL^{-1}$ ), Sólidos Voláteis ( $gL^{-1}$ ) e Sólidos Fixos ( $gL^{-1}$ )).

O inóculo, fonte de um consórcio de microrganismos, utilizado nestes reatores foi proveniente de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), responsáveis pelo tratamento de efluentes da produção de derivados do milho (Ingredion Brasil –

Ingredientes Industriais Ltda – Mogi Mirim, SP), de efluentes de matadouro de aves (avícola Dacar – Tietê, SP) e por último de tratamento de esgoto sanitário (ETE Laranja Azeda – Pirassununga, SP).

Tabela 14 – Caracterização do resíduo sólido da borra de café

Polissacarídeos estruturais e lignina	Frações da biomassa
Polissacarídeos estruturais	83,85 % ± 3,75
Holocelulose	36,43 % ± 3,55
Hemicelulose	16,88 % ± 1,57
Celulose	18,45 % ± 1,14
Lignina total	40,67% ± 0,20
Lignina Insolúvel	39,97% ± 0,26
Lignina solúvel	0,71 % ± 0,06
Proteínas	6,15 % ± 0,46
Lipídeos	21,77%
Total de compostos fenólicos	2,86%

Fonte: Adaptado de [Dias \(2020\)](#).

Na segunda etapa, foi realizada a liquefação hidrotérmica (LHT) da borra de café, este processo foi desenvolvido de acordo com a metodologia de [Yang et al. \(2016b\)](#). A LHT da borra de café foi executada na proporção líquido/sólido de 20:1, a reação foi realizada em reator *Parr* 4552 de 7,0 litros, resistente a pressões inferiores a 130 *bar* e temperaturas inferiores a 350 °C (Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (*FZEA*), Pirassununga, SP) e em reator hidrotérmico de 0,8 L e resistente a temperaturas inferiores a 360 °C (Universidade Estadual Paulista (*UNESP*), Araraquara, SP), para um tempo de reação de 10 minutos. Nesta etapa também foi realizada a caracterização do efluente da liquefação hidrotérmica borra de café (DQO, pH, compostos fenólicos totais, lignina, ácidos voláteis de cadeia curta) de acordo com a [Tabela 15](#).

Tabela 15 – Referências da caracterização do efluente da LHT da borra de café

Parâmetros	Unidade	Frequência	Referências
Matéria Orgânica	DQO $mg L^{-1}$	3 vezes por semana	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
pH	-	Diariamente	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
Sólidos Suspensos Totais	$g L^{-1}$	Final do Experimento	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
Concentração de Ác. Voláteis	$mg L^{-1}$	2 vezes por mês	<a href="#">Adorno et al. (2014)</a>
Compostos Fenólicos Totais	Equivalentes de Ácido Gálico	2 vezes por mês	<a href="#">Bravo et al. (2013)</a>
Açúcares Totais	$mg L^{-1}$	2 vezes por mês	<a href="#">Blundi e Gadêlha (2001)</a>

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na terceira etapa, foram utilizados reatores em batelada sequenciais para digestão anaeróbia de efluente de LHT da borra de café, estes reatores apresentavam um volume de

1000 *ml* com um volume útil de 600 *ml*, com regime de operação em batelada sequenciais e submetidos a atmosfera de nitrogênio, e mantidos a uma temperatura de 37°C com ciclos de duração de 15 dias. Sendo assim, os reatores anaeróbios foram submetidos a um aumento progressivo da DQO inicial como estratégia para adaptar o lodo à complexa composição do efluente. A DQO inicial foi gradualmente aumentada de 1000 a 8200 *mg DQO L<sup>-1</sup>*, em etapas de 1000 *mg DQO L<sup>-1</sup>*. Esses níveis iniciais da DQO correspondem a razões de diluição do efluente pós-hidrotérmico bruto de 6,5% (*v/v*) e 52% (*v/v*), respectivamente.

Dois experimentos diferentes foram executados em paralelo por 15 bateladas consecutivas, em que o Experimento 1 (*E1*), o lodo anaeróbio foi exposto a DQO inicial de 1000 a 8200 *mg DQO L<sup>-1</sup>*, enquanto no Experimento 2 (*E2*), o máximo de DQO inicial testado foi de 4000 *mg DQO L<sup>-1</sup>*. Cada experimento consistiu em dois reatores replicados como é mostrado na [Tabela 16](#).

Tabela 16 – Configuração dos ensaios em reatores de bateladas sequenciais para as condições 1 e 2

Fases	Ciclos	Reator 1 e 2	Reator 3 e 4	Concentração de substrato em DQO <i>mg L<sup>-1</sup></i>	
				Condição 1	Condição 2
Fase 1	Ciclo 1	6,00% ( <i>v/v</i> )	6,00% ( <i>v/v</i> )	1000	1000
	Ciclo 2	6,00% ( <i>v/v</i> )	6,00% ( <i>v/v</i> )	1000	1000
	Ciclo 3	13,00% ( <i>v/v</i> )	13,00% ( <i>v/v</i> )	2000	2000
	Ciclo 4	13,00% ( <i>v/v</i> )	13,00% ( <i>v/v</i> )	2000	2000
Fase 2	Ciclo 5	19,50% ( <i>v/v</i> )	13,00% ( <i>v/v</i> )	3000	2000
	Ciclo 6	19,50% ( <i>v/v</i> )	19,50% ( <i>v/v</i> )	3000	3000
	Ciclo 7	26,00% ( <i>v/v</i> )	19,50% ( <i>v/v</i> )	4000	3000
	Ciclo 8	26,00% ( <i>v/v</i> )	26,00% ( <i>v/v</i> )	4000	4000
Fase 3	Ciclo 9	32,50% ( <i>v/v</i> )	26,00% ( <i>v/v</i> )	5000	4000
	Ciclo 10	39,00% ( <i>v/v</i> )	26,00% ( <i>v/v</i> )	6000	4000
	Ciclo 11	45,50% ( <i>v/v</i> )	26,00% ( <i>v/v</i> )	7200	4000
	Ciclo 12	52,00% ( <i>v/v</i> )	26,00% ( <i>v/v</i> )	8200	4000

Fonte: Adaptado de [Dias \(2020\)](#).

### 6.2.2 Fase de modelagem matemática

Nesta etapa de modelagem matemática, uma série de passos foram seguidos para concretizar a modelagem matemática da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica borra de café que foram realizados em reatores de batelada sequencial. Para melhor compreensão desta fase sumarizou-se no pseudocódigo apresentado na [Figura 5](#).

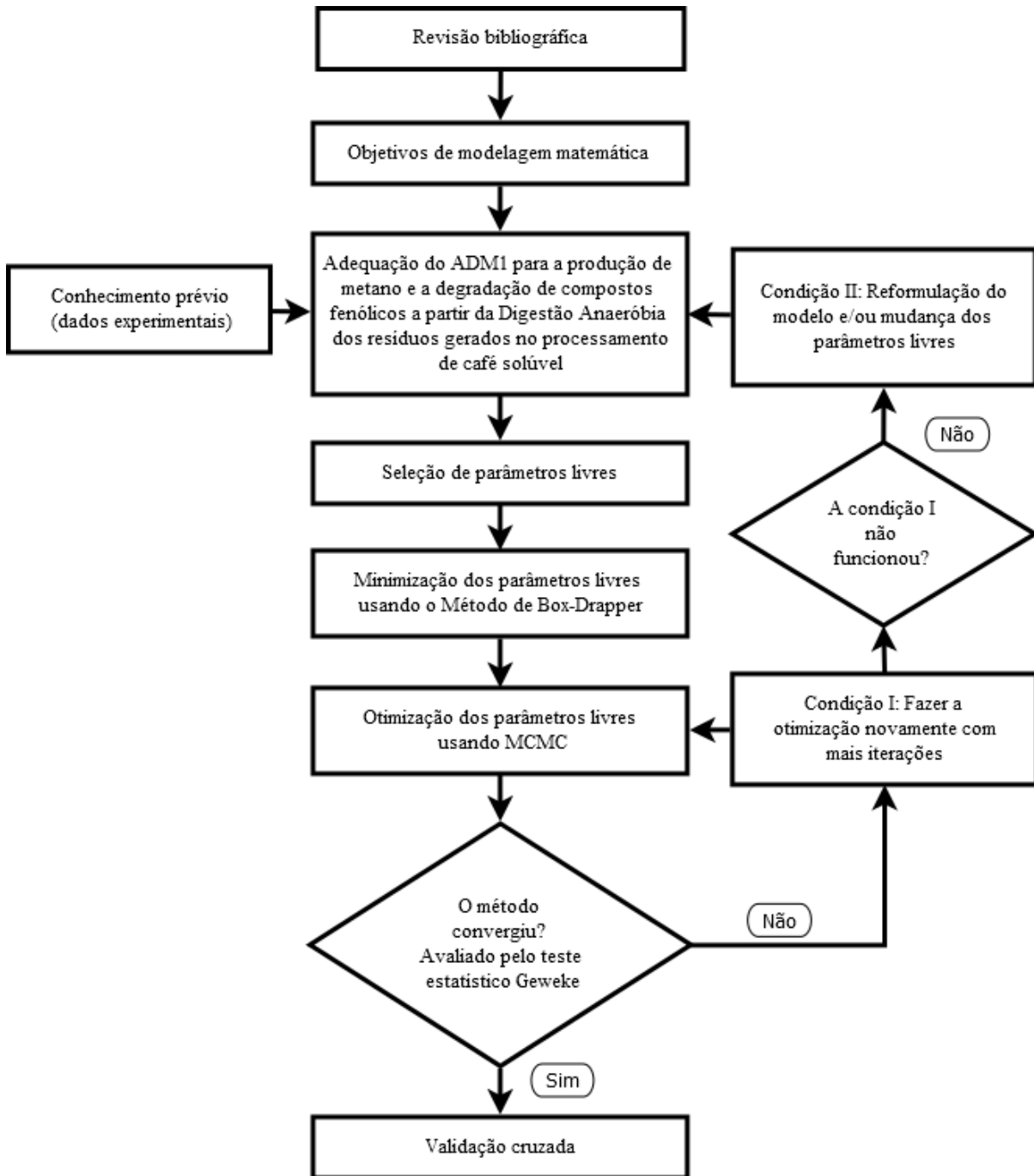


Figura 5 – Diagrama do pseudo-código usado na modelagem matemática da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel.

Fonte: Adaptado de [Couto et al. \(2019\)](#).

O primeiro passo deste trabalho foi a revisão bibliográfica dos diferentes modelos cinéticos de degradação de compostos fenólicos e sobre o modelo ADM1 e suas aplicações por diversos pesquisadores. Esta etapa de entendimento e aplicação do modelo ADM1 foi realizada tendo como base a pesquisa realizada por [Fezzani e Cheikh \(2009b\)](#).



No segundo passo do processo foram definidos os objetivos da modelagem matemática como o tipo de reator (batelada), os compostos a serem considerados (DQO solúvel, metano, ácido acético, propiônico, butírico, e compostos fenólicos). Além disso, foram selecionados os dados experimentais usados na calibração e validação do modelo (incluindo os novos compostos referente à degradação de compostos fenólicos). Por fim, as condições que afetam o processo de digestão anaeróbia (por exemplo pH, temperatura, tipo de inóculo, etc.).

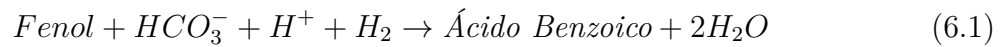
Como este trabalho refere-se à modelagem da cinética da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel, o trabalho teve como objetivo a incorporação da digestão anaeróbia de compostos fenólicos ao modelo ADM1. Nesse sentido, a modelagem dos dados experimentais considerou só as frações solúveis dos compostos presentes no efluente. Isso se deve ao processo termoquímico severo aplicado, que resultou na produção de três fases distintas: a fase aquosa, o bio-óleo e o resíduo sólido. A fim de evitar a presença de material orgânico particulado que pudesse ser desintegrado e posteriormente solubilizado, a fase aquosa foi separada das outras duas frações por meio de filtração. Dessa forma, o material utilizado no estudo foi composto exclusivamente por frações solúveis, permitindo uma análise precisa dos resultados. Quanto à etapa de hidrólise, foram considerados só as frações restantes entre a diferença de  $DQO_{total}$  e a  $DQO_{filtrada}$  (DIAS, 2020).

Dentre os dados experimentais usados na calibração e validação do modelo matemático, destaca-se a  $DQO_{solúvel}$  passível de degradação biológica, ácido valérico, ácido butírico, ácido propiônico, ácido acético, fenol solúvel, ácido benzóico solúvel, hidrogênio dissolvido, metano dissolvido e compostos indeterminados solúveis e orgânicos ( $S_{sub}$ ,  $S_{va}$ ,  $S_{bu}$ ,  $S_{pro}$ ,  $S_{ac}$ ,  $S_{ph}$ ,  $S_{bnz}$ ,  $S_{h_2}$ ,  $S_{ch_4}$  e  $S_I$ ).

Com base nas propriedades do efluente da borra de café no processo da digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café operados em bateladas sequenciais, as equações presentes no modelo ADM1 original proposto por Batstone *et al.* (2002) foram selecionadas e implementadas para abranger todas as rotas metabólicas para consumo de DQO solúvel, degradação de compostos fenólicos e produção de metano. Para modelagem matemática de processos da digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café, foram considerados as seguintes concentrações:  $S_{sub}$ ,  $DQO$ ,  $S_{ac}$ ,  $S_{pro}$ ,  $S_{ch_4}$ ,  $S_{ph}$  e  $S_{bu}$ . Sendo assim, no presente trabalho foram considerados somente a rota de degradação de  $DQO_{solúvel}$  passível de degradação biológica e a rota de degradação de compostos fenólicos solúveis no novo modelo ADM1, como mostra a Figura 6.

Ademais, as reações adotadas na degradação e o balanço de massa de compostos fenólicos, foram obtidas do trabalho desenvolvido por Knoll e Winter (1989), em que o fenol é convertido em ácido benzóico e posteriormente convertido a acetato e finalmente

em metano e  $CO_2$ , de acordo com as reações descritas nas Equações 6.1 e 6.2.



O novo modelo ADM1 não apresenta as rotas metabólicas de degradação de ácidos graxos de cadeia longa e aminoácidos foram completamente excluídas, pois na análise de dados experimentais não foram considerados ao longo do tempo. A redução das equações levou a uma simplificação do modelo ADM1 utilizado referente à degradação de matéria orgânica (DQO solúvel passível de ser biodegradável) e compostos fenólicos definindo menos variáveis. A Tabela 17 e a Tabela 18 mostra, em forma de matriz de correlação, todas as reações adotadas para o processo de digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel operados em bateladas sequenciais para produção de metano e degradação de compostos fenólicos.

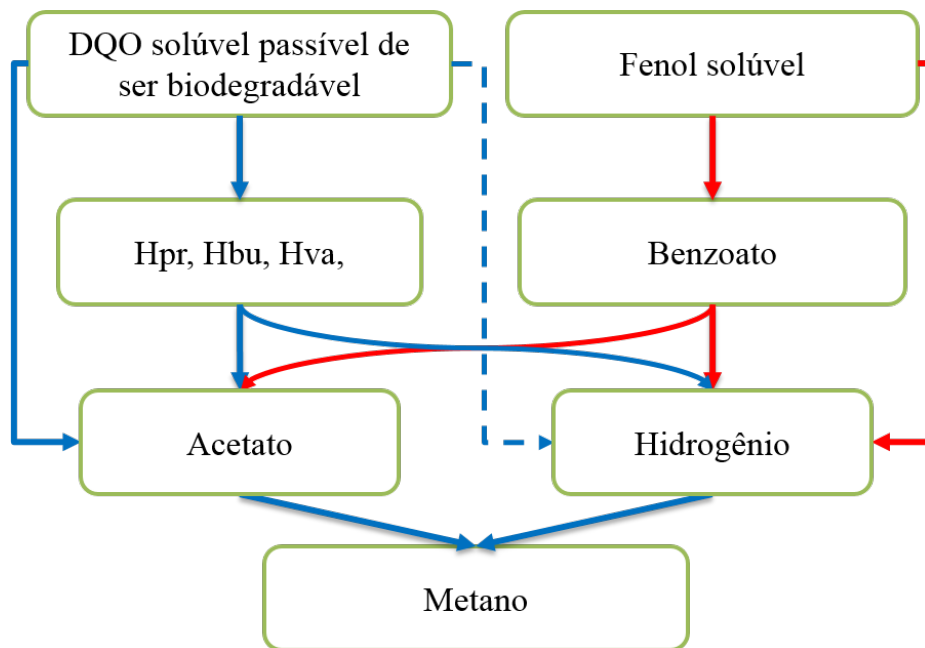


Figura 6 – Novas rotas metabólicas assumidas no modelo ADM1 modificado para digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel.

Fonte: Adaptado de Couto *et al.* (2019), Batstone *et al.* (2002).

Após selecionar todas as reações do novo modelo ADM1 e implementá-las no Matlab R2015a, os parâmetros livres foram determinados de acordo com o pseudocódigo (Figura 5). Os parâmetros fixos adotados são os mesmos de Rosén e Jeppsson (2006), Danielsson

Tabela 17 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos usados na modelagem da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel operados em bateladas sequenciais, com os coeficientes de velocidade específicas ( $v_{ij}$ ) e equações de velocidade ( $\rho_j$ ). (Continua)

$j$	Componente $\rightarrow$	$i = 1$	4	5	6	7	8	9	Velocidade ( $\rho_j$ ) [ $kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ ]
5	Consumo de substrato	-1		$(1 - Y_{sub})f_{bu,sub}$	$(1 - Y_{sub})f_{pro,sub}$	$(1 - Y_{sub})f_{ac,sub}$	$(1 - Y_{sub})f_{h_2,su}$		$k_{m,sub} \frac{S_{sub}}{K_S + S_{sub}} (1 - \frac{S_{sub}}{K_{I,sub}})^n X_{sub} I_1$
8	Consumo de valerato		-1		$(1 - Y_{cd})0,54$	$(1 - Y_{cd})0,31$	$(1 - Y_{cd})0,15$		$k_{m,cd} \frac{S_{cd}}{K_S + S_{cd}} X_{cd} \frac{1}{1 + S_{hy}/S_{va}} I_2$
9	Consumo de butirato			-1		$(1 - Y_{cd})0,8$	$(1 - Y_{cd})0,2$		$k_{m,cd} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{cd} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10	Consumo de propionato				-1	$(1 - Y_{pro})0,57$	$(1 - Y_{pro})0,43$		$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de acetato					-1		$(1 - Y_{ac})$	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de hidrogênio						-1	$(1 - Y_{h_2})$	$k_{m,ac} \frac{S_{h_2}}{K_S + S_{h_2}} X_{h_2} I_1$
13	Decaimento de $X_{su}$								$k_{dec, X_{su}} X_{su}$
16	Decaimento de $X_{cd}$								$k_{dec, X_{cd}} X_{cd}$
17	Decaimento de $X_{pro}$								$k_{dec, X_{pro}} X_{pro}$
18	Decaimento de $X_{ac}$								$k_{dec, X_{ac}} X_{ac}$
19	Decaimento de $X_{h_2}$								$k_{dec, X_{h_2}} X_{h_2}$
24	Consumo de fenol								$k_{m,ph} \frac{S_{ph}}{K_S + S_{ph} + K_{I,ph}} X_{ph}$
25	Consumo de benzoato							$(1 - Y_{bnz})f_{ac,bnz}$	$k_{m,bnz} \frac{S_{bnz}}{K_S + S_{bnz}} X_{bnz} I_1$
26	Decaimento de $X_{ph}$								$k_{dec, X_{ph}} X_{ph}$
27	Decaimento de $X_{bnz}$								$k_{dec, X_{bnz}} X_{bnz}$
		DQO solúvel ( $kgDQO m^{-3}$ )	Valerato total ( $kgDQO m^{-3}$ )	Butirato total ( $kgDQO m^{-3}$ )	Propionato total ( $kgDQO m^{-3}$ )	Acetato total ( $kgDQO m^{-3}$ )	Gás hidrogênio ( $kgDQO m^{-3}$ )	Gás metano ( $kgDQO m^{-3}$ )	Fatores de inibição: $I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h_2}$ $I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH_3, X_{ac}}$ $I_4 = I_{IN,lim}$ $I_5 = I_{h_2} I_{IN,lim}$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Fonte: Adaptado de Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006), Batstone *et al.* (2002).

Tabela 18 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos usados na modelagem da digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel operados em bateladas sequenciais, com os coeficientes de velocidade específicos ( $v_{ij}$ ) e equações de velocidade ( $\rho_j$ ).

Componente $\rightarrow$	$i = 10$	11	12	17	20	21	22	23	24	39	40	41	42	Velocidade ( $\rho_j$ ) [ $kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ ]
Processo $\downarrow$	$S_{IC}$	$S_{IN}$	$S_I$	$X_{su}$	$X_{cl}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h_2}$	$S_{X_I}$	$S_{ph}$	$S_{bnz}$	$X_{ph}$	$X_{bnz}$	$k_{m,sub} \frac{S_{sub}}{K_S + S_{sub}} (1 - \frac{S_{sub}}{K_{I,sub}})^n X_{sub} I_1$
Consumo de substrato	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,5}$	$-(Y_{sub}) N_{bac}$		$Y_{sub}$										$k_{m,cl} \frac{S_{cl}}{K_S + S_{cl}} X_{cl} \frac{1 + S_{hu}/S_{hu}}{1 + S_{hu}/S_{hu}} I_2$
Consumo de valerato		$-(Y_{cl}) N_{bac}$			$Y_{cl}$									$k_{m,cl} \frac{S_{cl}}{K_S + S_{cl}} X_{cl} \frac{1 + S_{hu}/S_{hu}}{1 + S_{hu}/S_{hu}} I_2$
Consumo de butirato		$-(Y_{cl}) N_{bac}$			$Y_{cl}$									$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
Consumo de propionato	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$				$Y_{pro}$								$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
Consumo de acetato	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$					$Y_{ac}$							$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
Consumo de hidrogênio	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,12}$	$-(Y_{h_2}) N_{bac}$		-1				$Y_{h_2}$						$k_{m,ac} \frac{S_{h_2}}{K_S + S_{h_2}} X_{h_2} I_1$
Decaimento de $X_{su}$														$k_{dec, X_{su}} X_{su}$
Decaimento de $X_{cl}$														$k_{dec, X_{cl}} X_{cl}$
Decaimento de $X_{pro}$														$k_{dec, X_{pro}} X_{pro}$
Decaimento de $X_{ac}$														$k_{dec, X_{ac}} X_{ac}$
Decaimento de $X_{h_2}$														$k_{dec, X_{h_2}} X_{h_2}$
Consumo de fenol	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,24}$	$-(Y_{ph}) N_{bac}$								-1		$Y_{ph}$		$k_{m,ph} \frac{S_{ph}}{K_S + S_{ph} + K_{I,ph}} X_{ph}$
Consumo de benzoato	$-\sum_{i=1}^{-9,11-29} C_i v_{i,25}$	$-(Y_{bnz}) N_{bac}$									-1		$Y_{bnz}$	$k_{m,bnz} \frac{S_{bnz}}{K_S + S_{bnz} + K_{I,bnz}} X_{bnz} I_1$
Decaimento de $X_{ph}$												-1		$k_{dec, X_{ph}} X_{ph}$
Decaimento de $X_{bnz}$													-1	$k_{dec, X_{bnz}} X_{bnz}$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Fatores de inibição:  
 $I_1 = I_{pH} I_{Nlim}$   
 $I_2 = I_{pH} I_{Nlim} I_{h_2}$   
 $I_3 = I_{pH} I_{Nlim} I_{NH_3} X_{ac}$   
 $I_4 = I_{Nlim}$   
 $I_5 = I_{h_2} I_{Nlim}$

Fonte: Adaptado de Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006), Batstone et al. (2002).

(2014), Couto (2021) e Dias (2020), como mostra a Tabela 19. As Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs) encontradas no modelo ADM1 são calculados usando o solucionador *ODE15s*. As concentrações de biomassa, frações de substrato e os parâmetros referentes à degradação de compostos fenólicos de espécies específicas foram escolhidas como parâmetros livres neste trabalho: ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$ ,  $f_{pro,sub}$ ,  $f_{ac,sub}$ ,  $f_{h_2,sub}$ ,  $f_{bu,sub}$ ,  $k_{m,ph}$ ,  $k_{m,bnz}$ ,  $K_{S,ph}$ ,  $K_{S,bnz}$  e  $K_{I,ph}$ , que são bactérias consumidoras de açúcar, de ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas) fenol e ácido benzóico, e as frações de substrato voltada à produção de ácido propiônico, acético, hidrogênio, butírico, e as velocidades máximas específicas de decaimento de fenol e ácido benzóico, e concentração de meia saturação para fenol e ácido benzóico, e por último a constante de inibição para absorção de fenol, respectivamente. Esses parâmetros livres escolhidos são difíceis de medir na prática (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2011). Todos estes parâmetros aparecem nas equações dos processos  $j = 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 24, 25, 26, 27$ , conforme mostrado na matriz da Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos fixos extraídos da literatura que foram usados neste trabalho. Em que  $k_{m,x}$  é a velocidade máxima específica de consumo de Monod do componente  $x$  e  $K_{S,x}$  é a concentração de substrato referente a metade da velocidade máxima para o componente  $x$ ,  $K_I$  é a concentração de inibição e  $n$  é a relação entre a taxa de crescimento específico e a concentração de substrato.

$X \downarrow /$ Paramêtro $\rightarrow$	$k_m$	$K_S$	$K_I$	$n$	Referências
<i>sub</i>	25,49	6,12	8,91	0,86	Dias (2020)
<i>c4</i>	20	0,2			Rosén e Jeppsson (2006)
<i>pro</i>	13	0,1			Rosén e Jeppsson (2006)
<i>ac</i>	8	0,15			Rosén e Jeppsson (2006)
<i>h<sub>2</sub></i>	35	0,15			Rosén e Jeppsson (2006)
<i>lal<sub>f</sub></i>	16	3,52			Danielsson (2014)
<i>lac<sub>o</sub></i>	16	0,64			Danielsson (2014)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, os parâmetros livres foram minimizados pelo método Box-Draper. O método Box-Draper minimiza a função objetivo (determinante da matriz Box-Draper) ocorre quando encontra a menor variabilidade entre os resultados simulados e os dados experimentais (BOX; DRAPER, 1965). O solver *fmincon* Matlab *R2015a* foi utilizado neste processo, este solver é especializado para modelos não lineares com restrições, limitando os parâmetros a uma determinada faixa de valores (MATHWORKS, 2022). Dessa forma, a matriz de Box-Draper ( $Z$ ) foi construída (BOX; DRAPER, 1965).

$$\min |Z| = \begin{vmatrix} A & a & b & c & d & aa \\ a & B & e & f & g & bb \\ b & e & C & l & o & cc \\ c & f & l & D & q & dd \\ d & g & o & q & E & ee \\ aa & bb & cc & dd & ee & F \end{vmatrix}$$

Em que:

$$\begin{aligned} A &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})^2; \\ a &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})(S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo}); \\ b &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})(S_{ac,obs} - S_{ac,modelo}); \\ c &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})(S_{pro,obs} - S_{pro,modelo}); \\ d &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})(S_{ph,obs} - S_{ph,modelo}); \\ aa &= \sum (S_{DQO,obs} - S_{DQOmodelo})(S_{bu,obs} - S_{bu,modelo}); \\ \\ B &= \sum (S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo})^2; \\ e &= \sum (S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo})(S_{ac,obs} - S_{ac,modelo}); \\ f &= \sum (S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo})(S_{pro,obs} - S_{pro,modelo}); \\ g &= \sum (S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo})(S_{ph,obs} - S_{ph,modelo}); \\ bb &= \sum (S_{gas,ch_4,obs} - S_{gas,ch_4,modelo})(S_{bu,obs} - S_{bu,modelo}); \\ \\ C &= \sum (S_{ac,obs} - S_{ac,modelo})^2; \\ l &= \sum (S_{ac,obs} - S_{ac,modelo})(S_{pro,obs} - S_{pro,modelo}); \\ o &= \sum (S_{ac,obs} - S_{ac,modelo})(S_{ph,obs} - S_{ph,modelo}); \\ cc &= \sum (S_{ac,obs} - S_{ac,modelo})(S_{bu,obs} - S_{bu,modelo}); \\ \\ D &= \sum (S_{pro,obs} - S_{pro,modelo})^2; \\ q &= \sum (S_{pro,obs} - S_{pro,modelo})(S_{ph,obs} - S_{ph,modelo}); \\ dd &= \sum (S_{pro,obs} - S_{pro,modelo})(S_{bu,obs} - S_{bu,modelo}); \\ \\ E &= \sum ((S_{ph,obs} - S_{ph,modelo})^2); \\ ee &= \sum ((S_{ph,obs} - S_{ph,modelo})(S_{bu,obs} - S_{bu,modelo})); \end{aligned}$$

$$F = \sum (S_{bu,obs} - S_{bu,modelo})^2;$$

Em que  $S_{DQO}$ ,  $S_{gas,ch_4}$ ,  $S_{ac}$ ,  $S_{pro}$ ,  $S_{ph}$ ,  $S_{bu}$  são as concentrações de DQO, gás metano, ácido acético, ácido propiônico, fenol<sup>1</sup> e ácido butírico, respectivamente, para os dados experimentais (observados) e os resultados do modelo ADM1.

Os valores minimizados para os parâmetros livres:  $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$ ,  $f_{pro,sub}$ ,  $f_{ac,sub}$ ,  $f_{h_2,sub}$ ,  $f_{bu,sub}$ ,  $k_{m,ph}$ ,  $k_{m,bnz}$ ,  $K_{S,ph}$ ,  $K_{S,bnz}$  e  $K_{I,ph}$  foram obtidos com a minimização do determinante da matriz Box-Draper (Z). Em seguida, os valores minimizados foram usados como condições iniciais no processo de otimização pelo Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC), para evitar que os parâmetros estimados não caíssem em um mínimo local e nem apresentassem divergências de valores (QIAN; STOW; BORSUK, 2003; Marko Laine, 2018). O algoritmo *Delayed Rejection Adaptive Metropolis* (DRAM) foi implementado ao método de simulação de Monte Carlo Cadeia de Markov (MCMC), para gerar um erro associado a cada parâmetro, assim como a informação estatística destes resultados (QIAN; STOW; BORSUK, 2003; Marko Laine, 2018). A implementação do método de simulação MCMC no software de Matlab *R2015a* segue os códigos descritos em *mcmcstat* e o *dramcode* como foi desenvolvido por Haario *et al.* (2006).

O processo de Cadeia de Markov refere-se à sequência de variáveis aleatórias no espaço amostral  $X$ , tendo  $\pi(X|D)$  como sua distribuição estacionária, a qual é o objetivo de interesse do problema (QIAN; STOW; BORSUK, 2003). Em que o valor de  $X_i$  depende do estado imediatamente anterior ou seja  $X_{n-1}$ , mesmo que haja informações sobre todos os valores anteriores  $X, \dots, X_{n-1}$ ; por tanto este processo é denominado estocástico e é dado matematicamente pela Equação 6.3.

$$P(X_n \in A | X_0, \dots, X_{n-1}) = P(X_n \in A | X_{n-1}) \quad (6.3)$$

Além disso, para que a Cadeia de Markov possa convergir para uma distribuição estacionária ou de equilíbrio, esta precisa ser irredutível, aperiódica e homogênea, para atender uma destas condições é que o processo atenda a equação de equilíbrio Equação 6.4 (MESA *et al.*, 2016)

$$P(i \rightarrow j)p_i(\theta|X) = P(j \rightarrow i)p_j(\theta|X) \quad (6.4)$$

Em que  $p_i(\theta|X)$  e  $p_j(\theta|X)$  representam diferentes estados.

Para validar o MCMC deve ser calculado até que se atinja a convergência da Cadeia de Markov, nesse sentido foram simulados de 1.000, 5.000, 10.000 e 40.000 iterações

<sup>1</sup> A concentração de fenol do modelo ( $S_{ph,modelo}$ ): foi considerada como a somatória da concentração de fenol mais ácido benzóico, porque na fase experimental não foi considerado o ácido benzóico na degradação dos compostos fenólicos.

até atingir a convergência desejada, isto é avaliada pelo teste de Geweke, este teste leva valores de 0 a 1, em que valores próximos a 1 fazem referência a uma boa convergência (condição I da [Figura 5](#)) e valores inferiores que 1 quer dizer que a cadeia ainda diverge ao invés de convergir (condição II da [Figura 5](#)) (GEWEKE, 1992). Quando ocorre a II condição, isto é, que o modelo não é capaz de descrever o comportamento dos dados experimentais, sendo necessário novamente determinar novas rotas metabólicas como mostra a [Figura 5](#) e, assim reformular suas equações, com tudo isso, novamente se deve determinar os parâmetros livres pelos métodos de minimização e otimização, até que a convergência desejada (próximo de 1) seja alcançada para a Cadeia de Markov.

Finalmente, o modelo ADM1 modificado e implementado para simulação da Digestão Anaeróbia de Efluente da Liquefação Hidrotérmica da Borra de Café foi validado com os dados proporcionados por [Dias \(2020\)](#). Com o novo modelo ADM1 foi possível avaliar a remoção de matéria orgânica (DQO), a degradação de compostos fenólicos, produção e consumo de ácidos orgânicos e por último a produção de metano ao longo do tempo. Em seguida o modelo foi submetido a uma validação cruzada com os dados da digestão anaeróbia do efluente do processamento de café solúvel proporcionada pela [Huaccha \(2022\)](#), por se tratar de dois trabalhos similares em que foram usados o mesmo tipo de reator (batelada sequenciais) e a mesma matéria prima (café).

## 6.3 Resultados e Discussões

### 6.3.1 Calibração do modelo ADM1 para degradação de compostos fenólicos e produção de metano

Primeiramente, o modelo ADM1 foi modificado para simular o processo da Digestão Anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café operados em batelada sequenciais de acordo com o código matemático presente no [seção A.1, subseção A.1.1](#).

No modelo ADM1, foram considerados as rotas de degradação da demanda química de oxigênio ( $DQO_{solúvel}$ ) e degradação de compostos fenólicos como mostra a [Figura 6](#), mas as rotas metabólicas de degradação de ácidos graxos de cadeia longa e de aminoácidos foram eliminadas do modelo ADM1. Este modelo foi calibrado com dados experimentais proporcionados por [Dias \(2020\)](#), e os parâmetros livres foram determinados pelo método de minimização Box-Draper (ver no [seção A.1, subseção A.1.2](#)):  $X_{sub} = 0,022$ ,  $X_{bu} = 1,107$ ,  $X_{pro} = 2,539$ ,  $X_{ac} = 1,329$ ,  $X_{h_2} = 1,854$ ,  $X_{ph} = 0,736$ ,  $X_{bnz} = 2,465$ ,  $f_{pro,sub} = 0,362$ ,  $f_{ac,sub} = 0,258$ ,  $f_{h_2,sub} = 0,329$ ,  $f_{bu,sub} = 0,072$ ,  $k_{m,ph} = 5,411$ ,  $k_{m,bnz} = 15,140$ ,  $K_{S,ph} = 15,349$ ,  $K_{S,bnz} = 4,040$ ,  $K_{I,ph} = 15,998$ . Esses valores foram introduzidos como condições iniciais no método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC), utilizando o algoritmo DRAM como é apresentado no [seção A.1, subseção A.1.3](#); com a finalidade de determinar os parâmetros otimizados, evitando assim a presença de locais mínimos e garantindo a qualidade estatística dos dados apresentados, dessa forma apresenta uma



margem de erro para cada um dos parâmetros avaliados.

A [Tabela 20](#) apresenta os resultados de 40.000 iterações do MCMC. Nela, são mostrados os valores otimizados dos parâmetros livres, seus desvios padrão, o erro do MCMC e o valor do teste Geweke, que indica a convergência da cadeia de Markov. Além disso, a tabela também contém a concentração de biomassa de acordo com dados encontrados na literatura para comparação com os resultados obtidos. Analisando a [Tabela 20](#), nota-se que os desvios padrão dos parâmetros livres são baixos, o que significa que há pouca variação nos resultados simulados. Os valores baixos de erro do MCMC indicam que o método utilizado foi eficiente na otimização, o que é reforçado pelo bom resultado do teste Geweke (valores próximos a 1 ou 100%).

Tabela 20 – Parâmetros livres otimizados pelo método de Monte Carlo Cadeia de Markov usados na digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, os resultados incluem valores de parâmetros e erros, teste estatístico Geweke, além da comparação com os valores encontrado na literatura.

Parâmetros livres	Valores médios	Desvio padrão	Erro do MCMC	Teste Geweke	Valores encontrados na literatura
$X_{sub}^a$	0,022	0,0111	0,0010	0,517	0,420 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$X_{bu}^a$	1,107	0,6028	0,0885	0,140	0,432 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$X_{pro}^a$	2,539	1,4482	0,2337	0,088	0,137 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$X_{ac}^a$	1,329	1,6071	0,2789	0,049	0,760 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$X_{h2}^a$	1,854	1,2460	0,14576	0,902	0,317 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$X_{ph}^a$	0,736	0,3936	0,0543	0,685	-
$X_{bnz}^a$	2,465	1,3778	0,1942	0,623	-
$f_{pro,sub}^b$	0,362	0,0999	0,0123	0,931	0,270 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$f_{ac,sub}^b$	0,258	0,1206	0,0114	0,869	0,410 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$f_{h2,sub}^b$	0,329	0,1168	0,0115	0,695	0,190 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$f_{bu,sub}^b$	0,072	0,0521	0,0084	0,084	0,130 - <a href="#">Rosén e Jeppsson (2006)</a>
$k_{m,ph}^c$	5,411	2,5119	0,2881	0,919	15,000 - <a href="#">Fezzani e Cheikh (2009b)</a>
$k_{m,bnz}^c$	15,140	8,5567	0,9135	0,709	8,000 - <a href="#">Fezzani e Cheikh (2009b)</a>
$K_{S,ph}^a$	15,394	7,7170	0,9339	0,947	30,50 - <a href="#">Fezzani e Cheikh (2009b)</a>
$K_{S,bnz}^a$	4,040	2,5033	0,2767	0,759	15,50 - <a href="#">Fezzani e Cheikh (2009b)</a>
$K_{I,ph}^a$	15,998	8,3791	1,0054	0,719	15,50 - <a href="#">Fezzani e Cheikh (2009b)</a>

<sup>a</sup> [ $kgDQOm^{-3}$ ], <sup>b</sup> [Adimensional] e <sup>c</sup> [ $d^{-1}$ ].

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar os resultados obtidos pelo modelo proposto com os resultados apresentados por [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#) e [Fezzani e Cheikh \(2009b\)](#) (conforme descrito na [Tabela 20](#)), conclui-se que existem diferenças, mas os resultados são da mesma ordem de grandeza e magnitude. A divergência entre os valores pode ser explicada pelas características físico-químicas que apresenta o reator, bem como pelo tipo de inóculo e pelo tipo de água residuária utilizado, o que pode favorecer o crescimento de um grupo microbi-

ano em detrimento de outro. É importante destacar que essas diferenças podem afetar significativamente o desempenho do processo de tratamento e devem ser cuidadosamente consideradas ao avaliar os resultados.

Na [Figura 7](#) e na [Figura 8](#) são apresentadas a dispersão da cadeia de Markov para as iterações dos 16 parâmetros livres presentes no modelo ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$ ,  $f_{pro,sub}$ ,  $f_{ac,sub}$ ,  $f_{h2,sub}$ ,  $f_{bu,sub}$ ,  $k_{m,ph}$ ,  $k_{m,bnz}$ ,  $k_{S,ph}$ ,  $k_{S,bnz}$ ,  $k_{I,ph}$ ). Além disso, na [Figura 7](#) e na [Figura 8](#), pode-se observar a baixa dispersão dos 16 parâmetros durante cada iteração da cadeia de Markov, o que reforça os resultados apresentados na [Tabela 20](#). Isso indica que o MCMC alcançou suas cadeias estacionárias e com convergência. Além disso, a redução do desvio padrão sugere uma boa precisão do modelo.

Em termos simples, os gráficos em [Figura 7](#) e [Figura 8](#) mostram a consistência dos resultados do modelo em uma gama de parâmetros. A convergência da cadeia de Markov e a baixa dispersão dos parâmetros indicam que o modelo é preciso, e o desvio padrão reduzido desses parâmetros fornece mais evidências de que os resultados são precisos.

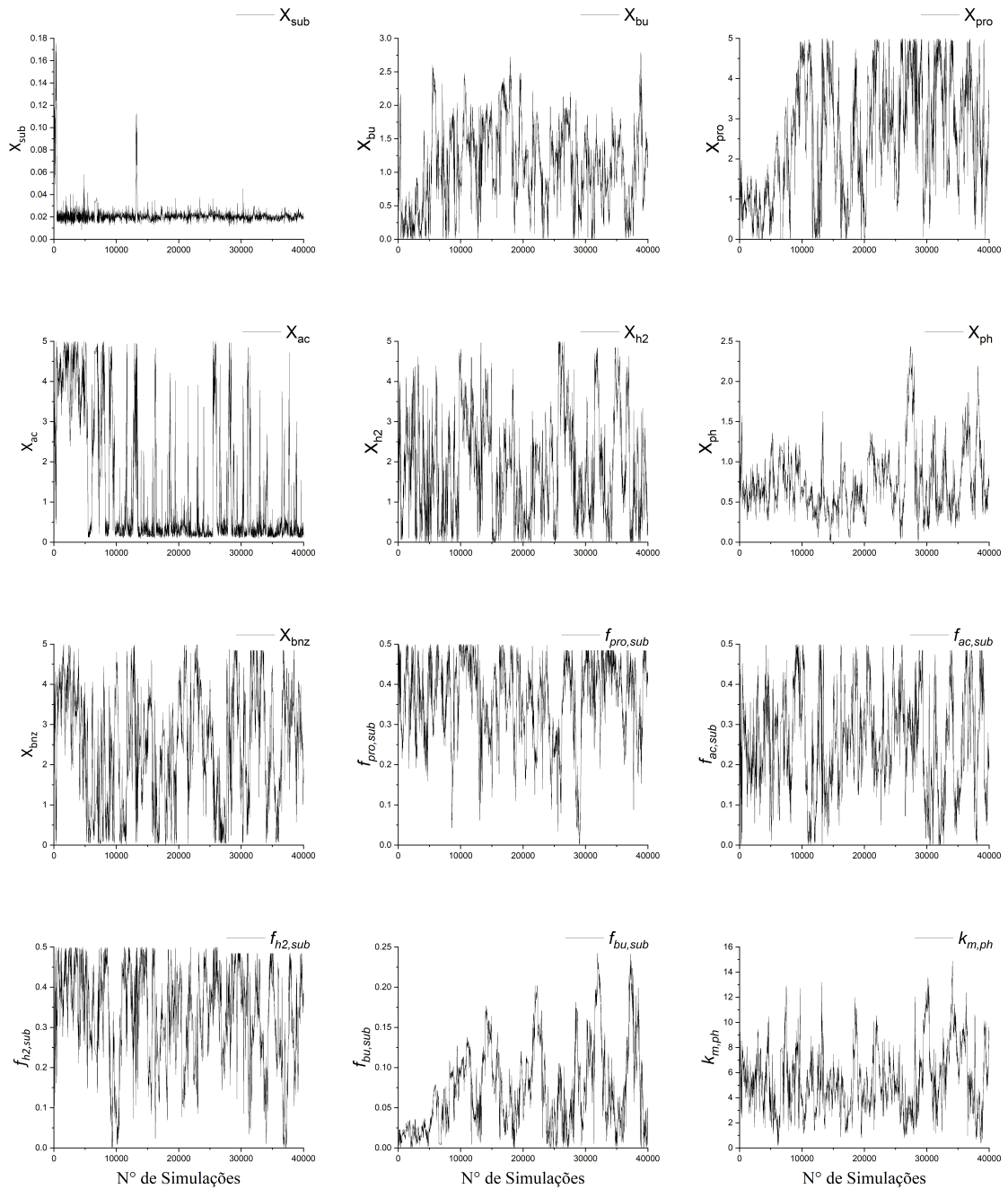


Figura 7 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia do efluente da LHT da borra de café. Em que  $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$ ,  $f_{pro,sub}$ ,  $f_{ac,sub}$ ,  $f_{h2,sub}$ ,  $f_{bu,sub}$ ,  $k_{m,ph}$ , são as bactérias consumidoras de substrato, de ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas) fenol e ácido acético, e as frações de substrato voltada à produção de ácido propiônico, acético, hidrogênio e butírico além da velocidade máxima específica de decaimento do fenol respectivamente.

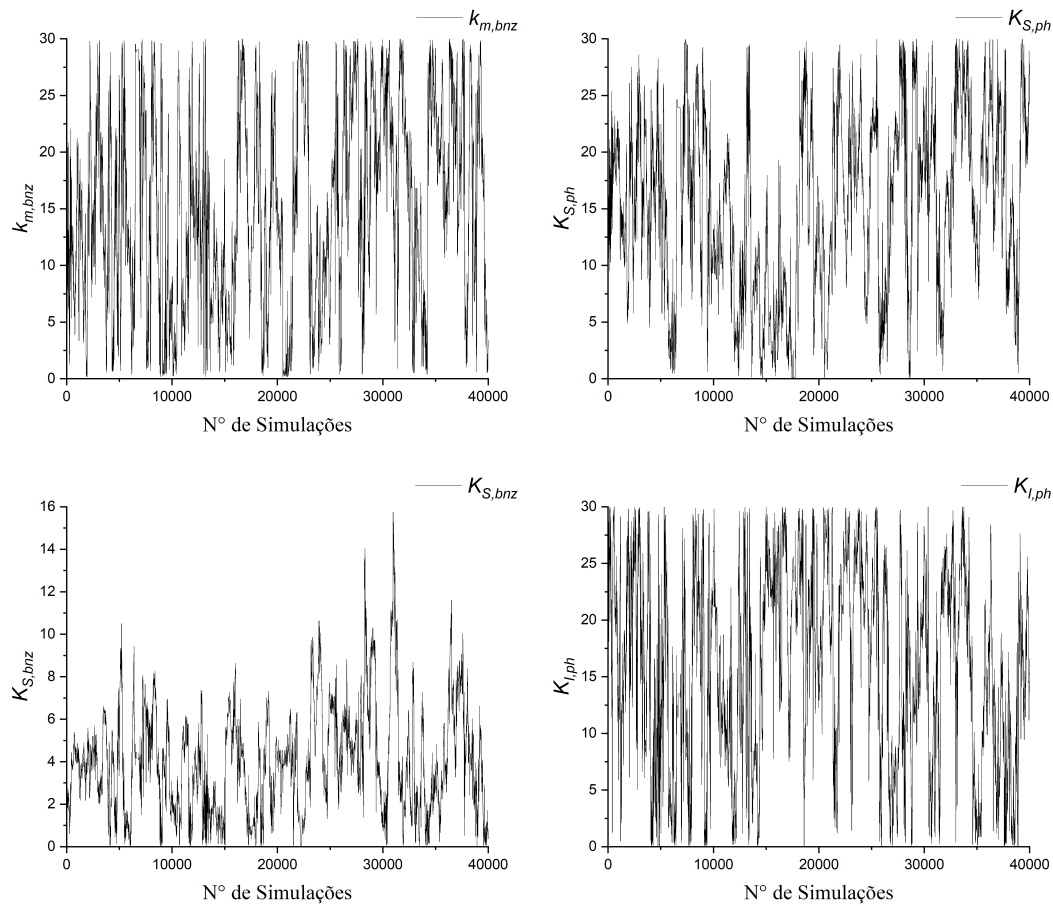


Figura 8 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café operados em reatores de batelada sequenciais. Em que  $k_{m,bnz}$ ,  $K_{S,ph}$ ,  $K_{S,bnz}$  e  $K_{I,ph}$  são as velocidades máximas específicas de decaimento de ácido benzóico, e concentração de meia saturação para fenol e ácido benzóico, e por último a constante de inibição para absorção de fenol, respectivamente.

Fonte: Do autor

Os resultados referentes à eficiência de remoção de DQO solúvel, fenol e produção de metano são apresentados na [Tabela 21](#). Ao considerar uma concentração inicial de DQO solúvel de  $2,48 \text{ kgDQO m}^{-3}$ , observamos que a eficiência de remoção de DQO solúvel na fase experimental atingiu 100%, enquanto no modelo desenvolvido, essa eficiência foi de 96,15%. De maneira semelhante, a remoção de fenol atingiu 100% na fase experimental, enquanto no modelo proposto por este estudo foi representada como 91,11%. Quando consideramos concentrações iniciais de DQO de  $2,48 \text{ kgDQO m}^{-3}$ , a produção de metano na fase experimental foi de  $2,205 \text{ kgDQO m}^{-3}$ , enquanto o modelo recentemente proposto prevê uma produção de metano de  $2,243 \text{ kgDQO m}^{-3}$ . É importante destacar que as

concentrações iniciais de DQO solúvel e fenol solúvel utilizadas no modelo foram calculadas como a diferença entre as concentrações iniciais e finais de DQO solúvel e fenol solúvel, respectivamente.

Tabela 21 – Avaliação da eficiência na remoção de DQO solúvel, degradação de fenol e produção de metano durante a digestão anaeróbia de efluente proveniente da liquefação hidrotermal de borra de café usada.

Componentes	Influentes ( $kgDQOm^{-3}$ )	Efluentes ( $kgDQOm^{-3}$ )	Eficiência de remoção (%)
DQO experimental	2.480	0.000	100.00
DQO modelo	2.480	0.088	96.40
Fenol experimental	0.349	0.000	100.00
Fenol modelo	0.349	0.023	93.50

Na [Figura 9](#) é possível observar tanto os valores experimentais quanto o modelo obtido para o consumo de matéria orgânica medida como demanda química de oxigênio (DQO), degradação compostos fenólicos, produção e degradação de ácido acético, propiônico, butírico e por fim a produção de metano ao longo do tempo.

Verifica-se que o modelo ADM1 implementado e modificado descreve razoavelmente os dados experimentais, sobretudo a consumo de matéria orgânica (DQO), degradação de compostos fenólicos, e a produção de metano, embora haja algumas pequenas divergências. Uma possível explicação para estas pequenas diferenças entre os resultados simulados e os dados experimentais, pode ser atribuído a outros compostos intermediários presentes na digestão anaeróbia que não foram considerados no modelo ADM1, tais como a rota de ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs) que inibem a produção de metano e a degradação de compostos fenólicos ([HANAKI; MATSUO; NAGASE, 1981](#)).

A produção e degradação de ácidos orgânicos podem não ser adequadamente representadas pelo modelo, o que pode ser atribuído à sua baixa contração (12%) em relação à DQO, considerando que menos de 50% da DQO total foi identificada na fase experimental ([DIAS \*et al.\*, 2021](#)). A presença de outros compostos intermediários, como hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, frequentemente encontrados na fase aquosa após a conversão termoquímica de materiais lignocelulósicos, como a borra de café, também pode ter impactado a produção e degradação desses ácidos ([GU \*et al.\*, 2019](#); [CHEN \*et al.\*, 2017](#)).

Quanto à produção de metano, o modelo inicialmente reproduz os primeiros dias com precisão. No entanto, a partir do terceiro dia, uma tendência de superestimação da produção de metano pelo modelo se torna evidente, persistindo até o oitavo dia. Essa superestimação pode ser atribuída a diversos fatores, sendo um deles a presença de ácidos graxos voláteis de cadeia curta que não foram considerados no modelo. A presença desses AGVs pode inibir a produção de metano, como indicado em estudos anteriores ([HANAKI;](#)

MATSUO; NAGASE, 1981).

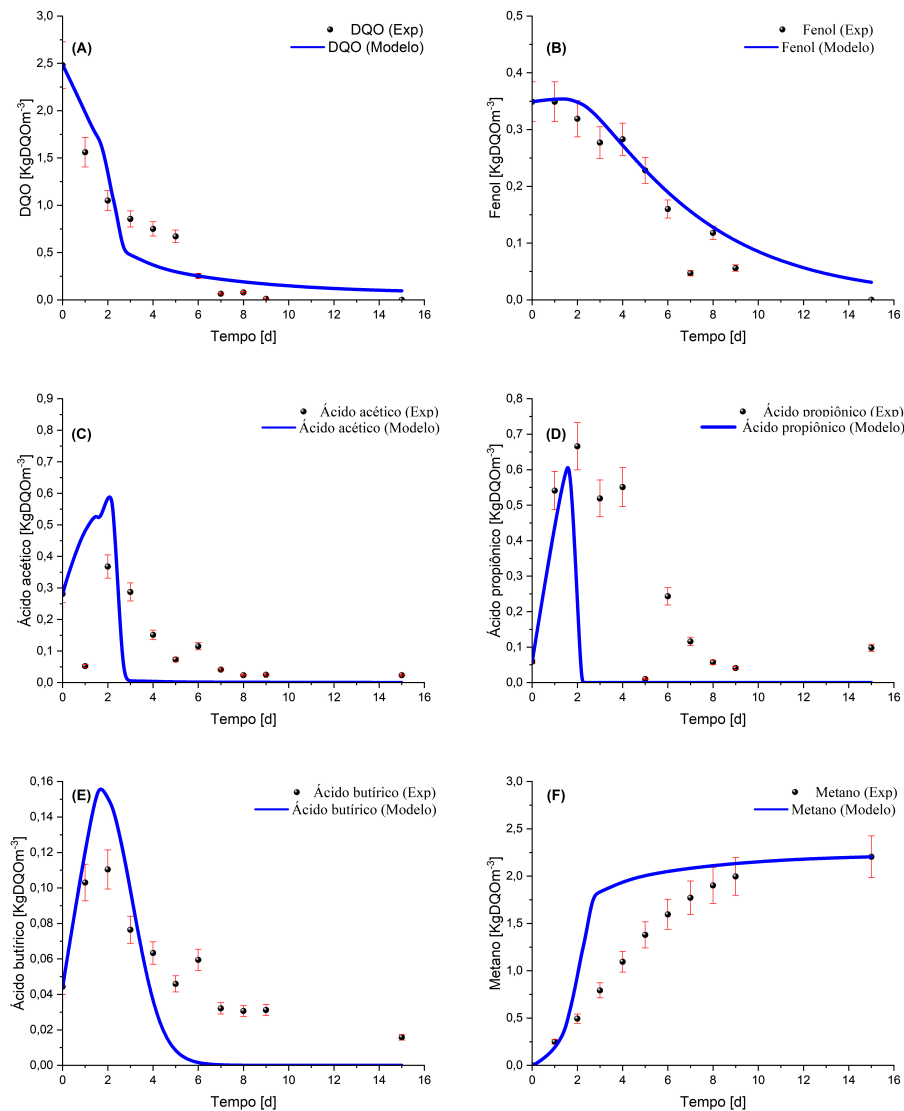


Figura 9 – Comparação entre os resultados simulados pelo modelo ADM1 e os dados experimentais da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café. Sendo: (A) consumo de matéria orgânica ( $DQO_{solúvel}$ ), (B) degradação de compostos fenólicos, (C) produção e degradação de ácido acético, (D) produção e degradação de ácido propiônico, (E) produção e degradação de ácido butírico e (F) produção de metano.

Fonte: Elaborado pelo autor

No entanto, para uma maior precisão do modelo faz-se necessário incluir novas rotas ou intermediários ao modelo que estão envolvidas no processo de digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café. Tais melhorias permitirão aprimorar a

predição do desempenho do sistema, possibilitando a otimização do processo e contribuindo para a sustentabilidade ambiental e econômica.

#### 6.4 Conclusões

A aplicação e implementação do modelo ADM1 mostrou-se uma ferramenta altamente eficaz para a simulação do processo da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica (LHT) da borra de café operados em batelada sequenciais. Este processo de modelagem cinética complexa foi possível devido à utilização de adequadas técnicas de minimização e otimização dos parâmetros livres envolvidas na determinação dos parâmetros livres.

Os métodos utilizados para a minimização e otimização dos parâmetros livres foram o Método de Box-Draper e o Método de Simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov, que proporcionam uma precisão estatística na determinação dos parâmetros. Além disso, a ferramenta estatística de teste Geweke foi empregada para verificar a qualidade dos parâmetros encontrados, o que garantiu ainda mais a confiabilidade aos resultados obtidos.

O modelo proposto foi razoavelmente eficiente em descrever a degradação de DQO, compostos fenólicos, produção e degradação de ácido acético, propiônico e butírico, e a produção de metano ao longo do tempo. Foram obtidos valores projetados para a eficiência de remoção de DQO solúvel e remoção de compostos fenólicos, que foram de 96,15% e 91,11%, respectivamente, com uma produção de metano atingindo  $2.204 \text{ kgDQOm}^{-3}$

A adoção dos parâmetros livres como sendo as concentrações de biomassa de espécies específicas, frações dos carboidratos, e as velocidades máximas específicas de decaimento de fenol e benzoato, e concentração de meia saturação para fenol e ácido benzóico, e por último a constante de inibição para absorção de fenol. Esses parâmetros são fundamentais para a modelagem cinética da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café. No entanto, a sua determinação experimental é complexa na prática. Ademais, ao adotar esses parâmetros como livres e utilizá-los em uma abordagem de otimização, é possível obter resultados precisos e confiáveis.

Em resumo, em estudos futuros, é recomendável que sejam realizados experimentos mais abrangentes para aumentar a disponibilidade de dados. Esses dados podem ser utilizados para melhorar a modelagem, incluindo novas rotas metabólicas para aumentar a precisão do modelo e ter uma compreensão mais completa do processo da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café.





## 7 MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ SOLÚVEL

Para esta etapa do trabalho foram usados os dados obtidos na dissertação de mestrado da [Huaccha \(2022\)](#) (digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel). Neste trabalho foi proposto o estudo da degradação anaeróbia da água residuária do café solúvel para concentrações crescentes de cargas de matéria orgânica expressada em demanda química de oxigênio DQO, visando na produção de metano, consumo de matéria orgânica e a degradação de compostos fenólicos.

### 7.1 Objetivos Específicos

- ▷ Obter um modelo matemático que descreva as rotas metabólicas da digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel, a partir do modelo que foi desenvolvido para a digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café. Nesse sentido, o modelo deve considerar todas as mesmas rotas metabólicas do modelo anterior, incluindo a degradação de compostos fenólicos, degradação e produção de ácidos orgânicos, consumo de matéria orgânica e a produção de metano.

### 7.2 Metodologia

#### 7.2.1 Fase Experimental

Durante o procedimento experimental da digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel operada em reatores de batelada sequencial foi desenvolvida por [Huaccha \(2022\)](#). A fase experimental desse trabalho foi desenvolvida em duas etapas. A primeira etapa foi realizada a caracterização do efluente de café solúvel, considerando os seguintes parâmetros: Sólidos Totais (ST) -  $mgL^{-1}$ , Sólidos Totais Voláteis (STV) -  $mgL^{-1}$ , Sólidos Suspensos Totais (SST) -  $mgL^{-1}$ , Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) -  $mgL^{-1}$ , pH, cor aparente, condutividade elétrica ( $\mu S cm^{-1}$ ), fósforo total -  $mgL^{-1}$ , nitrogênio total Kjeldahl -  $mgL^{-1}$  e matéria orgânica expressa em DQO -  $mgL^{-1}$ , de acordo com a metodologia estabelecida pela Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ([RICE et al., 2012](#)), concentração de ácidos voláteis de cadeia curta -  $mgL^{-1}$  ([ADORNO et al., 2014](#)), compostos fenólicos totais, expressos em equivalentes de ácido gálico - EAG ([BRAVO et al., 2013](#)) e açúcares totais ([DUBOIS et al., 1956](#); [BLUNDI](#); [GADÊLHA, 2001](#)), e do lodo anaeróbio granular que foi caracterizado por meio de análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), de acordo com a metodologia apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ([RICE et al., 2012](#)) e Atividade Metanogênica

Específica (AME) conforme metodologia apresentada por [Angelidaki et al. \(2009\)](#), de acordo com a [Tabela 22](#) que a apresenta caracterização físico-química do efluente da produção de café solúvel. O aparato experimental foi instalado e monitorado nas dependências do Laboratório de Biotecnologia Ambiental do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (LBA/ZEA/FZEA/USP).

Tabela 22 – Caracterização físico-química do efluente da produção de café solúvel.

Parâmetro	Valor	Referências
Cor ( $Pt - Co$ )	3168	<a href="#">Ibarra-Taquez et al. (2017)</a>
TSD ( $mgL^{-1}$ )	1200	<a href="#">Saxena (2016)</a>
SST ( $mgL^{-1}$ )	18756	<a href="#">Saxena (2016)</a>
ST ( $mgL^{-1}$ )	19956	<a href="#">Saxena (2016)</a>
Turbidez ( $NTU$ )	20,9	<a href="#">Wisniewski, Slater e Savelski (2018)</a>
pH	4,71	<a href="#">Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2021)</a>
DBO ( $mgL^{-1}$ )	726	<a href="#">Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2021)</a>
	1267	<a href="#">Ibarra-Taquez et al. (2017)</a>
DQO ( $mgL^{-1}$ )	3610	<a href="#">Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2021)</a>
	3465	<a href="#">Ibarra-Taquez et al. (2017)</a>
COT ( $mgL^{-1}$ )	1301	<a href="#">Ibarra-Taquez et al. (2017)</a>
CE ( $\mu Scm^{-1}$ )	4900	<a href="#">Wisniewski, Slater e Savelski (2018)</a>
NT ( $mgL^{-1}$ )	28	<a href="#">Saxena (2016)</a>
AGV ( $mgL^{-1}$ )	27	<a href="#">Saxena (2016)</a>

Fonte: Adaptado de [Huaccha \(2022\)](#).

O efluente líquido da produção de café solúvel foi fornecido pela empresa Cocam Cia – Catanduva, SP. Para a condução dos experimentos foi utilizado lodo anaeróbio advindo de um reator do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) utilizado para o tratamento de efluente de matadouro de aves (Avícola Dacar – Tiete, SP).

O inóculo foi caracterizado de acordo com a metodologia apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ([RICE et al., 2012](#)) para determinação dos parâmetros dos Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Atividade Metanogênica Específica (AME) foi determinada de acordo com a metodologia apresentada por [Angelidaki et al. \(2009\)](#).

Na segunda etapa, foi realizada a digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel foram utilizados reatores em batelada sequenciais, esses reatores apresentaram um volume de total de 1000 ml com um volume útil para reação de 600 ml, e mantidos a uma temperatura de 37 °C com ciclos de duração de 15 dias, aproximadamente. Foram utilizadas duas estratégias diferentes para configuração dos ciclos de pre-exposição durante a fase desse estudo, sendo a concentração inicial de 600  $mgL^{-1}$  para E1 e de 1000  $mgL^{-1}$  para

E2. As concentrações de matéria orgânica foram ajustadas de acordo com os resultados obtidos. Os ensaios voltados para a estimativa de parâmetros cinéticos da degradação anaeróbia de águas residuais de café solúvel foram conduzidos em ciclos de digestão com matéria orgânica crescente, variando na faixa de concentração inicial de 2500 a 4500  $mgL^{-1}$  para E1, e de 2500 a 9500  $mgL^{-1}$  para E2, perfazendo 6 ciclos experimentais como é apresentada na [Tabela 23](#).

Tabela 23 – Configuração dos ciclos de digestão anaeróbia para os ensaios 1 e 2.

Ciclos	Reatores 1-3 (E1)	Reatores 4-6 (E2)
1	25,00 % (v/v)	25,00 % (v/v)
2	25,00 % (v/v)	45,00 % (v/v)
3	45,00 % (v/v)	45,00 % (v/v)
4	45,00 % (v/v)	45,00 % (v/v)
5	25,00 % (v/v)	75,00 % (v/v)
6	25,00 % (v/v)	95,00 % (v/v)

Fonte: Adaptado de [Huaccha \(2022\)](#).

Os parâmetros físico-químicos analisados durante os ensaios de biodegradabilidade das águas residuais da produção de café solúvel são descritas na [Tabela 24](#).

Tabela 24 – Parâmetros físico-químicos, frequência e metodologias utilizados para monitorar a qualidade do efluente de café solúvel durante a degradação anaeróbia.

Parâmetros físico-químicos	Frequência	Referências
Demanda química de oxigênio (DQO) ( $mgL^{-1}$ )	4 vezes por semana	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
Compostos fenólicos totais (Equivalentes de Ácido Gálico (EAG))	4 vezes por semana	<a href="#">Bravo et al. (2013)</a>
Análise de biogás por cromatografia gasosa	Diariamente	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
pH ( <i>potenciômetro</i> )	4 vezes por mês	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>
Ácidos graxos voláteis	4 vezes por mês	<a href="#">Adorno et al. (2014)</a>
Carboidratos	4 vezes por mês	<a href="#">DuBois et al. (1956)</a> , <a href="#">Blundi e Gadêlha (2001)</a>
Sólidos Totais Voláteis (STV)	2 vezes por mês	<a href="#">Rice et al. (2012)</a>

Fonte: Adaptado de [Huaccha \(2022\)](#).

### 7.2.2 Fase de modelagem matemática

A construção do modelo baseado no ADM1 para degradação de compostos fenólicos, produção de metano, consumo de DQO (demanda química de oxigênio), degradação de ácido acético, butírico e propiônico presentes na digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel, foi similar ao modelo realizado para a digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, a única diferença sendo as condições iniciais dos ácidos orgânicos (ácido acético, proiônico e butírico), matéria orgânica medida como DQO e compostos fenólicos.

Nesse contexto, o modelo ADM1 modificado foi realizada com os dados experimentais da [Huaccha \(2022\)](#) (Digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel, conduzidos em reatores com regime de operação em bateladas sequenciais) em que as concentrações de matéria orgânica (DQO) foram crescentes de 2500 para 9500  $mg$  DQO  $L^{-1}$ . Para isto, os parâmetros livres que foram considerados no modelo da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café foram diminuídos de 16 para 7 parâmetros livres, sendo que, só foram considerados como parâmetros livres as bactérias consumidoras de substrato, ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas) fenol e ácido benzóico ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$  respectivamente).

Portanto, os demais parâmetros livres (considerados no modelo de [Dias \(2020\)](#))  $f_{pro,sub}$ ,  $f_{ac,sub}$ ,  $f_{h_2,sub}$ ,  $f_{bu,sub}$ ,  $k_{m,ph}$ ,  $k_{m,bnz}$ ,  $K_{S,ph}$ ,  $K_{S,bnz}$  e  $K_{I,ph}$  (frações de substrato voltada à produção de ácido propiônico, acético, hidrogênio, butírico, e as velocidades máximas específicas de decaimento de fenol e ácido benzóico, e concentração de meia saturação para fenol e ácido benzóico, e por último a constante de inibição para absorção de fenol, respectivamente), foram considerados como parâmetros fixos, e os valores desses parâmetros foram substituídos pelos valores achados no modelo da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, já que, se tratar da mesma matéria prima (café), assumiu-se que o consumo da DQO solúvel, degradação de fenol e a produção de metano foi a mesma. Esses parâmetros livres escolhidos para o modelo da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$  e  $X_{bnz}$ ) são difíceis de medir na pratica por se apresentar em baixas concentrações ([DONOSO-BRAVO et al., 2011](#)).

Após a implementação de todas essas modificações, procedemos com a realização das simulações de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC) para diferentes números de iterações, incluindo 100, 5.000, 10.000 e 50.000.

Finalmente, o modelo ADM1 modificado e implementado para simulação de digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel foi avaliado com os dados obtidos por [Huaccha \(2022\)](#). Nesse sentido, nesta etapa de pesquisa foi proposto um novo modelo cinético para

validação cruzada da digestão anaeróbia (DA) do efluente da liquefação hidrotérmica (LHT) da borra de café. Essa validação permitiu modelar e avaliar diversos indicadores, como o consumo de matéria orgânica (DQO), a degradação de compostos fenólicos, produção e degradação de ácidos orgânicos e, por fim, a produção de metano ao longo do tempo. A validação cruzada torna-se especialmente significativa ao verificar se o modelo calibrado é capaz de descrever adequadamente o processo de digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento do café solúvel, tanto no que se refere aos resíduos sólidos quanto aos efluentes líquidos, mesmo quando operados em outras condições.

### 7.2.3 Resultados e Discussões

#### 7.2.3.1 Calibração do modelo ADM1 para consumo de DQO, degradação de compostos fenólicos e produção de metano

Primeiramente, o modelo ADM1 foi modificado para simular o processo da Digestão anaeróbia dos resíduos gerados no processamento de café solúvel, de acordo com o código apresentado na [seção A.2, subseção A.2.1](#) (Apêndice).

No modelo ADM1, foram considerados as mesmas rotas metabólicas utilizadas no modelo cinético desenvolvido para a digestão anaeróbia do efluente da LHT da borra de café (DIAS, 2020). Este modelo foi calibrado com os dados experimentais fornecidos por Huaccha (2022), e os parâmetros livres foram determinados pelo método de minimização de Box-Draper (ver no Apêndice, [seção A.2, subseção A.2.2](#)). Esses parâmetros incluem:  $X_{sub} = 0,0302$ ,  $X_{bu} = 0,0086$ ,  $X_{pro} = 0,0096$ ,  $X_{ac} = 0,1009$ ,  $X_{h_2} = 0,5631$ ,  $X_{ph} = 0,5977$ ,  $X_{bnz} = 2,5020$ . Esses valores foram introduzidos como condições iniciais no Método de Simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov (MCMC), utilizando o algoritmo DRAM como é apresentado no Apêndice [seção A.2, subseção A.2.3](#). Essa abordagem permitiu evitar mínimos locais e garantir a qualidade estatística de nossos dados. Portanto, para cada um dos parâmetros avaliados é apresentado um margem de erro.

A [Tabela 25](#) apresenta os resultados da simulação via MCMC para 50.000 iterações. Nesta tabela encontram-se os valores dos parâmetros livres otimizados e seus respectivos desvios padrão, além do erro associado ao MCMC e o valor do teste Geweke que demonstra a convergência da cadeia de Markov. Além disso, na [Tabela 25](#) também são fornecidos a concentração de biomassa para valores encontradas na literatura, permitindo comparações com os resultados obtidos.

Ao analisar a [Tabela 25](#), é possível observar o pequeno desvio padrão dos parâmetros, indicando uma baixa variabilidade dos resultados simulados. Os valores baixos apresentados para o erro do MCMC indicam que o método foi adequado no processo de otimização, fato corroborada pela boa convergência apresentada pelo teste estatístico Geweke (valores próximos a 1 ou 100%).

Comparando os resultados obtidos pelo modelo da DA da LHT da borra de café

Tabela 25 – Parâmetros livres otimizados pelo método de Monte Carlo Cadeia de Markov usados na digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel, os resultados incluem valores de parâmetros e erros, teste estatístico Geweke e a comparação com os valores encontrados no modelo da digestão anaeróbia de LHT da borra de café.

Parâmetros livres	Valores médios	Desvio padrão	Erro do MCMC	Teste Geweke	Valores encontrados na calibração do modelo
$X_{su}$	0,0302	0,0025	$8,83e^{-5}$	0,982	0,022 $kgDQOm^{-3}$
$X_{bu}$	0,0086	0,0009	$2,08e^{-5}$	0,988	1,107 $kgDQOm^{-3}$
$X_{pro}$	0,0096	0,0003	$1,11e^{-6}$	0,999	2,539 $kgDQOm^{-3}$
$X_{ac}$	0,1009	0,0041	0,00013	0,999	1,392 $kgDQOm^{-3}$
$X_{h_2}$	0,5631	0,2612	0,00782	0,829	1,854 $kgDQOm^{-3}$
$X_{ph}$	0,5977	0,0608	0,00160	0,990	0,736 $kgDQOm^{-3}$
$X_{bnz}$	2,5020	0,1166	0,00169	0,997	2,465 $kgDQOm^{-3}$

\* A unidade dos parâmetros livres é  $[kgDQOm^{-3}]$

Fonte: Elaborado pelo autor.

(Tabela 20) com os da digestão anaeróbia do efluente líquido do café solúvel (Tabela 25), pode-se concluir que, embora haja diferenças entre eles, essas diferenças estão dentro de uma magnitude ou intervalo de valores semelhantes. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a vários fatores, como as características físico-químicas exclusivas do reator, o tipo de inóculo utilizado e a água residuária empregada.

Além disso, é importante observar que os valores dos parâmetros (biomassas) encontrados no modelo de DA do efluente da LHT da borra de café são maiores do que aqueles encontrados no modelo de DA do efluente líquido do café solúvel. Isso ocorre devido aos diferentes processos aos quais cada efluente foi submetido. O processo de LHT da borra de café envolve um tratamento termoquímico severo, o que o diferencia do efluente proveniente do processamento de café solúvel, que não passa por esse tipo de tratamento.

A Figura 10 e a Figura 11 ilustram a dispersão da cadeia de Markov, evidenciando a evolução das iterações de cada um dos parâmetros livres do modelo ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$ ,  $X_{bnz}$ ). A observação visual dos gráficos reforça os resultados apresentados na Tabela 25, uma vez que é possível notar a baixa dispersão dos parâmetros ao longo de cada interação. Esse comportamento é um forte indicativo de que o algoritmo MCMC apresentou suas cadeias estacionárias e com convergência, resultando em um desvio padrão significativamente reduzidas. Nesse sentido, esses resultados reforçam a confiabilidade do modelo, pois a convergência das cadeias é um aspecto crítico na análise Bayesiana e representa a capacidade do modelo em capturar as características relevantes dos dados observados. Com a apresentação desses resultados, é possível inferir com maior segurança as informações contidas no modelo e utilizá-las em aplicações práticas.

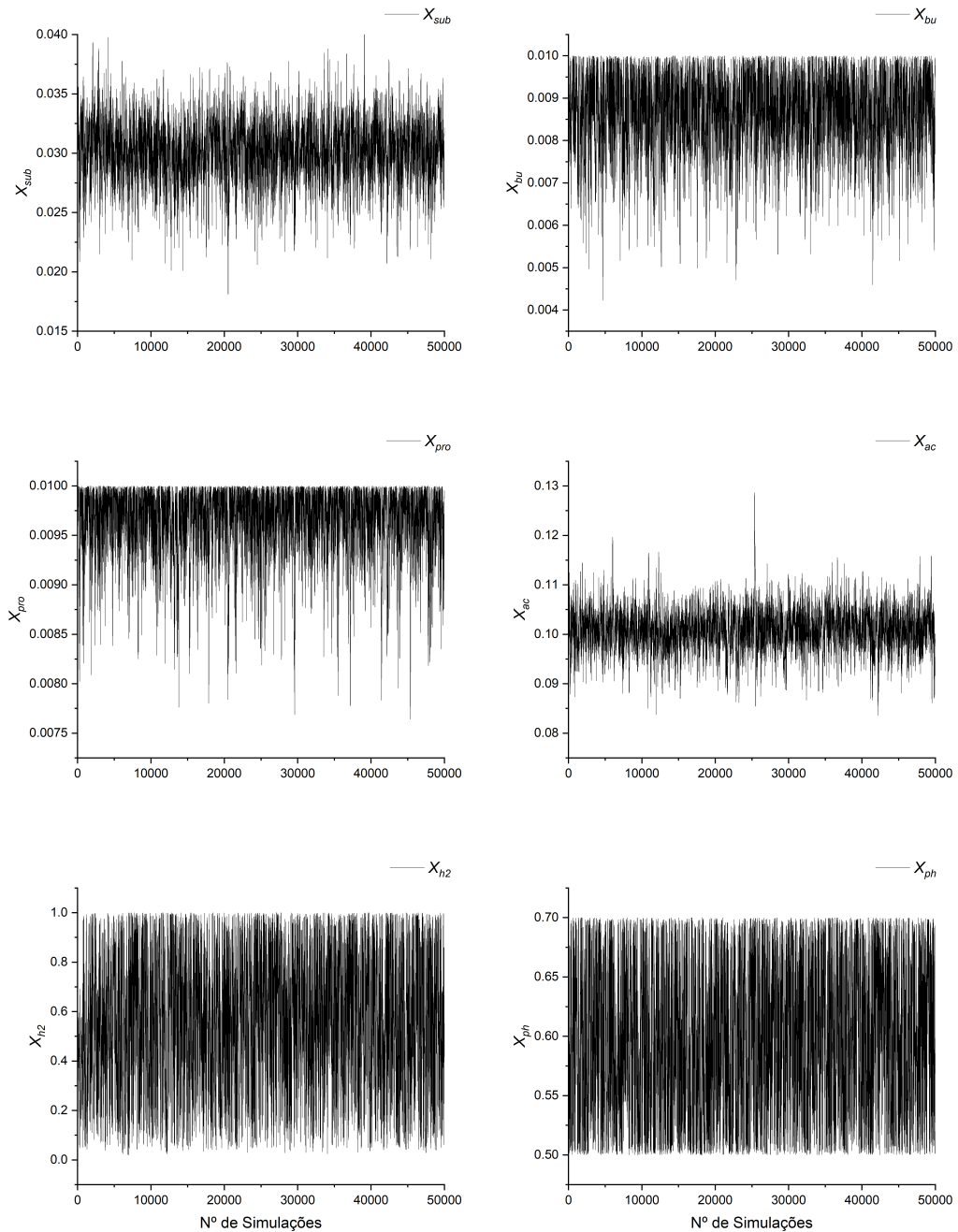


Figura 10 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel operados em reatores de batelada sequenciais. Em que  $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ , e  $X_{ph}$  são as bactérias consumidoras de substrato, de ácidos butírico, propiônico, e as arqueias consumidoras de ácido acético, hidrogênio (arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas) e fenol.

Fonte: Do autor

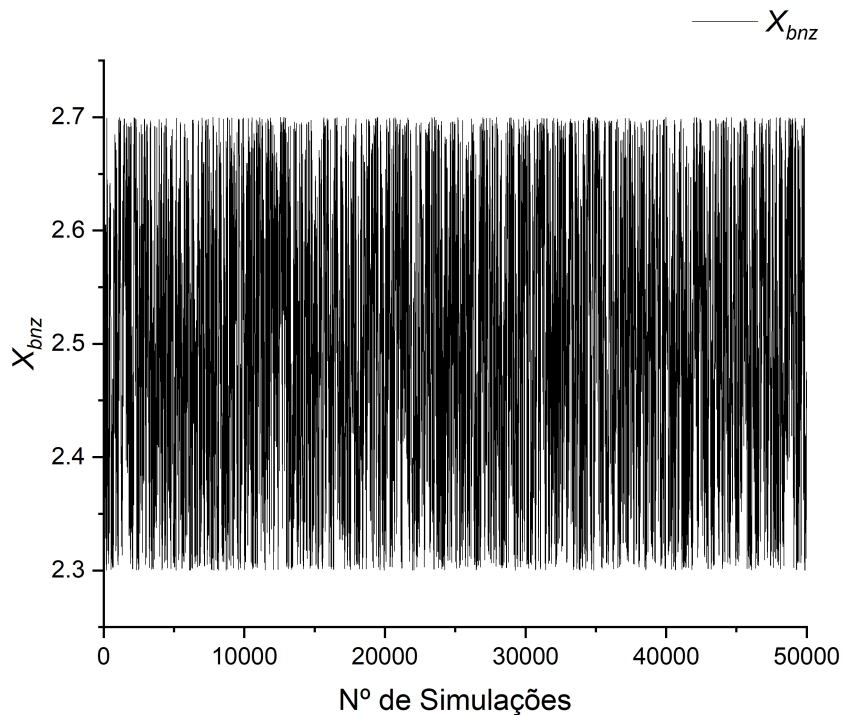


Figura 11 – Dispersão dos parâmetros livres simulados pelo Método de Monte Carlo e Cadeia de Markov, para a digestão anaeróbia da água residuária de café solúvel operados em reatores de batelada sequenciais. Em que  $X_{bnz}$  são as bactérias consumidoras de benzoato.

Fonte: Do autor

Nesse contexto, na [Figura 12](#) é possível observar tanto os valores experimentais quanto o modelo obtido para os seguintes compostos: consumo de demanda química de oxigênio (DQO), degradação compostos fenólicos, produção e degradação de ácido acético, propiônico, butírico e produção de metano ao longo do tempo. Verifica-se que a validação cruzada do modelo cinético da digestão anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café foi razoavelmente adequado para descrever matematicamente cada um desses compostos presentes na digestão anaeróbia das águas residuárias do processamento de café solúvel, embora haja algumas pequenas divergências, como é caso do consumo da DQO.

Uma possível explicação para estas diferenças entre os resultados simulados e os dados experimentais, pode ser atribuído a outros compostos intermediários presentes na digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel que não foram considerados no modelo ADM1, tais como a rota de ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs) que inibem a produção de metano e a degradação de compostos fenólicos ([HANAKI; MATSUO; NAGASE, 1981](#)), ou devido às limitações dos dados experimentais.



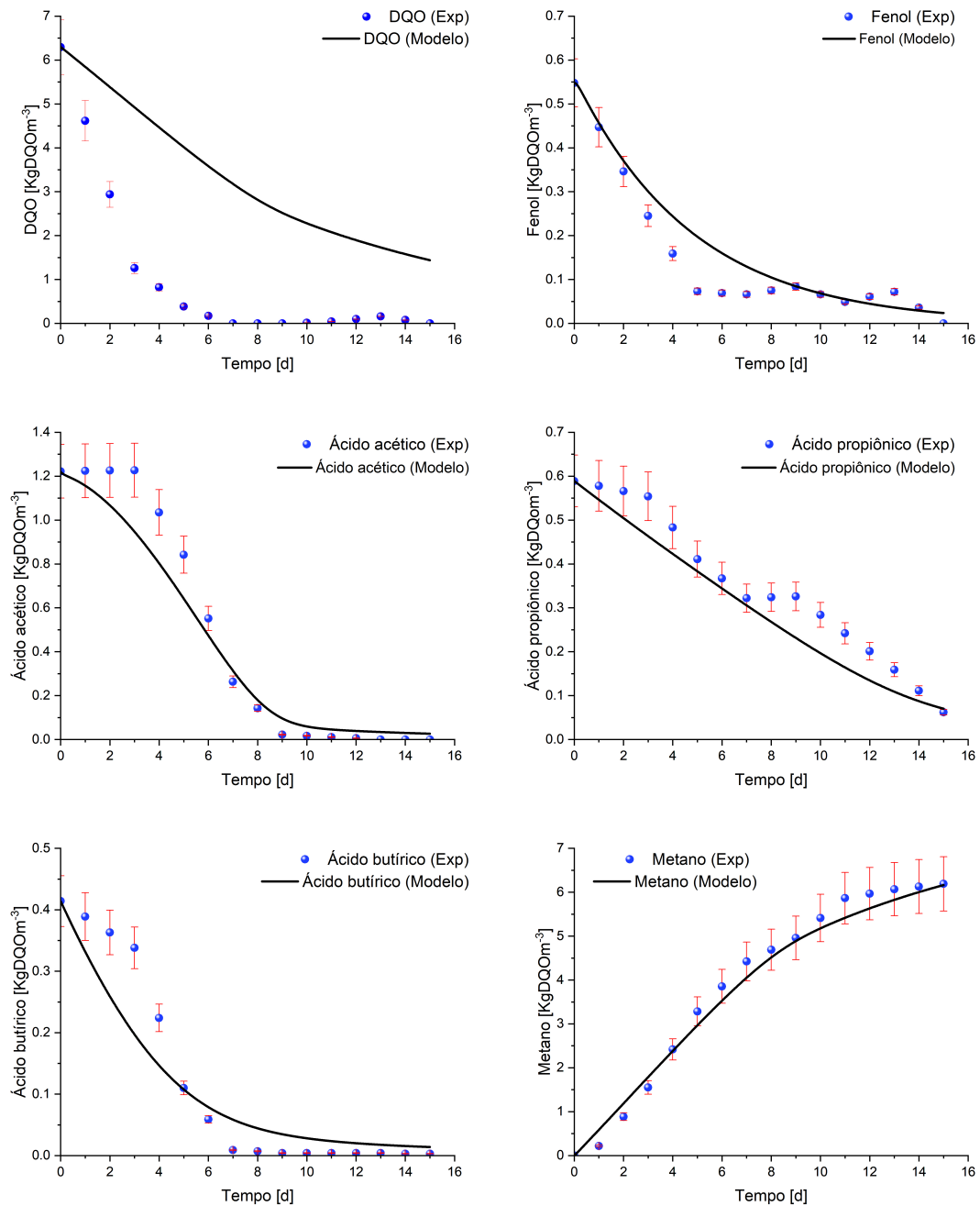


Figura 12 – Comparação entre os resultados simulados pelo modelo ADM1 e os dados experimentais da digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel. Descrevendo: o consumo de matéria orgânica (DQOsolúvel), degradação de compostos fenólicos, produção e degradação de ácido acético, propiônico, butírico e produção de metano.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na fase experimental, foi registrada uma eficiência de remoção de DQO solúvel de 100%, contrastando com a previsão de 77,12% na simulação do novo modelo ADM1. A avaliação dos compostos fenólicos revelou uma remoção de 100% na fase experimental, enquanto o modelo baseado em ADM1 previu uma eficiência de 95,69%. Em relação à produção de metano, na fase experimental foi de 6,19  $kgDQOm^{-3}$  de metano, enquanto o modelo previu uma produção de metano de 6,16  $kgDQOm^{-3}$ . Observa-se, portanto, que a partir de uma concentração inicial de DQO solúvel de 6,295  $kgDQOm^{-3}$ , foi alcançada uma produção experimental de metano de 6,19  $kgDQOm^{-3}$ .

No entanto, no modelo, utilizando uma concentração inicial de DQO solúvel de 6,295  $kgDQOm^{-3}$ , a previsão de produção de metano foi de 6,16  $kgDQOm^{-3}$ . É importante destacar que as concentrações iniciais de DQO solúvel e compostos fenólicos solúveis utilizadas no modelo foram obtidas a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais de DQO solúvel e compostos fenólicos solúveis, respectivamente.

### 7.3 Conclusões

Nesta pesquisa, um modelo baseado no modelo ADM1 foi proposto para descrever as rotas metabólicas da digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel. Baseado nos resultados de calibração do modelo, concluiu-se que cada modelo deve ser construído de acordo com a composição da água residuária, do tipo de reator e dependendo da concentração do substrato.

O modelo ADM1 proposto pode simular com razoável precisão a degradação de compostos fenólicos, produção e degradação de ácidos, consumo de matéria orgânica e a produção de metano. Este resultado foi possível devido as adequadas técnicas de minimização e otimização dos parâmetros livres empregadas na determinação dos parâmetros livres ( $X_{sub}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{pro}$ ,  $X_{ac}$ ,  $X_{h_2}$ ,  $X_{ph}$  e  $X_{bnz}$ ), as quais são o Método Box-Draper e o Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov, bem como a ferramenta estatística, teste Geweke, utilizados para verificar a qualidade dos parâmetros encontrados.

Verificou-se que os resultados obtidos, durante a validação cruzada, quando consideramos concentrações iniciais de 6.295  $kgDQOm^{-3}$ , os resultados do modelo para remoção de compostos fenólicos, produção e degradação de ácidos orgânicos, bem como produção de metano, foram previstos com precisão ao longo do tempo. Os valores projetados para a eficiência de remoção de DQO solúvel foram de 77,12%, enquanto para o fenol foram de 95,69%. Com base nessa eficiência de remoção, o modelo prevê uma produção de metano de 6,16  $kgDQOm^{-3}$ .

Verificou-se que os resultados obtidos para o consumo da DQO não foram fidedignos aos dados experimentais durante a validação cruzada, em decorrência da falta de dados experimentais disponíveis.

Quanto à escolha dos parâmetros livres como sendo as concentrações de biomassa para espécies específicas, esta prática se mostrou como uma escolha pertinente, devido a sua dificuldade de determinação na prática.

Portanto, faz-se necessário realizar experimentos mais completos, ou seja, com maior disponibilidade de dados, e na fase de modelagem novas rotas metabólicas deverão ser incluídas, como é rota de ácidos graxos, para aumentar a precisão do modelo e ter uma compreensão mais completa do processo da digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel.



## 8 CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo conclui que o modelo ADM1, com algumas pequenas adaptações, demonstrou ser capaz de prever de maneira satisfatória o consumo de DQO solúvel, atingindo uma remoção superior a 70%, bem como a remoção de compostos fenólicos, com uma eficiência superior a 90%. Além disso, o modelo descreveu com precisão a produção de metano, que alcançou  $6,16 \text{ kgDQO m}^{-3}$ , e monitorou a produção e o consumo de ácidos orgânicos ao longo do tempo, tanto para os resíduos de LHT da borra de café quanto para o efluente do processamento de café solúvel.

- ◇ A elaboração de um experimento, com análises mais completos é imprescindível para o desenvolvimento do processo de modelagem, visto que a maioria dos dados operacionais e de condições iniciais serão parâmetros no modelo ADM1;
- ◇ Uma observação detalhada dos resultados experimentais permite a escolha de uma rota metabólica para um ou vários compostos objetivos, pois para modelagem cinética é fundamental para obter um modelo baseado no ADM1;
- ◇ Os métodos de minimização e otimização para a calibração do modelo refinam os resultados e garantem a eles maior confiabilidade;
- ◇ O método de MCMC é eficaz para a determinação estatística de parâmetros livres envolvidos no processo de consumo da demanda química de oxigênio (DQO) e da degradação de compostos fenólicos;
- ◇ A validação cruzada possibilita a verificação da evolução do modelo reafirmando se ele estava sendo fidedigno aos dados experimentais.



## 9 PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS

A modelagem cinética e simulação de biorreatores são áreas de pesquisa em constante evolução, com muitas oportunidades para novas descobertas e avanços. Para melhorar ainda mais a precisão e eficácia do modelo ADM1 desenvolvido neste trabalho, o autor identificou algumas sugestões de trabalhos futuros, que estão listadas abaixo:

- ◇ Inclusão de novas rotas metabólicas para o processamento de café solúvel quando são operados em reatores de batelada sequencial, tais como a rota de produção de ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs);
- ◇ Realização de estudos específicos para determinar os coeficientes cinéticos da degradação de compostos fenólicos e para a produção e degradação de ácidos orgânicos (ácido acético, propiônico, butírico);
- ◇ Estudo da influência de diferentes microrganismos na cinética de digestão anaeróbia dos resíduos de café solúvel, buscando identificar microrganismos mais eficientes no processo;
- ◇ Comparação da cinética de digestão anaeróbia dos resíduos de café solúvel com a de outros resíduos orgânicos, visando na validação cruzada contra dados experimentais (além daqueles citados no presente trabalho).





## REFERÊNCIAS

- ADORNO, M. A. T. *et al.* Development and validation of two methods to quantify volatile acids (c2-c6) by gc/fid: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (lle). **American Journal of Analytical Chemistry**, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 07, p. 406, 2014.
- AJAYI-BANJI, A.; RAHMAN, S. A review of process parameters influence in solid-state anaerobic digestion: Focus on performance stability thresholds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 167, p. 112756, 2022.
- AKGÜN, N. A. *et al.* Extraction behavior of lipids obtained from spent coffee grounds using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering & Technology**, Wiley Online Library, v. 37, n. 11, p. 1975–1981, 2014.
- ALVES, C. R. Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído. **Curitiba-PR, Brazil: Universidade Federal do Paraná (UFPR)**, 2003.
- ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (bmp) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water science and technology**, IWA publishing, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.
- ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. Applications of the anaerobic digestion process. **Biomethanation II**, Springer, p. 1–33, 2003.
- ANTONOPOULOU, G. *et al.* Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified adm1. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 37, n. 1, p. 191–208, 2012.
- APPELS, L. *et al.* Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 15, n. 9, p. 4295–4301, 2011.
- ATABANI, A. *et al.* Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, Elsevier, v. 254, p. 115640, 2019.
- ATABANI, A. *et al.* Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in turkey: An experimental study. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Taylor & Francis, v. 68, n. 3, p. 196–214, 2018.
- ATELGE, M. *et al.* Biogas production from organic waste: recent progress and perspectives. **Waste and Biomass Valorization**, Springer, v. 11, n. 3, p. 1019–1040, 2020.
- BABICH, H.; DAVIS, D. Phenol: A review of environmental and health risks. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 90–109, 1981.
- BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. **Food and bioprocess technology**, Springer, v. 7, n. 12, p. 3493–3503, 2014.

BANTI, M.; ABRAHAM, E. Coffee processing methods, coffee quality and related environmental issues. **Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 9, n. 6, p. 144–152, 2021.

BARRERA, E. L. *et al.* Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (adm1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. **Water research**, Elsevier, v. 71, p. 42–54, 2015.

BATSTONE, D. J. *et al.* The iwa anaerobic digestion model no 1 (adm1). **Water Science and technology**, IWA publishing, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; STEYER, J. A review of adm1 extensions, applications, and analysis: 2002–2005. **Water science and technology**, IWA Publishing, v. 54, n. 4, p. 1–10, 2006.

BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. **Statistics for environmental engineers**. 2nd. ed. [*S.l.: s.n.*]: USA: Lewis Publishers, 2002. 391-397 p.

BLANCO, V.; OLIVEIRA, G. H. D. d.; ZAIAT, M. Dark fermentative biohydrogen production from synthetic cheese whey in an anaerobic structured-bed reactor: Performance evaluation and kinetic modeling. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 139, p. 1310–1319, 2019.

BLUNDI, C. E.; GADÊLHA, R. F. Metodologia para determinação de matéria orgânica específica em águas residuárias. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**, 2001.

BOSAK, V. *et al.* Treatment of potato farm wastewater with sand filtration. **Environmental Technology**, Taylor & Francis, v. 37, n. 13, p. 1597–1604, 2016.

BOX, G. E.; DRAPER, N. R. The bayesian estimation of common parameters from several responses. **Biometrika**, Oxford University Press, v. 52, n. 3-4, p. 355–365, 1965.

BRAVO, J. *et al.* Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. **Food Research International**, Elsevier, v. 50, n. 2, p. 610–616, 2013.

BROOKS, S. *et al.* **Handbook of markov chain monte carlo**. [*S.l.: s.n.*]: CRC press, 2011.

BUSCA, G. *et al.* Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 160, n. 2-3, p. 265–288, 2008.

CABALLERO-GALVÁN, A. S. *et al.* Analysis of extraction kinetics of bioactive compounds from spent coffee grounds (coffea arábica). **Waste and Biomass Valorization**, Springer, v. 9, n. 12, p. 2381–2389, 2018.

CAFEICULTURA. **Processamento de Café Solúvel**. 2022. Disponível em: <https://revistacafeicultura.com.br/?mat=5937>. Acesso em: 20 de outubro 2022.

CAMPOS, R. C. *et al.* New sustainable perspectives for “coffee wastewater” and other by-products: A critical review. **Future Foods**, Elsevier, v. 4, p. 100058, 2021.

CAMPOS-VEGA, R. *et al.* Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, Elsevier, v. 45, n. 1, p. 24–36, 2015.

CAPRARIIS, B. de *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, Elsevier, v. 208, p. 618–625, 2017.

CÁRDENAS, A. *et al.* Electrochemical oxidation of wastewaters from the instant coffee industry using a dimensionally stable ruircoox anode. **ECS Transactions**, IOP Publishing, v. 20, n. 1, p. 291, 2009.

CARMONA, M. *et al.* Anaerobic catabolism of aromatic compounds: a genetic and genomic view. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, Am Soc Microbiol, v. 73, n. 1, p. 71–133, 2009.

CHAGAS, P. M. B. *et al.* Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 81, p. 568–575, 2015.

CHAKRABARTI, A. *et al.* Epidemiology and clinical outcomes of invasive mould infections in indian intensive care units (fisf study). **Journal of Critical Care**, Elsevier, v. 51, p. 64–70, 2019.

CHEN, H. *et al.* Methane potentials of wastewater generated from hydrothermal liquefaction of rice straw: focusing on the wastewater characteristics and microbial community compositions. **Biotechnology for Biofuels**, Springer, v. 10, p. 1–16, 2017.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CHEN, Y. *et al.* Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 24, p. 18673–18701, 2015.

CHOONG, Y. Y.; CHOU, K. W.; NORLI, I. Strategies for improving biogas production of palm oil mill effluent (pome) anaerobic digestion: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 82, p. 2993–3006, 2018.

CHU, Y.-F. **Coffee: emerging health effects and disease prevention**. [*S.l.: s.n.*]: John Wiley & Sons, 2012. v. 59.

CHYNOWETH, D. P.; OWENS, J. M.; LEGRAND, R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. **Renewable energy**, Elsevier, v. 22, n. 1-3, p. 1–8, 2001.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: Related Beverages**. [*S.l.: s.n.*]: Springer Science & Business Media, 1987. v. 5.

COUTO, P. *et al.* Calibration of adm1 using the monte carlo markov chain for modeling of anaerobic biodigestion of sugarcane vinasse in an ansbbr. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier, v. 141, p. 425–435, 2019.

COUTO, P. T. **Estudo da utilização do ADM1 como plataforma de modelagem para reatores em batelada empregados no processamento anaeróbio da vinhaça de cana-de-açúcar**. 2021. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2021.

COUTO, R. M. *et al.* Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **The journal of Supercritical fluids**, Elsevier, v. 51, n. 2, p. 159–166, 2009.

CRUZ, R. *et al.* Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. **Journal of agricultural and food chemistry**, ACS Publications, v. 60, n. 32, p. 7777–7784, 2012.

CRUZ, R. *et al.* Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach. **Food Research International**, Elsevier, v. 73, p. 190–196, 2015.

DANG, C.-H.; NGUYEN, T.-D. Physicochemical characterization of robusta spent coffee ground oil for biodiesel manufacturing. **Waste and Biomass Valorization**, Springer, v. 10, n. 9, p. 2703–2712, 2019.

DANIELSSON, O. **Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas**. 2014. Dissertação (Mestrado) — Chalmers University of Technology, Sweden, Department of Physics & Engineering Physics, 2014.

DIAS, M. *et al.* Anaerobic digestion of hydrothermal liquefaction wastewater from spent coffee grounds. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 148, p. 106030, 2021.

DIAS, M. E. S. **Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café**. 2020. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2020.

DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. **Water Research**, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 163–169, 1997.

DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M.-Á. Integration of environmental and economic performance of electro-coagulation-anodic oxidation sequential process for the treatment of soluble coffee industrial effluent. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 764, p. 142818, 2021.

DONOSO-BRAVO, A. *et al.* Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. **Water research**, Elsevier, v. 45, n. 17, p. 5347–5364, 2011.

DU, C.; LI, B.; YU, W. Indoor mould exposure: Characteristics, influences and corresponding associations with built environment—a review. **Journal of Building Engineering**, Elsevier, v. 35, p. 101983, 2021.

DUBOIS, M. *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

ECHEVERRIA, M.; NUTI, M. Valorisation of the residues of coffee agro-industry: perspectives and limitations. **The Open Waste Management Journal**, v. 10, n. 1, 2017.

ELSHAHEED, M. S. *et al.* Metabolism of benzoate, cyclohex-1-ene carboxylate, and cyclohexane carboxylate by “syntrophus aciditrophicus” strain sb in syntrophic association with h<sub>2</sub>-using microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, Am Soc Microbiol, v. 67, n. 4, p. 1728–1738, 2001.

FANG, H. *et al.* Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition. **Water research**, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 427–434, 2006.

FEDOROVICH, V.; LENS, P.; KALYUZHNYI, S. Extension of anaerobic digestion model no. 1 with processes of sulfate reduction. **Applied biochemistry and biotechnology**, Springer, v. 109, n. 1, p. 33–45, 2003.

FERNANDEZ, N.; FORSTER, C. A comparative examination of the start-up of a mesophilic and a thermophilic anaerobic filter treating a synthetic coffee waste. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia**, v. 17, n. 2, 1994.

FEZZANI, B.; CHEIKH, R. B. Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (adm1) to include phenol compounds biodegradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 172, n. 2-3, p. 1430–1438, 2009.

FEZZANI, B.; CHEIKH, R. B. Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (adm1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature. **Journal of hazardous Materials**, Elsevier, v. 162, n. 2-3, p. 1563–1570, 2009.

FLORES-ALSINA, X. *et al.* Modelling phosphorus (p), sulfur (s) and iron (fe) interactions for dynamic simulations of anaerobic digestion processes. **Water Research**, Elsevier, v. 95, p. 370–382, 2016.

FOOD TECHNOLOGY. **Instant Coffee**. 2022. Disponível em: <https://ecoursesonline.iasri.res.in/mod/resource/view.php?id=5870>. Acesso em: 20 de outubro 2022.

FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **Annals of the New York Academy of Sciences**, Wiley Online Library, v. 1125, n. 1, p. 82–99, 2008.

GADHAMSHETTY, V. *et al.* Modeling dark fermentation for biohydrogen production: Adm1-based model vs. gompertz model. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 35, n. 2, p. 479–490, 2010.

GEWANDSZNAJDER M. R.; PIRES, P. F. B. **Identificação e avaliação de oportunidades para a valorização da borra do café no contexto de metrópoles brasileiras**. 2020. 117 f. Dissertação (Engenheiro Químico) — Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculations of posterior moments. **Bayesian statistics**, Clarendon Press, v. 4, p. 641–649, 1992.

GOMES, T. *et al.* Effect of fresh and composted spent coffee grounds on lettuce growth, photosynthetic pigments and mineral composition. *In*: SECH E SEAGING. **VII Congreso Ibérico de Agroingeniería y Ciencias Hortícolas**. [S.l.: s.n.], 2014. p. 1–5.

GONÇALVES, M. *et al.* Materiais à base de óxido de ferro para oxidação de compostos presentes no efluente da despolpa do café. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 31, p. 1636–1640, 2008.

GREEN, P. J.; MIRA, A. Delayed rejection in reversible jump metropolis–hastings. **Biometrika**, Biometrika Trust, v. 88, n. 4, p. 1035–1053, 2001.

GU, Y. *et al.* Biological systems for treatment and valorization of wastewater generated from hydrothermal liquefaction of biomass and systems thinking: A review. **Bioresourcetechnology**, Elsevier, v. 278, p. 329–345, 2019.

GUELLOUT, Z. *et al.* Study of the dark fermentative hydrogen production using modified adm1 models. **Biochemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 132, p. 9–19, 2018.

GUERRERO, R. **Brock biology of microorganisms**. [*S.l.: s.n.*]: Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000.

HAARIO, H. *et al.* Dram: efficient adaptive mcmc. **Statistics and computing**, Springer, v. 16, n. 4, p. 339–354, 2006.

HAARIO, H.; SAKSMAN, E.; TAMMINEN, J. An adaptive metropolis algorithm. **Bernoulli**, JSTOR, p. 223–242, 2001.

HALL, J. *et al.* **EPA (Environmental Protection Agency) method study 14, Method 604-Phenols. Report for 18 Sep 78-30 Mar 84**. [*S.l.*], 1984.

HANAKI, K.; MATSUO, T.; NAGASE, M. Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. **Biotechnology and bioengineering**, Wiley Online Library, v. 23, n. 7, p. 1591–1610, 1981.

HANSFORD, G. *et al.* The mechanisms and kinetics of biological treatment of metal-containing effluent. **Water Research Commission**, 2004.

HUACCHA, C. K. Y. **Digestão anaeróbia das águas residuárias da produção de café solúvel**. 2022. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2022.

HUDECKOVA, H. *et al.* Biotechnological conversion of spent coffee grounds into lactic acid. **Letters in applied microbiology**, Wiley Online Library, v. 66, n. 4, p. 306–312, 2018.

IBARRA-TAQUEZ, H. N. *et al.* Integrated electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of soluble coffee effluent: Optimization of cod degradation and operation time analysis. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 200, p. 530–538, 2017.

IWA. **International Water Association: Task Group**. 2022. Disponível em: <https://iwa-network.org/task-groups/>. Acesso em: 10 de outubro 2022.

JHA, A. K. *et al.* Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 65, p. 14242–14253, 2011.

KELKAR, S. *et al.* Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 137, p. 170–178, 2015.

KIRBIYIK, C. Modification of biomass-derived activated carbon with magnetic  $\alpha - Fe_2O_3$  nanoparticles for  $CO_2$  and  $CH_4$  adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 687–704, 2019.

KNOLL, G.; WINTER, J. Degradation of phenol via carboxylation to benzoate by a defined, obligate syntrophic consortium of anaerobic bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Springer, v. 30, n. 3, p. 318–324, 1989.

KOTSYURBENKO, O. R. *et al.* Acetoclastic and hydrogenotrophic methane production and methanogenic populations in an acidic west-siberian peat bog. **Environmental microbiology**, Wiley Online Library, v. 6, n. 11, p. 1159–1173, 2004.

KOUAS, M. *et al.* Co-digestion of solid waste: Towards a simple model to predict methane production. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 254, p. 40–49, 2018.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, Elsevier, v. 110, p. 104–119, 2018.

KROEKER, E. *et al.* Anaerobic treatment process stability. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, JSTOR, p. 718–727, 1979.

KUSHKEVYCH, I. *et al.* The diversity of sulfate-reducing bacteria in the seven bioreactors. **Archives of Microbiology**, Springer, v. 200, n. 6, p. 945–950, 2018.

LEVÉN, L.; NYBERG, K.; SCHNÜRER, A. Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste—a review of important microorganisms and impact of temperature. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 95, p. S99–S103, 2012.

LI, Y.; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied energy**, Elsevier, v. 240, p. 120–137, 2019.

LI, Y. *et al.* Reactor performance and energy analysis of solid state anaerobic co-digestion of dairy manure with corn stover and tomato residues. **Waste Management**, Elsevier, v. 73, p. 130–139, 2018.

LI, Y. *et al.* Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 149, p. 406–412, 2013.

LI, Y.-Y. *et al.* Uasb treatment of wastewater containing concentrated benzoate. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 10, p. 748–751, 1995.

LIU, K.; PRICE, G. Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 102, n. 17, p. 7966–7974, 2011.

LUZ, F. C. *et al.* Biomass fast pyrolysis in screw reactors: Prediction of spent coffee grounds bio-oil production through a monodimensional model. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 168, p. 98–106, 2018.

MAO, C. *et al.* Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and sustainable energy reviews**, Elsevier, v. 45, p. 540–555, 2015.

MARCILLA, A. *et al.* A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and sustainable energy reviews**, Elsevier, v. 27, p. 11–19, 2013.

Marko Laine. **MCMC Toolbox for Matlab**. 2018. Disponível em: <https://mjllaine.github.io/mcmcstat/>. Acesso em: 10 de setembro 2022.

MARTINEZ-SAEZ, N. *et al.* Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 216, p. 114–122, 2017.

MATHWORKS. *fmincon*. 2022. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html#d122e85197>. Acesso em: 14 de outubro 2022.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. **Public works**, v. 95, n. 9, p. 107–112, 1964.

MCCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment. **Environmental Science & Technology**, ACS Publications, v. 20, n. 12, p. 1200–1206, 1986.

MESA, M. I. *et al.* Uncertainty quantification in chromatography process identification based on markov chain monte carlo. *In: Mathematical Modeling and Computational Intelligence in Engineering Applications*. [S.l.: s.n.]: Springer, 2016. p. 77–88.

MUEANMAS, C. *et al.* Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 133, p. 1414–1425, 2019.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—a review. **Resources, Conservation and recycling**, Elsevier, v. 66, p. 45–58, 2012.

MUSSATTO, S. I. *et al.* Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 83, p. 173–179, 2011.

MUSSATTO, S. I. *et al.* Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, Springer, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NAVITHA, K.; KOUSAR, H. A comparative study on the potential of aspergillus niger and aspergillus flavus for the treatment of coffee processing effluent. **Int J Environ Ecol Fam Urban Stud**, v. 8, n. 4, p. 17–22, 2018.

NISMAN, B. The stickland reaction. **Bacteriological reviews**, Am Soc Microbiol, v. 18, n. 1, p. 16–42, 1954.

OBRUCA, S. *et al.* Biotechnological conversion of spent coffee grounds into polyhydroxyalkanoates and carotenoids. **New biotechnology**, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 569–574, 2015.

OBRUCA, S. *et al.* Utilization of oil extracted from spent coffee grounds for sustainable production of polyhydroxyalkanoates. **Applied microbiology and biotechnology**, Springer, v. 98, n. 13, p. 5883–5890, 2014.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the total environment**, Elsevier, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.



PADMAPRIYA, R. *et al.* Treatment of coffee effluent by moringa oleifera seed. **Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci**, v. 4, n. 1, p. 288–295, 2015.

PANCHANGAM, S. C.; JANAKIRAMAN, K. Decolorization of aqueous coffee and tea infusions by chemical coagulation. **Desalination and Water Treatment**, Taylor & Francis, v. 53, n. 1, p. 119–125, 2015.

PANG, L. *et al.* Degradation of organophosphate esters in sewage sludge: Effects of aerobic/anaerobic treatments and bacterial community compositions. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 255, p. 16–21, 2018.

PARK, C.-W. Chemical engineering: Vol. 1. fluid flow, heat transfer and mass transfer by jim coulson and jim richardson, with jr backhurst and jh harker. **Chemical Engineering Education**, v. 27, n. 3, p. 182–183, 1993.

PHAM, M. *et al.* Chemical and biological characterization of wastewater generated from hydrothermal liquefaction of spirulina. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 2131–2138, 2013.

PIRES, J. F. *et al.* Protocol to select efficient microorganisms to treat coffee wastewater. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 278, p. 111541, 2021.

QIAN, S. S.; STOW, C. A.; BORSUK, M. E. On monte carlo methods for bayesian inference. **Ecological modelling**, Elsevier, v. 159, n. 2-3, p. 269–277, 2003.

RAMÍREZ, E. E. P. *et al.* **Removal of phenolic compounds from water by adsorption and photocatalysis**. [*S.l.: s.n.*]: Intech Open. doi. org/10.5772/66895, 2017.

RATTAN, S. *et al.* A comprehensive review on utilization of wastewater from coffee processing. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 22, n. 9, p. 6461–6472, 2015.

RIBEIRO, H. M. *et al.* Converting spent coffee grounds into bioactive extracts with potential skin antiaging and lightening effects. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 6289–6295, 2018.

RICE, E. W. *et al.* **Standard methods for the examination of water and wastewater**. [*S.l.: s.n.*]: American public health association Washington, DC, 2012. v. 10.

RODRIGUES, N. P.; BRAGAGNOLO, N. Identification and quantification of bioactive compounds in coffee brews by hplc–dad–msn. **Journal of Food Composition and Analysis**, Elsevier, v. 32, n. 2, p. 105–115, 2013.

ROSÉN, C.; JEPPSSON, U. Aspects on adm1 implementation within the bsm2 framework. **Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Lund, Sweden**, p. 1–35, 2006.

SANTANA, C. M. *et al.* Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: new approaches. **Molecules**, Molecular Diversity Preservation International, v. 14, n. 1, p. 298–320, 2009.

SARNO, M.; IULIANO, M. Active biocatalyst for biodiesel production from spent coffee ground. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 266, p. 431–438, 2018.

SAXENA, D. A case study on effluent treatment plant of an instant coffee production unit. **Water Today**, v. 2016, p. 84–89, 2016.

SCHIE, P. M. V.; YOUNG, L. Isolation and characterization of phenol-degrading denitrifying bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, Am Soc Microbiol, v. 64, n. 7, p. 2432–2438, 1998.

SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied water science**, Springer, v. 7, n. 3, p. 1043–1067, 2017.

SIMÕES, J. *et al.* Extractability and structure of spent coffee ground polysaccharides by roasting pre-treatments. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 97, n. 1, p. 81–89, 2013.

SOARES, B. *et al.* Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 90, n. 8, p. 1480–1488, 2015.

STELMASZEWSKI, A. Application of fluorescence in studies of marine petroleum pollutants. **Akademia Morska w Gdyni**, pp (74-83), 2012.

SUN, H. *et al.* Modification and extension of anaerobic digestion model no. 1 (adm1) for syngas biomethanation simulation: From lab-scale to pilot-scale. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 403, p. 126177, 2021.

TIAN, C. *et al.* Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 38, p. 933–950, 2014.

TOMIZAWA, M. *et al.* Zero-valent iron treatment of dark brown colored coffee effluent: Contributions of a core-shell structure to pollutant removals. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 183, p. 478–487, 2016.

TOMMASO, G. *et al.* Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 178, p. 139–146, 2015.

TORRES, J. A. Oxidação enzimática de compostos fenólicos em água residuária do processamento do café. Universidade Federal de Lavras, 2014.

VAILLANCOURT, F. H.; BOLIN, J. T.; ELTIS, L. D. The ins and outs of ring-cleaving dioxygenases. **Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology**, Taylor & Francis, v. 41, n. 4, p. 241–267, 2006.

VÍTĚZOVÁ, M. *et al.* Methanogenic microorganisms in industrial wastewater anaerobic treatment. **Processes**, MDPI, v. 8, n. 12, p. 1546, 2020.

WAN, J. *et al.* Thermophilic alkaline fermentation followed by mesophilic anaerobic digestion for efficient hydrogen and methane production from waste-activated sludge: dynamics of bacterial pathogens as revealed by the combination of metagenomic and quantitative pcr analyses. **Applied and environmental microbiology**, Am Soc Microbiol, v. 84, n. 6, p. e02632–17, 2018.

WANG, F. *et al.* Hydrothermal liquefaction of litsea cubeba seed to produce bio-oils. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 149, p. 509–515, 2013.

- 
- WANG, L. K. *et al.* **Handbook of industrial and hazardous wastes treatment.** [*S.l.: s.n.*]: CRC Press, 2004.
- WISNIEWSKI, C. M.; SLATER, C. S.; SAVELSKI, M. J. Dynamic vibratory membrane processing for use in water recovery from soluble coffee product manufacturing wastewater. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Springer, v. 20, n. 8, p. 1791–1803, 2018.
- WOLDESENBET, A. G.; WOLDEYES, B.; CHANDRAVANSI, B. S. Characteristics of wet coffee processing waste and its environmental impact in ethiopia. **International Journal of Research in Engineering and Science**, v. 2, n. 4, p. 1–5, 2014.
- XIN, X.; HE, J.; QIU, W. Volatile fatty acid augmentation and microbial community responses in anaerobic co-fermentation process of waste-activated sludge mixed with corn stalk and livestock manure. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 25, n. 5, p. 4846–4857, 2018.
- YANG, L. *et al.* Co-liquefaction of spent coffee grounds and lignocellulosic feedstocks. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 237, p. 108–121, 2017.
- YANG, L. *et al.* Production of crude bio-oil via direct liquefaction of spent k-cups. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 95, p. 354–363, 2016.
- YANG, L. *et al.* Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 86, p. 191–198, 2016.
- ZABANIOTOU, A.; KAMATEROU, P. Food waste valorization advocating circular bioeconomy-a critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds biorefinery. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 211, p. 1553–1566, 2019.
- ZHANG, L.; SUN, X. Using cow dung and spent coffee grounds to enhance the two-stage co-composting of green waste. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 245, p. 152–161, 2017.
- ZHENG, M. *et al.* Anaerobic digestion of wastewater generated from the hydrothermal liquefaction of spirulina: Toxicity assessment and minimization. **Energy conversion and management**, Elsevier, v. 141, p. 420–428, 2017.
- ZOU, Y. *et al.* Enhancing methane production from u. lactuca using combined anaerobically digested sludge (ads) and rumen fluid pre-treatment and the effect on the solubilization of microbial community structures. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 254, p. 83–90, 2018.



## APÊNDICES



## APÊNDICE A – CÓDIGOS MATEMÁTICOS USADOS NO SOFTWARE DE MATLAB

### A.1 Modelo ADM1 modificado para Digestão Anaeróbia de efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café operados em bateladas sequenciais

#### A.1.1 Estruturação matemática das rotas metabólicas para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e, consumo e degradação de ácidos

```
function ADM1_dt = ADM1_Marie_ODE(t,y,k)
```

```

%=====
%Initial conditions
%=====

S_su      = y(1);
S_va      = y(2);
S_bu      = y(3);
S_pro     = y(4);
S_ac      = y(5);
S_h2      = y(6);
S_ch4     = y(7);
S_IC      = y(8);
S_IN      = y(9);
S_cat     = y(10);
S_an      = y(11);
S_vam     = y(12);
S_bum     = y(13);
S_prom    = y(14);
S_acm     = y(15);
S_hco3m   = y(16);
S_nh3     = y(17);
S_gas_h2  = y(18);
S_gas_ch4 = y(19);
S_gas_co2 = y(20);
S_lac     = y(21);
X_lac_f   = y(22);
X_lac_o   = y(23);
S_ca      = y(24);
X_su      = y(25);

```

```

X_c4      = y(26);
X_pro     = y(27);
X_ac      = y(28);
X_h2      = y(29);
%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substanes)
%=====
S_ph      = y(30);
S_bnz     = y(31);
S_COD     = y(32);
S_bnzm    = y(33);
X_ph      = y(34);
X_bnz     = y(35);
%=====
%Stoichiometric parameter values
%=====
N_xc      = 0.0376/14; %kmole N (kg COD)-1
N_bac     = 0.08/14;  %kmole N (kg COD)-1
C_xc      = 0.02786;  %kmole C (kg COD)-1
C_bac     = 0.0313;   %kmole C (kg COD)-1
C_su      = 0.0313;   %kmole C (kg COD)-1
f_va_su   = 0.00;%
Y_su      = 0.1; %
%.....
C_bu      = 0.025;    %kmole C (kg COD)-1
f_h2_bu   = 0.2;
f_ac_bu   = 0.8;
Y_c4      = 0.06;
%.....
C_pro     = 0.0268; %kmole C (kg COD)-1
f_ac_pro  = 0.57;
f_h2_pro  = 0.43;
Y_pro     = 0.04; %
%.....
C_ac      = 0.0313;  %kmole C (kg COD)-1
Y_ac      = 0.05;
%.....
C_h2      = 0; %
Y_h2      = 0.06;

```



```

%.....
C_va      = 0.024;  %kmole C (kg COD)^-1
f_pro_va  = 0.54;
f_ac_va   = 0.31;
f_h2_va   = 0.15;
%.....
C_lac     = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
f_pro_lacf = 0.785;
f_ac_lacf  = 0.215;
f_ac_laco  = 2/3;
f_h2_laco  = 1/3;
Y_lac_f    = 0.055; %
Y_lac_o    = 0.055; %
%.....
C_ch4     = 0.0156; %kmole C (kg COD)^-1

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
C_ph      = 0.0267; %kmole C (kg COD)^-1
C_bnz     = 0.0291; %kmole C (kg COD)^-1
f_h2_ph   = 0.0714; %
f_bnz_ph  = 1.0714; %
f_ac_bnz  = 0.8000; %
f_h2_bnz  = 0.2000; %
Y_ph      = 0.0167; %
Y_bnz     = 0.0185; %

%=====
%Physicochemical parameter values
%=====
R = 0.083145;  %bar M^-1 K^-1
T_base = 298.15; %K
T_op = 310.15; %K
%.....
K_w      = 1e-14*exp(55900/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
K_a_va   = 10^-4.86; %M
K_a_bu   = 10^-4.82; %M
K_a_pro  = 10^-4.88; %M

```

---

```

K_a_ac = 10^-4.76; %M
K_a_co2 = 10^-6.35*exp(7646/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
K_a_IN = 10^-9.25*exp(51965/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
%.....

k_A_B_va = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_bu = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_pro = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_ac = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_co2 = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_IN = 1e10; %M^-1 d^-1
%.....

K_a_bnz = 10^-4.20; %
k_A_B_bnz = 1e10; %
%.....

%P_atm = 1.013; %bar
%p_gas_h2o = 0.0313*exp(5290*(1/T_base - 1/T_op)); %bar
%k_p = 5e4; %m^3 d^-1 bar^-1
%.....

k_L_a = 200; %d^-1
%.....

K_H_co2 = 0.035*exp(-19410/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1
K_H_ch4 = 0.0014*exp(-14240/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1
K_H_h2 = 7.8e-4*exp(-4180/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1

%=====
% Parâmetros físicos
%=====

V_liq = 0.000580; %m^3
V_gas = 0.000547; %m^3

%=====
%Biochemical parameter values Comment
%=====

K_S_IN = 1e-4; %M
%.....

k_m_su = 25.49; %d^-1
K_S_su = 6.12; %kg COD m^-3
k_dec_X_su = 0.020; %d^-1

```

```

%.....
pH_UL_aa = 5.5; %
pH_LL_aa = 4; %
%.....
k_m_c4      = 20;      %d^-1
K_S_c4      = 0.2;    %kg COD m^-3
K_I_h2_c4   = 1e-5;   %kg COD m^-3
k_dec_X_c4  = 0.02;   %d^-1
%.....
k_m_pro     = 13;     %d^-1
K_S_pro     = 0.1;    %kg COD m^-3
K_I_h2_pro  = 3.5e-6; %kg COD m^-3
k_dec_X_pro = 0.02;   %d^-1
%.....
k_m_ac      = 8;      %d^-1
K_S_ac      = 0.15;   %kg COD m^-3
K_I_nh3     = 0.0018; %M
pH_UL_ac    = 7; %
pH_LL_ac    = 6; %
k_dec_X_ac  = 0.02;   %d^-1
%.....
k_m_h2      = 35;     %d^-1
K_S_h2      = 7e-6;   %kg COD m^-3
pH_UL_h2    = 6; %
pH_LL_h2    = 5; %
k_dec_X_h2  = 0.02;   %d^-1
%.....
k_m_lac_f   = 16;     %d^-1
K_S_lac_f   = 3.5169; %kg COD m^-3
k_m_lac_o   = 16;     %d^-1
K_S_lac_o   = 0.6432; %kg COD m^-3
K_I_h2_lac_o = 1.4e-4; %kg COD m^-3
k_dec_X_lac_f = 0.02; %d^-1
k_dec_X_lac_o = 0.02; %d^-1
%.....
K_S_p_caco3 = exp(-0.01183*T_op-8.03)/0.665^2; %kg CaCO3 m^-3
K_r_caco3   = 1477.44; %d^-1 (specific rate precipitation)

%=====

```

---

*%Extra input to ADM1 model (added more substartes)*

*%=====*  
*k\_dec\_X\_ph = 0.02; %d^-1*  
*k\_dec\_X\_bnz = 0.02; %d^-1*

*%=====*  
*%Free parameters*  
*%=====*

*f\_pro\_su = k(8);*  
*f\_ac\_su = k(9);*  
*f\_h2\_su = k(10);*  
*f\_bu\_su = k(16);*  
*k\_m\_ph = k(11); %d^-1*  
*k\_m\_bzn = k(12); %d^-1*  
*K\_S\_ph = k(13); %kg COD m^-3*  
*K\_S\_bnz = k(14); %kg COD m^-3*  
*K\_I\_ph = k(15); %kg COD m^-3*

*%=====*  
*%Steady-state input values*  
*%=====*

*S\_su\_in = 2.2458; %kg COD m^-3*  
*S\_va\_in = 0.02705; %kg COD m^-3*  
*S\_bu\_in = 0.04434; %kg COD m^-3*  
*S\_pro\_in = 0.05919; %kg COD m^-3*  
*S\_ac\_in = 0.28103; %kg COD m^-3*  
*S\_h2\_in = 1.0e-8; %kg COD m^-3*  
*S\_ch4\_in = 1.0e-5; %kg COD m^-3*  
*S\_IC\_in = 0.0; %kmole C m^-3*  
*S\_IN\_in = 0.0; %kmole N m^-3*  
*S\_lac\_in = 0; %kg COD m^-3*  
*X\_lac\_f\_in = 0; %kg COD m^-3*  
*X\_lac\_o\_in = 0; %kg COD m^-3*  
*S\_ca\_in = 0; %kg CaCO3 m^-3*  
*%.....*  
*X\_su\_in = 0.0; %kg COD m^-3 17*  
*X\_c4\_in = 0.01; %kg COD m^-3 20*  
*X\_pro\_in = 0.01; %kg COD m^-3 21*  
*X\_ac\_in = 0.01; %kg COD m^-3 22*

```

X_h2_in = 0.01;      %kg COD m-3 23
S_cat_in = 0.04;    %kmole m-3 25
S_an_in = 0.02;    %kmole m-3 26
%.....
q_in = 0; %m3 d-1
%.....

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substanes)
%=====

X_ph_in = 0; %
X_bnz_in = 0; %
S_ph_in = 0; %
S_bnz_in = 0; %
S_COD_in = 2.4800;%

%=====
%calculation of gas preassure
%=====

P_gas_h2 = S_gas_h2*R*T_op/16;
P_gas_ch4 = S_gas_ch4*R*T_op/64;
P_gas_co2 = S_gas_co2*R*T_op;
%P_gas    = P_gas_h2+P_gas_ch4+P_gas_co2+p_gas_h2o
%q_gas    = k_p*(P_gas-P_atm)*P_gas/P_atm;
q_gas = 0;

%=====
%calculation of potential Sh
%=====

S_nh4 = S_IN-S_nh3;
S_co2 = S_IC-S_hco3m;
%-----
Theta = S_cat + S_nh4 - S_hco3m -(S_acm/64)-(S_prom/112) - (S_bum/160)-...
      (S_vam/208) - S_an + S_ca - (S_bnzm/240); % %added S_bnzm
%-----
Sh = -Theta/2 + sqrt(Theta2 + 4*K_w)/2;
if(Sh <= 0)

```

```
Sh = 1e-12;
end
%-----
pH = -log10(Sh);
%-----

```

```
I_20      = I_IN_lim;
I_21      = I_h2_lac_o*I_IN_lim;
```

```
%=====
%Biochemical process rates
%=====
```

```
rho_5 = k_m_su * S_su/(K_S_su+S_su)*((1-(S_su/8.91))^0.86)* X_su*I_5;
rho_8 = k_m_c4 * (S_va/(K_S_c4+S_va)) * X_c4 * (S_va/(S_bu+S_va+1e-6))*I_8;
rho_9 = k_m_c4 * (S_bu/(K_S_c4+S_bu)) * X_c4 * (S_bu/(S_va+S_bu+1e-6))*I_9;
rho_10 = k_m_pro * (S_pro/(K_S_pro+S_pro)) * X_pro *I_10;
rho_11 = k_m_ac * (S_ac/(K_S_ac+S_ac)) * X_ac *I_11;
rho_12 = k_m_h2 * (S_h2/(K_S_h2+S_h2)) * X_h2 *I_12;
rho_13 = k_dec_X_su * X_su;
rho_16 = k_dec_X_c4 * X_c4;
rho_17 = k_dec_X_pro * X_pro;
rho_18 = k_dec_X_ac * X_ac;
rho_19 = k_dec_X_h2 * X_h2;
rho_20 = k_m_lac_f * (S_lac/(K_S_lac_f+S_lac)) * X_lac_f*I_20;
rho_21 = k_m_lac_o * (S_lac/(K_S_lac_o+S_lac)) * X_lac_o*I_21;
rho_22 = k_dec_X_lac_f * X_lac_f;
rho_23 = k_dec_X_lac_o * X_lac_o;
```

```
%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
```

```
rho_24 = k_m_ph * (S_ph/(K_S_ph+S_ph+(S_ph^2)/K_I_ph))*X_ph;
rho_25 = k_m_bzn * (S_bzn/(K_S_bzn+S_bzn))*X_bzn*I_12;
rho_26 = k_dec_X_ph * X_ph;
rho_27 = k_dec_X_bzn * X_bzn;
```

```
%=====
%Acid-base rates
%=====
```

```
rho_A_4 = k_A_B_va*(S_vam*(K_a_va+Sh)-K_a_va*S_va);
rho_A_5 = k_A_B_bu*(S_bum*(K_a_bu+Sh)-K_a_bu*S_bu);
rho_A_6 = k_A_B_pro*(S_prom*(K_a_pro+Sh)-K_a_pro*S_pro);
rho_A_7 = k_A_B_ac*(S_acm*(K_a_ac+Sh)-K_a_ac*S_ac);
rho_A_10 = k_A_B_co2*(S_hco3m*(K_a_co2+Sh)-K_a_co2*S_IC);
rho_A_11 = k_A_B_IN*(S_nh3*(K_a_IN+Sh)-K_a_IN*S_IN);
```

```

%.....
rho_A_13 = k_A_B_bnz*(S_bnzm*(K_a_bnz+Sh)-K_a_bnz*S_bnz); %

%=====
%Gas transfer rates
%=====
rho_T_8 = k_L_a*(S_h2-16*K_H_h2*P_gas_h2);
rho_T_9 = k_L_a*(S_ch4-64*K_H_ch4*P_gas_ch4);
rho_T_10 = k_L_a*(S_co2-K_H_co2*P_gas_co2);

%=====
%Precipitation rates (this is not included in standard ADM1)
%=====
%to avoid complex numbers prevent it from beeing negative
if(S_ca < 1e-6 || S_hco3m < 1e-6)
rho_P_24 = 0;
else
rho_P_24 = K_r_caco3*((S_ca^.5 * S_hco3m^.5 - K_S_p_caco3)^2);
end
%=====
%Processes (carbon)
%=====
s_5 = -C_su + (1-Y_su)*(f_ac_su*C_ac + f_pro_su*C_pro + f_bu_su*C_bu)...
      + Y_su*C_bac;
s_8 = -C_va + (1-Y_c4)*(f_pro_va *C_pro + f_ac_va*C_ac+ f_h2_va*C_h2) ...
      + Y_c4*C_bac;
s_9 = -C_bu + (1-Y_c4)*(f_ac_bu*C_ac +f_h2_bu*C_h2)+ Y_c4*C_bac;
s_10 = -C_pro + (1-Y_pro)*(f_ac_pro*C_ac+f_h2_pro*C_h2) + Y_pro*C_bac;
s_11 = -C_ac + (1-Y_ac)*C_ch4 + Y_ac*C_bac;
s_12 = (1-Y_h2)*C_ch4 + Y_h2*C_bac;
s_13 = -C_bac + C_xc;
s_20 = -C_lac + (1-Y_lac_f)*(f_pro_lacf*C_pro + f_ac_lacf*C_ac) ...
      + Y_lac_f*C_bac;
s_21 = -C_lac + (1-Y_lac_o)*(f_ac_laco*C_ac+ f_h2_laco*C_h2) ...
      + Y_lac_o*C_bac;

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
s_24 = -C_ph +(f_bnz_ph*(1-Y_ph)*C_bnz)+Y_ph*C_bac;

```



$$s_{25} = -C_{bnz} + (f_{ac\_bnz}*(1-Y_{bnz})*C_{ac})+(Y_{bnz}*C_{bac});$$

```

=====
%Differential equations
=====

```

$$d_{S\_su\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{su\_in}-S_{su}) - \rho_{5}; \quad \% \quad (1)$$

$$d_{S\_va\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{va\_in} - S_{va})+ (1-Y_{su})*f_{va\_su}*\rho_{5}-\rho_{8}; \% (2)$$

$$d_{S\_bu\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{bu\_in}-S_{bu}) + (1-Y_{su})*f_{bu\_su}*\rho_{5}-\rho_{9}; \% (3)$$

$$d_{S\_pro\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{pro\_in}-S_{pro}) + (1-Y_{su})*f_{pro\_su}*\rho_{5}+... \% (4) \\ (1-Y_{c4})*0.54*\rho_{8} + (1-Y_{lac\_f})*0.785*\rho_{20} - \rho_{10}; \quad \%$$

$$d_{S\_ac\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{ac\_in}-S_{ac}) + (1-Y_{su})* f_{ac\_su}*\rho_{5} + ... \\ (1-Y_{c4})*f_{ac\_va}*\rho_{8} + (1-Y_{c4})*f_{ac\_bu}*\rho_{9} + ... \quad \% (5) \\ (1-Y_{pro})*f_{ac\_pro}*\rho_{10} - \rho_{11} + (1-Y_{lac\_f})*f_{ac\_lacf}*\rho_{20} + ... \\ (1-Y_{lac\_o})*f_{ac\_laco}*\rho_{21} + (1-Y_{bnz})*f_{ac\_bnz}* \rho_{25};$$

$$d_{S\_h2\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{h2\_in}-S_{h2}) + (1-Y_{su})* f_{h2\_su}*\rho_{5} + ... \\ (1-Y_{c4})*f_{h2\_va}*\rho_{8} + (1-Y_{c4})*f_{h2\_bu}*\rho_{9} + ... \quad \% (6) \\ (1-Y_{pro})*f_{h2\_pro}*\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T\_8} + (1-Y_{lac\_o})... \\ *f_{h2\_laco}*\rho_{21}-(1-Y_{ph})*f_{h2\_ph}*\rho_{24} + (1-Y_{bnz})*f_{h2\_bnz}*\rho_{25};$$

$$d_{S\_ch4\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{ch4\_in} - S_{ch4}) + (1-Y_{ac})*\rho_{11} + ... \% (7) \\ (1-Y_{h2})*\rho_{12} - \rho_{T\_9}; \quad \%$$

$$d_{S\_IC\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{IC\_in} - S_{IC}) - (s_{5}*\rho_{5} + s_{8}*\rho_{8} + ... \\ s_{9}*\rho_{9} + s_{10}*\rho_{10} + s_{11}*\rho_{11} + s_{12}*\rho_{12} + s_{20}*\rho_{20} ... \\ + s_{21}*\rho_{21} + s_{24}*\rho_{24} + s_{25}*\rho_{25} + s_{13}*(\rho_{13}+\rho_{16} + ... \\ \rho_{17}+\rho_{18}+\rho_{19} + \rho_{22} +\rho_{23}+\rho_{26} +\rho_{27})) - \rho_{T\_10}; \% (8)$$

$$d_{S\_IN\_dt} = q_{in}/V_{liq}*(S_{IN\_in}-S_{IN})-Y_{su}*N_{bac}*\rho_{5}-Y_{c4}*N_{bac}*\rho_{8} ... \\ - Y_{c4}*N_{bac}*\rho_{9} - Y_{pro}*N_{bac}*\rho_{10} - Y_{ac}*N_{bac}*\rho_{11} - ... \\ Y_{h2}*N_{bac}*\rho_{12} - Y_{lac\_f}*N_{bac}*\rho_{20} - Y_{lac\_o}*N_{bac}*\rho_{21} -... \\ - Y_{ph}*N_{bac}*\rho_{24} - Y_{bnz}*N_{bac}*\rho_{25} + (N_{bac}-N_{xc})* ... \% (9) \\ (\rho_{13}+\rho_{16}+\rho_{17}+\rho_{18}+\rho_{19}+ \rho_{22}+\rho_{23}+\rho_{26}+\rho_{27}); \quad \%$$

$$d\_S\_cat\_dt = q\_in/V\_liq*(S\_cat\_in-S\_cat); \% (10)$$

$$d\_S\_an\_dt = q\_in/V\_liq*(S\_an\_in-S\_an); \% (11)$$

$$d\_S\_vam\_dt = -rho\_A\_4; \% (12)$$

$$d\_S\_bum\_dt = -rho\_A\_5; \% (13)$$

$$d\_S\_prom\_dt = -rho\_A\_6; \% (14)$$

$$d\_S\_acm\_dt = -rho\_A\_7; \% (15)$$

$$d\_S\_hco3m\_dt = -rho\_A\_10; \% (16)$$

$$d\_S\_nh3\_dt = -rho\_A\_11; \% (17)$$

$$d\_S\_gas\_h2\_dt = -S\_gas\_h2*q\_gas/V\_gas + rho\_T\_8*V\_liq/V\_gas; \% (18)$$

$$d\_S\_gas\_ch4\_dt = -S\_gas\_ch4*q\_gas/V\_gas + rho\_T\_9*V\_liq/V\_gas; \% (19)$$

$$d\_S\_gas\_co2\_dt = -S\_gas\_co2*q\_gas/V\_gas + rho\_T\_10*V\_liq/V\_gas; \% (20)$$

$$d\_S\_lac\_dt = q\_in/V\_liq*(S\_lac\_in-S\_lac) - rho\_20 - rho\_21; \% (21)$$

$$d\_X\_lac\_f\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_lac\_f\_in-X\_lac\_f) + Y\_lac\_f*rho\_20 - \dots \\ rho\_22; \% (22)$$

$$d\_X\_lac\_o\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_lac\_o\_in-X\_lac\_o) + Y\_lac\_o*rho\_21 - \dots \\ rho\_23; \% (23)$$

$$d\_S\_ca\_dt = q\_in/V\_liq*(S\_ca\_in-S\_ca) - rho\_P\_24; \% (24)$$

$$d\_X\_su\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_su\_in-X\_su) + Y\_su*rho\_5 - rho\_13; \% (25)$$

$$d\_X\_c4\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_c4\_in-X\_c4) + Y\_c4*rho\_8 + Y\_c4*rho\_9 - rho\_16; \% (26)$$

$$d\_X\_pro\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_pro\_in-X\_pro) + Y\_pro*rho\_10 - rho\_17; \% (27)$$

$$d\_X\_ac\_dt = q\_in/V\_liq*(X\_ac\_in-X\_ac) + Y\_ac*rho\_11 - rho\_18; \% (28)$$

```

d_X_h2_dt = q_in/V_liq*(X_h2_in-X_h2) + Y_h2*rho_12 - rho_19; % (29)

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
d_S_ph_dt = q_in/V_liq*(S_ph_in-S_ph) - rho_24; % added phenol (30)

d_S_bnz_dt = q_in/V_liq*(S_bnz_in-S_bnz) + f_bnz_ph*(1-Y_ph)*rho_24 ...
            - rho_25; % (31)

d_S_COD_dt = q_in/V_liq*(S_COD_in-S_COD) + d_S_su_dt + ...
            d_S_va_dt + d_S_bu_dt + d_S_pro_dt + d_S_ac_dt + d_S_h2_dt + ... % (32)
            d_S_ch4_dt + d_S_ph_dt + d_S_bnz_dt + d_S_lac_dt ; % (added phenol)

d_S_bnzm_dt = -rho_A_13; % (33) (added S_phm)

d_X_ph_dt = q_in/V_liq*(X_ph_in-X_ph)+Y_ph*rho_24 - rho_26; % (34)

d_X_bnz_dt = q_in/V_liq*(X_bnz_in-X_bnz)+Y_bnz*rho_25 - rho_27; % (35)

ADM1_dt = [d_S_su_dt; d_S_va_dt; d_S_bu_dt; d_S_pro_dt; d_S_ac_dt; ...
           d_S_h2_dt; d_S_ch4_dt; d_S_IC_dt; d_S_IN_dt; d_S_cat_dt; d_S_an_dt; ...
           d_S_vam_dt; d_S_bum_dt; d_S_prom_dt; d_S_acm_dt; d_S_hco3m_dt; ...
           d_S_nh3_dt; d_S_gas_h2_dt; d_S_gas_ch4_dt; d_S_gas_co2_dt; ...
           d_S_lac_dt; d_X_lac_f_dt; d_X_lac_o_dt; d_S_ca_dt; d_X_su_dt; ...
           d_X_c4_dt; d_X_pro_dt; d_X_ac_dt; d_X_h2_dt; d_S_ph_dt; ...
           d_S_bnz_dt; d_S_COD_dt; d_S_bnzm_dt; d_X_ph_dt; d_X_bnz_dt];

end

```

A.1.2 Método de Minimização Box-Draper para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e para o consumo e degradação de ácidos

```

function ss = ADM1_Marie_ss(k,data,ss)

data.ydata = [

%Time(D) [S_DQO] [S_ac] [S_pro] [S_gas_ch4] [S_ph] [S_bu]
0          2.480   0.281   0.059   0.000           0.349   0.04434

```

```

1      1.560    0.352    0.541    0.248          0.349    0.10305
2      1.049    0.368    0.666    0.493          0.319    0.11040
3      0.855    0.287    0.519    0.792          0.277    0.07643
4      0.750    0.151    0.551    1.095          0.283    0.06329
5      0.670    0.073    0.310    1.379          0.228    0.04591
6      0.253    0.115    0.243    1.596          0.160    0.05946
7      0.065    0.041    0.116    1.771          0.047    0.03210
8      0.078    0.023    0.057    1.902          0.118    0.03065
9      0.010    0.025    0.041    1.997          0.056    0.03121
15     0.000    0.023    0.098    2.205          0.000    0.01581
      ];
```

```

%%
% Initial concentrations are saved in |data| to be used in
% sum of
% squares function.
%vetor inicial
S_su = 1.746; S_va = 0; S_bu = 0.0443; S_pro = 0.05919; S_ac
    = 0.2810; ...%
S_h2 = 0.000001; S_ch4 = 0.000001; S_IC = 0.15267; S_IN =
    0.13023; ...
S_cat = 0.04; S_an = 0.02; S_vam = 0.00; S_bum = 0.00; S_prom
    = 0.00; ...%
S_acm = 0.00; S_hco3m = 0.01500; S_nh3 = 0.00409; S_h2_gas =
    1.023e-5; ...%
S_ch4_gas = 1.62125e-5; S_co2 = 0.01411e-5; S_lac = 0;
    X_lac_f = 0; ... %
X_lac_o = 0; S_ca = 0; X_su0 = k(1); X_c40 = k(2); X_pro0 = k
    (3); ... %
X_ac0 = k(4); X_h20 = k(5); S_ph0 = 0.349; S_bnz0 = 0; S_COD
    = 2.4800; ...%
S_bnzm = 0.001; X_ph0 = k(6); X_bnz0 = k(7);

data.y0 = [S_su; S_va; S_bu; S_pro; S_ac; S_h2; S_ch4; S_IC;
    S_IN; ...%
S_cat; S_an; S_vam; S_bum; S_prom; S_acm; S_hco3m; S_nh3;
    S_h2_gas; ...%
S_ch4_gas; S_co2; S_lac; X_lac_f; X_lac_o; S_ca; X_su0; X_c40
    ; X_pro0; ...%
```

```
X_ac0; X_h20; S_ph0; S_bnz0; S_COD; S_bnzm; X_ph0; X_bnz0];  
%%  
time = data.ydata(:,1);  
S_COD_obs = data.ydata(:,2);  
S_pro_obs = data.ydata(:,4);  
S_ac_obs = data.ydata(:,3);  
S_gas_ch4_obs = data.ydata(:,5);  
S_ph_obs = data.ydata(:,6);  
S_bu_obs = data.ydata(:,7);  
  
y0 = data.y0;  
  
options = odeset('RelTol', 1e-10, 'AbsTol', 1e-10);  
[t,y] = ode15s(@(t,y,k) ADM1_Marie_ODE(t,y,k),time,y0,options  
    ,real(k));  
  
%check_test  
for c = 1:11  
    if (y(c,27)<0)  
        y(c,27)=0;  
    end  
end  
  
S_COD_model = y(:,32);  
S_pro_model = y(:,4);  
S_ac_model = y(:,5);  
S_gas_ch4_model = y(:,19);  
S_ph_model = (y(:,30)+ y(:,31));  
S_bu_model = y(:,3);  
  
A = sum((S_COD_obs-S_COD_model).^2);  
a = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_gas_ch4_obs -  
    S_gas_ch4_model));  
b = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_ac_obs-S_ac_model));  
c = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_pro_obs-S_pro_model));  
d = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));  
aa = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));
```

```
B = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).^2);
e = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_ac_obs-
S_ac_model));
f = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_pro_obs-
S_pro_model));
g = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_ph_obs-
S_ph_model));
bb = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_bu_obs-
S_bu_model));

C = sum((S_ac_obs-S_ac_model).^2);
l = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_pro_obs-S_pro_model));
o = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
cc = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

D = sum((S_pro_obs-S_pro_model).^2);
q = sum((S_pro_obs-S_pro_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
dd = sum((S_pro_obs-S_pro_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

E = sum((S_ph_obs-S_ph_model).^2);
ee = sum((S_ph_obs-S_ph_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

F = sum((S_bu_obs-S_bu_model).^2);

Z = [A a b c d aa; a B e f g bb; b e C l o cc; c f l D q dd;
     d g o q E ...
     ee; aa bb cc dd ee F];

ss = det(Z)
```

A.1.3 Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos

```
clear model data parama options
clc
```

```
data.ydata = [
```

---

<i>%Time(D)</i>	<i>[S_DQ0]</i>	<i>[S_ac]</i>	<i>[S_pro]</i>	<i>[S_gas_ch4]</i>	<i>[S_ph]</i>	<i>[S_bu]</i>
0	2.480	0.281	0.059	0.000	0.349	0.04434
1	1.560	0.052	0.541	0.248	0.349	0.10305
2	1.049	0.368	0.666	0.493	0.319	0.11040
3	0.855	0.287	0.519	0.792	0.277	0.07643
4	0.750	0.151	0.551	1.095	0.283	0.06329
5	0.670	0.073	0.010	1.379	0.228	0.04591
6	0.253	0.115	0.243	1.596	0.160	0.05946
7	0.065	0.041	0.116	1.771	0.047	0.03210
8	0.078	0.023	0.057	1.902	0.118	0.03065
9	0.010	0.025	0.041	1.997	0.056	0.03121
15	0.000	0.023	0.098	2.205	0.000	0.01581

];

%%

*% Initial concentrations are saved in /data/ to be used in sum of  
% squares function.*

*%vetor inicial*

S\_su = 1.746; S\_va = 0; S\_bu = 0.0443; S\_pro = 0.05919; S\_ac = 0.2810; ...%  
S\_h2 = 0.000001; S\_ch4 = 0.000001; S\_IC = 0; S\_IN = 0; ...  
S\_cat = 0.04; S\_an = 0.02; S\_vam = 0.00; S\_bum = 0.00; S\_prom = 0.00; ...%  
S\_acm = 0.00; S\_hco3m = 0.01500; S\_nh3 = 0.00409; S\_h2\_gas = 1.023e-5; ...%  
S\_ch4\_gas = 1.62125e-5; S\_co2 = 0.01411e-5; S\_lac = 0; X\_lac\_f = 0; ... %  
X\_lac\_o = 0; S\_ca = 0; X\_su0 = 10; X\_c40 = 0.01; X\_pro0 = 0.8; ...%  
X\_ac0 = 0.38; X\_h20 = 0.1; S\_ph0 = 0.349; S\_bnz0 = 0; S\_COD = 2.4800; ... %  
S\_bnzm = 0.001; X\_ph0 = 0.8; X\_bnz0 = 0.1;

data.y0 = [S\_su; S\_va; S\_bu; S\_pro; S\_ac; S\_h2; S\_ch4; S\_IC; S\_IN; ...%  
S\_cat; S\_an; S\_vam; S\_bum; S\_prom; S\_acm; S\_hco3m; S\_nh3; S\_h2\_gas; ...%  
S\_ch4\_gas; S\_co2; S\_lac; X\_lac\_f; X\_lac\_o; S\_ca; X\_su0; X\_c40; X\_pro0; ...%  
X\_ac0; X\_h20; S\_ph0; S\_bnz0; S\_COD; S\_bnzm; X\_ph0; X\_bnz0];

%%

*% Refine the first guess for the parameters with /fminseacrh/ and  
% calculate residual variance as an estimate of the model error variance.*

%%

k00 = [0.0631 0.8107 1.1323 3.1362 2.4360 0.7002 2.5950 ...

```
0.2990    0.3731    0.3571    4.9988    16.6391    21.4959    2.0049 ...
22.4239    0.0272];
```

```
A = [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];%
```

```
b = 1;
```

```
Aeq = [];
```

```
beq = [];
```

```
lb = [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];%
```

```
ub = [5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 0.5, 0.5, 0.5, 30, 30, 30, 30, 30, 0.5];%
```

```
[k0,ss0] = fmincon(@ADM1_Marie_ss,real(k00), A, b, Aeq, beq, lb, ub);
```

```
mse = ss0/(length(data.ydata));
```

```
%%
```

```
params = {
    {'X_su0', k0(1), 0, 5}
    {'X_c40', k0(2), 0, 5}
    {'X_pro0', k0(3), 0, 5}
    {'X_ac0', k0(4), 0, 5}
    {'X_h20', k0(5), 0, 5}
    {'X_ph0', k0(6), 0, 5}
    {'X_bnz0', k0(7), 0, 5}
    {'f_pro_su', k0(8), 0, 0.5}
    {'f_ac_su', k0(9), 0, 0.5}
    {'f_h2_su', k0(10), 0, 0.5}
    {'k_m_ph', k0(11), 0, 30}
    {'k_m_bzn', k0(12), 0, 30}
    {'K_S_ph', k0(13), 0, 30}
    {'K_S_bnz', k0(14), 0, 30}
    {'K_I_ph', k0(15), 0, 30}
    {'f_bu_su', k0(16), 0, 0.5}
};
```

```
nsimu = 200; % number of simulations
```

```
npar = 16; % number of free parameters
```

```
model.ssfun = @ADM1_Marie_ss;
```

```
model.sigma2 = mse;
```



---

```

%%
% Creates covariance and precision matrices. Function |covcond| create ...
% a covariance matrix with given condition number and a direction of the
% first principal axis. It returns the covariance matrix and its inverse,
% the precision matrix

[Sig,Lam] = covcond(100,ones(npar,1));

%%
% Store the precision matrix in |data| structure so we can use it in the
% |ssfuns|

data.Lam = Lam;
%data{2}.Lam = Lam;

%%
options.nsimu = nsimu;
options.updatesigma = 1;
%options.qcov = 2.4^2/npar*Sig;
options.method = 'dram'; % use the (default) DRAM method

%%
[results,chain,s2chain] = mcmcrun(model,data, params, options);

%%
%=====
% figuras
%=====
figure(1), clf
mcmcplot(chain, [], results, 'chainpanel')
% Esta figura mostra como a cadeia de Markov esta sendo construida, dando
% para ver se tem divergências
%Function |chainstats| lists some statistics, including the estimated
%Monte Carlo error of the estimates.

chainstats(chain,results)
%%
% Function |chainstats| lists some statistics, including the

```

```

% estimated Monte Carlo error of the estimates.
%chainstats(chain,results)

%%
figure(2); clf
time = data.ydata(:,1);
y0 = data.y0;
options = odeset('RelTol', 1e-12, 'AbsTol', 1e-12);
[t,y] = ode15s(@(t,y,k) ADM1_Marie_ODE(t,y,k),time,y0,options,mean(chain));
%check_test
for c = 1:11
    if (y(c,27)<0)
        y(c,27)=0;
    end
end
S_ph_model = y(:,30)+y(:,31);

plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,3), 'sg',t,y(:,5), '-g')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,4), 'sb',t,y(:,4), '-b')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,5), 'sr',t,y(:,19), '-r')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,2), 'sk',t,y(:,32), '-k')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,7), 'sm',t,y(:,3), '-m')
hold on
plot(t,y(:,18), '>r')
legend('ac', 'ac exp', 'prop', 'prop exp', 'met', 'met exp', 'COD', 'COD exp', ...
    'Bu', 'Bu exp', 'hid')
hold on
ylim([0,3])

title('Data and fitted model')
%=====

figure(3); clf
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,6), 'sk',t,S_ph_model, '-m')
hold on, grid on

```

```

title('Degradação de fenol solúvel')
legend('Exp Phenol','Model Phenol')
xlabel('Time [d]');ylabel('Fenol [kgDQO m-3]')

```

## A.2 Modelo ADM1 modificado para efluentes do processamento de café solúvel operados em batelada sequenciais

A.2.1 Estruturação matemática das rotas metabólicas para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos

```
function ADM1_dt = ADM1_Kyara2023_ODE(t,y,k)
```

```

%=====
%Initial conditions
%=====
S_su      = y(1);
S_va      = y(2);
S_bu      = y(3);
S_pro     = y(4);
S_ac      = y(5);
S_h2      = y(6);
S_ch4     = y(7);
S_IC      = y(8);
S_IN      = y(9);
S_cat     = y(10);
S_an      = y(11);
S_vam     = y(12);
S_bum     = y(13);
S_prom    = y(14);
S_acm     = y(15);
S_hco3m   = y(16);
S_nh3     = y(17);
S_gas_h2  = y(18);
S_gas_ch4 = y(19);
S_gas_co2 = y(20);
S_lac     = y(21);
S_ca      = y(22);
X_lac_f   = y(23);
X_lac_o   = y(24);
%=====

```

```
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
```

```
%=====
```

```
S_ph = y(25);
```

```
S_bnz = y(26);
```

```
S_bnzm = y(27);
```

```
S_COD = y(28);
```

```
%=====
```

```
%Stoichiometric parameter values
```

```
%=====
```

```
N_xc = 0.0376/14; %kmole N (kg COD)^-1
```

```
N_bac = 0.08/14; %kmole N (kg COD)^-1
```

```
C_xc = 0.02786; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
C_bac = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
C_su = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
f_va_su = 0.00; %
```

```
Y_su = 0.1; %
```

```
%.....
```

```
C_bu = 0.025; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
f_h2_bu = 0.2;
```

```
f_ac_bu = 0.8;
```

```
Y_c4 = 0.06;
```

```
%.....
```

```
C_pro = 0.0268; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
f_ac_pro = 0.57;
```

```
f_h2_pro = 0.43;
```

```
Y_pro = 0.04;
```

```
%.....
```

```
C_ac = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
Y_ac = 0.05;
```

```
%.....
```

```
C_h2 = 0; %
```

```
Y_h2 = 0.06;
```

```
%.....
```

```
C_va = 0.024; %kmole C (kg COD)^-1
```

```
f_pro_va = 0.54;
```

```
f_ac_va = 0.31;
```

```
f_h2_va = 0.15;
```

```
%.....
```

```
C_lac = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
```

```

f_pro_lacf = 0.785;
f_ac_lacf  = 0.215;
f_ac_laco  = 2/3;
f_h2_laco  = 1/3;
Y_lac_f    = 0.055;
Y_lac_o    = 0.055;
%.....
C_ch4 = 0.0156; %kmole C (kg COD)-1

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
C_ph      = 0.0267; %kmole C (kg COD)-1
C_bnz     = 0.0291; %kmole C (kg COD)-1
f_h2_ph   = 0.0714; %
f_bnz_ph  = 1.0714; %
f_ac_bnz  = 0.8000; %
f_h2_bnz  = 0.2000; %
Y_ph      = 0.0167; %
Y_bnz     = 0.0185; %

%=====
%Physicochemical parameter values
%=====
R = 0.083145; %bar M-1 K-1
T_base = 298.15; %K
T_op = 310.15; %K
%.....
K_w      = 1e-14*exp(55900/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
K_a_va   = 10-4.86; %M
K_a_bu   = 10-4.82; %M
K_a_pro  = 10-4.88; %M
K_a_ac   = 10-4.76; %M
K_a_co2  = 10-6.35*exp(7646/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
K_a_IN   = 10-9.25*exp(51965/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M
%.....
k_A_B_va = 1e10; %M-1 d-1
k_A_B_bu = 1e10; %M-1 d-1
k_A_B_pro = 1e10; %M-1 d-1

```

```

k_A_B_ac = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_co2 = 1e10; %M^-1 d^-1
k_A_B_IN = 1e10; %M^-1 d^-1
%.....
%Extra input to ADM1 model
%.....
K_a_bnz = 10^-4.20; %
k_A_B_bnz = 1e10; %
%.....
%P_atm = 1.013; %bar
%p_gas_h2o = 0.0313*exp(5290*(1/T_base - 1/T_op)); %bar
%k_p = 5e4; %m^3 d^-1 bar^-1
%.....
k_L_a = 200; %d^-1
%.....
K_H_co2 = 0.035*exp(-19410/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1
K_H_ch4 = 0.0014*exp(-14240/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1
K_H_h2 = 7.8e-4*exp(-4180/(R*100)*(1/T_base - 1/T_op)); %M_liq bar^-1

%=====
%Physical parameter values
%=====
V_liq = 0.0006; %m^3
V_gas = 0.0004; %m^3

%=====
%Biochemical parameter values Comment
%=====

K_S_IN = 1e-4; %M
%.....
k_m_su = 25.49; %d^-1
K_S_su = 6.12; %kg COD m^-3
k_dec_X_su = 0.020; %d^-1
%.....
pH_UL_aa = 5.5; %
pH_LL_aa = 4; %
%.....
k_m_c4 = 20; %d^-1

```

```

K_S_c4      = 0.2;   %kg COD m-3
K_I_h2_c4   = 1e-5; %kg COD m-3
k_dec_X_c4  = 0.02; %d-1
%.....
k_m_pro     = 13;    %d-1
K_S_pro     = 0.1;   %kg COD m-3
K_I_h2_pro  = 3.5e-6; %kg COD m-3
k_dec_X_pro = 0.02; %d-1
%.....
k_m_ac      = 8;     %d-1
K_S_ac      = 0.15;  %kg COD m-3
K_I_nh3     = 0.0018; %M
pH_UL_ac    = 7; %
pH_LL_ac    = 6; %
k_dec_X_ac  = 0.02;  %d-1
%.....
k_m_h2      = 35;    %d-1
K_S_h2      = 7e-6; %kg COD m-3
pH_UL_h2    = 6; %
pH_LL_h2    = 5; %
k_dec_X_h2  = 0.02; %d-1
%.....
k_m_lac_f   = 16;    %d-1
K_S_lac_f   = 3.5169; %kg COD m-3
k_m_lac_o   = 16;    %d-1
K_S_lac_o   = 0.6432; %kg COD m-3
K_I_h2_lac_o = 1.4e-4; %kg COD m-3
k_dec_X_lac_f = 0.02; %d-1
k_dec_X_lac_o = 0.02; %d-1
%.....
K_S_p_caco3 = exp(-0.01183*T_op-8.03)/0.6652; %kg CaCO3 m-3
K_r_caco3   = 1477.44; %d-1 (specific rate precipitation)

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
k_m_ph      = 5.411; %d-1
k_m_bzn     = 15.140; %d-1
K_S_ph      = 15.394; %kg COD m-3

```

```

K_S_bnz      = 4.040;  %kg COD m-3
K_I_ph       = 15.998; %kg COD m-3
k_dec_X_ph   = 0.02;   %d-1
k_dec_X_bnz  = 0.02;   %d-1

```

```

%=====

```

```

%Free parameter values found in Dias's model (2020)

```

```

%=====

```

```

f_pro_su = 0.362; %k(11); %
f_ac_su  = 0.258; %k(12); %
f_h2_su  = 0.329; %k(13); % ;
f_bu_su  = 0.072; %k(14); %

```

```

%=====

```

```

%Steady-state input values

```

```

%=====

```

```

S_su_in    = 0;  %kg COD m-3
S_va_in    = 0;  %kg COD m-3
S_bu_in    = 0;  %kg COD m-3
S_pro_in   = 0;  %kg COD m-3
S_ac_in    = 0;  %kg COD m-3
S_h2_in    = 0;  %kg COD m-3
S_ch4_in   = 0;  %kg COD m-3
S_IC_in    = 0;  %kmole C m-3
S_IN_in    = 0;  %kmole N m-3
S_lac_in   = 0;  %kg COD m-3
X_lac_f_in = 0;  %kg COD m-3
X_lac_o_in = 0;  %kg COD m-3
S_ca_in    = 0;  %kg CaCO3 m-3

```

```

%.....

```

```

S_cat_in = 0.04;  %kmole m-3
S_an_in  = 0.02;  %kmole m-3

```

```

%.....

```

```

q_in = 0; %m3 d-1

```

```

%.....

```

```

%=====

```

```

%Extra input to ADM1 model (added more substartes)

```

```

%=====

```



```

S_ph_in = 0; %
S_bnz_in = 0; %
S_COD_in = 0.01; %kg COD m-3

%=====
%calculation of gas preassure
%=====
P_gas_h2 = S_gas_h2*R*T_op/16;
P_gas_ch4 = S_gas_ch4*R*T_op/64;
P_gas_co2 = S_gas_co2*R*T_op;
%P_gas = P_gas_h2+P_gas_ch4+P_gas_co2+p_gas_h2o
%q_gas = k_p*(P_gas-P_atm)*P_gas/P_atm;
q_gas = 0;

%=====
%calculation of potential Sh
%=====

S_nh4 = S_IN-S_nh3;
S_co2 = S_IC-S_hco3m;
%-----
Theta = S_cat + S_nh4 - S_hco3m - (S_acm/64) - (S_prom/112) - (S_bum/160) - ...
        (S_vam/208) - S_an + S_ca - (S_bnzm/240); % %added S_bnzm
%-----
Sh = -Theta/2 + sqrt(Theta^2 + 4*K_w)/2;
if(Sh <= 0)
Sh = 1e-12;
end
%-----
pH = -log10(Sh);
%-----
%pH inhibition
%-----
if(pH < pH_UL_aa)
I_pH_aa = exp(-3*((pH-pH_UL_aa)/(pH_UL_aa-pH_LL_aa))^2);
else
I_pH_aa = 1;
end
%-----

```

```

if(pH < pH_UL_ac)
I_pH_ac = exp(-3*((pH-pH_UL_ac)/(pH_UL_ac-pH_LL_ac))^2);
else
I_pH_ac = 1;
end
%-----
if(pH < pH_UL_h2)
I_pH_h2 = exp(-3*((pH-pH_UL_h2)/(pH_UL_h2-pH_LL_h2))^2);
else
I_pH_h2 = 1;
end

%=====
%Process inhibition
%=====

I_IN_lim = 1/(1+K_S_IN/S_IN);
I_h2_c4 = 1/(1+S_h2/K_I_h2_c4);
I_h2_pro = 1/(1+S_h2/K_I_h2_pro);
I_nh3 = 1/(1+S_nh3/K_I_nh3);
I_5 = I_pH_aa*I_IN_lim;
I_8 = I_pH_aa*I_IN_lim*I_h2_c4;
I_9 = I_8;
I_10 = I_pH_aa*I_IN_lim*I_h2_pro;
I_11 = I_pH_ac*I_IN_lim*I_nh3;
I_12 = I_pH_h2*I_IN_lim;
I_h2_lac_o = 1/(1+S_h2/K_I_h2_lac_o);
I_20 = I_IN_lim;
I_21 = I_h2_lac_o*I_IN_lim;

%=====
%Biochemical process rates
%=====

rho_5 = k_m_su * S_su/(K_S_su+S_su)*((1-(S_su/8.91))^0.86)*k(1)*I_5;
rho_8 = k_m_c4 * (S_va/(K_S_c4+S_va))* k(2) * (S_va/(S_bu+S_va+1e-6))*I_8;
rho_9 = k_m_c4 * (S_bu/(K_S_c4+S_bu))* k(2) * (S_bu/(S_va+S_bu+1e-6))*I_9;
rho_10 = k_m_pro * (S_pro/(K_S_pro+S_pro)) * k(3) *I_10;
rho_11 = k_m_ac * (S_ac/(K_S_ac+S_ac)) * k(4) *I_11;
rho_12 = k_m_h2 * (S_h2/(K_S_h2+S_h2)) * k(5) *I_12;
rho_13 = k_dec_X_su * k(1);
rho_16 = k_dec_X_c4 * k(2);

```

```

rho_17 = k_dec_X_pro * k(3);
rho_18 = k_dec_X_ac * k(4);
rho_19 = k_dec_X_h2 * k(5);
rho_20 = k_m_lac_f * (S_lac/(K_S_lac_f+S_lac)) * X_lac_f*I_20;
rho_21 = k_m_lac_o * (S_lac/(K_S_lac_o+S_lac)) * X_lac_o*I_21;
rho_22 = k_dec_X_lac_f * X_lac_f;
rho_23 = k_dec_X_lac_o * X_lac_o;
%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
rho_24 = k_m_ph * (S_ph/(K_S_ph+S_ph+(S_ph^2)/K_I_ph))*k(6);
rho_25 = k_m_bzn * (S_bzn/(K_S_bzn+S_bzn))*k(7)*I_12;
rho_26 = k_dec_X_ph * k(6);
rho_27 = k_dec_X_bzn * k(7);

%=====
%Acid-base rates
%=====
rho_A_4 = k_A_B_va*(S_vam*(K_a_va+Sh)-K_a_va*S_va);
rho_A_5 = k_A_B_bu*(S_bum*(K_a_bu+Sh)-K_a_bu*S_bu);
rho_A_6 = k_A_B_pro*(S_prom*(K_a_pro+Sh)-K_a_pro*S_pro);
rho_A_7 = k_A_B_ac*(S_acm*(K_a_ac+Sh)-K_a_ac*S_ac);
rho_A_10 = k_A_B_co2*(S_hco3m*(K_a_co2+Sh)-K_a_co2*S_IC);
rho_A_11 = k_A_B_IN*(S_nh3*(K_a_IN+Sh)-K_a_IN*S_IN);
%.....
rho_A_13 = k_A_B_bnz*(S_bnz*(K_a_bnz+Sh)-K_a_bnz*S_bnz); %
%=====
%Gas transfer rates
%=====
rho_T_8 = k_L_a*(S_h2-16*K_H_h2*P_gas_h2);
rho_T_9 = k_L_a*(S_ch4-64*K_H_ch4*P_gas_ch4);
rho_T_10 = k_L_a*(S_co2-K_H_co2*P_gas_co2);
%=====
%Precipitation rates (this is not included in standard ADM1
%=====
%to avoid complex numbers prevent it from beeing negative
if(S_ca < 1e-6 || S_hco3m < 1e-6)
rho_P_24 = 0;
else

```

```

rho_P_24 = K_r_caco3*((S_ca^.5 * S_hco3m^.5 - K_S_p_caco3)^2);
end
%=====
%Processes (carbon)
%=====
s_5 = -C_su + (1-Y_su)*(f_ac_su*C_ac + f_pro_su*C_pro + f_bu_su*C_bu)...
      + Y_su*C_bac;
s_8 = -C_va + (1-Y_c4)*(f_pro_va *C_pro + f_ac_va*C_ac+ f_h2_va*C_h2) ...
      + Y_c4*C_bac;
s_9 = -C_bu + (1-Y_c4)*(f_ac_bu*C_ac +f_h2_bu*C_h2)+ Y_c4*C_bac;
s_10 = -C_pro + (1-Y_pro)*(f_ac_pro*C_ac+f_h2_pro*C_h2) + Y_pro*C_bac;
s_11 = -C_ac + (1-Y_ac)*C_ch4 + Y_ac*C_bac;
s_12 = (1-Y_h2)*C_ch4 + Y_h2*C_bac;
s_13 = -C_bac + C_xc;
s_20 = -C_lac + (1-Y_lac_f)*(f_pro_lacf*C_pro + f_ac_lacf*C_ac) ...
      + Y_lac_f*C_bac;
s_21 = -C_lac + (1-Y_lac_o)*(f_ac_laco*C_ac+ f_h2_laco*C_h2) ...
      + Y_lac_o*C_bac;

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
s_24 = -C_ph + (f_bnz_ph*(1-Y_ph)*C_bnz)+Y_ph*C_bac;
s_25 = -C_bnz + (f_ac_bnz*(1-Y_bnz)*C_ac)+(Y_bnz*C_bac);

%=====
%Differential equations
%=====

d_S_su_dt = q_in/V_liq*(S_su_in-S_su) - rho_5; % +rho_2 (1)

d_S_va_dt = q_in/V_liq*(S_va_in - S_va)+(1-Y_su)*f_va_su*rho_5-rho_8; % (2)

d_S_bu_dt = q_in/V_liq*(S_bu_in-S_bu)+(1-Y_su)*f_bu_su*rho_5 - rho_9; % (3)

d_S_pro_dt = q_in/V_liq*(S_pro_in-S_pro)+ (1-Y_su)*f_pro_su*rho_5+... % (4)
            (1-Y_c4)*0.54*rho_8 + (1-Y_lac_f)*0.785*rho_20 - rho_10; %

d_S_ac_dt = q_in/V_liq*(S_ac_in-S_ac) + (1-Y_su)* f_ac_su*rho_5 + ...

```

$$(1-Y_{c4})f_{ac\_va}\rho_8 + (1-Y_{c4})f_{ac\_bu}\rho_9 + \dots \quad \% (5)$$

$$(1-Y_{pro})f_{ac\_pro}\rho_{10} - \rho_{11} + (1-Y_{lac\_f})f_{ac\_lacf}\rho_{20} + \dots$$

$$(1-Y_{lac\_o})f_{ac\_laco}\rho_{21} + (1-Y_{bnz})f_{ac\_bnz}\rho_{25};$$

$$d_{S\_h2\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{h2\_in}-S_{h2}) + (1-Y_{su})f_{h2\_su}\rho_5 + \dots$$

$$(1-Y_{c4})f_{h2\_va}\rho_8 + (1-Y_{c4})f_{h2\_bu}\rho_9 + \dots \quad \% (6)$$

$$(1-Y_{pro})f_{h2\_pro}\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T\_8} + (1-Y_{lac\_o})\dots$$

$$*f_{h2\_laco}\rho_{21} - (1-Y_{ph})f_{h2\_ph}\rho_{24} + (1-Y_{bnz})f_{h2\_bnz}\rho_{25};$$

$$d_{S\_ch4\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{ch4\_in} - S_{ch4}) + (1-Y_{ac})\rho_{11} + \dots \quad \% (7)$$

$$(1-Y_{h2})\rho_{12} - \rho_{T\_9}; \quad \%$$

$$d_{S\_IC\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{IC\_in} - S_{IC}) - (s_5\rho_5 + s_8\rho_8 + \dots$$

$$s_9\rho_9 + s_{10}\rho_{10} + s_{11}\rho_{11} + s_{12}\rho_{12} + \dots \quad \% (8)$$

$$s_{20}\rho_{20} + s_{21}\rho_{21} + s_{24}\rho_{24} + s_{25}\rho_{25} + \dots$$

$$s_{13}(\rho_{13}+\rho_{16} +\rho_{17}+\rho_{18}+\rho_{19}+\dots$$

$$\rho_{22} +\rho_{23}+\rho_{26} +\rho_{27})) - \rho_{T\_10}; \quad \%$$

$$d_{S\_IN\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{IN\_in}-S_{IN}) - Y_{su}N_{bac}\rho_5 - Y_{c4}N_{bac}\rho_8 \dots$$

$$- Y_{c4}N_{bac}\rho_9 - Y_{pro}N_{bac}\rho_{10} - Y_{ac}N_{bac}\rho_{11} - \dots$$

$$Y_{h2}N_{bac}\rho_{12} - Y_{lac\_f}N_{bac}\rho_{20} - Y_{lac\_o}N_{bac}\rho_{21} - \dots$$

$$- Y_{ph}N_{bac}\rho_{24} - Y_{bnz}N_{bac}\rho_{25} + (N_{bac}-N_{xc})\dots \quad \% (9)$$

$$(\rho_{13}+\rho_{16}+\rho_{17}+\rho_{18}+\rho_{19}+ \rho_{22}+\rho_{23}+\rho_{26}+\rho_{27}); \quad \%$$

$$d_{S\_cat\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{cat\_in}-S_{cat}); \quad \% (10)$$

$$d_{S\_an\_dt} = q_{in}/V_{liq}(S_{an\_in}-S_{an}); \quad \% (11)$$

$$d_{S\_vam\_dt} = -\rho_{A\_4}; \quad \% (12)$$

$$d_{S\_bum\_dt} = -\rho_{A\_5}; \quad \% (13)$$

$$d_{S\_prom\_dt} = -\rho_{A\_6}; \quad \% (14)$$

$$d_{S\_acm\_dt} = -\rho_{A\_7}; \quad \% (15)$$

$$d_{S\_hco3m\_dt} = -\rho_{A\_10}; \quad \% (16)$$

$$d_{S\_nh3\_dt} = -\rho_{A\_11}; \quad \% (17)$$

---

```

d_S_gas_h2_dt = -S_gas_h2*q_gas/V_gas + rho_T_8*V_liq/V_gas; % (18)

d_S_gas_ch4_dt= -S_gas_ch4*q_gas/V_gas + rho_T_9*V_liq/V_gas; % (19)

d_S_gas_co2_dt= -S_gas_co2*q_gas/V_gas + rho_T_10*V_liq/V_gas; % (20)

d_S_lac_dt = q_in/V_liq*(S_lac_in-S_lac) - rho_20 - rho_21; % (21)

d_S_ca_dt = q_in/V_liq*(S_ca_in-S_ca) - rho_P_24; % (22)

d_X_lac_f_dt = q_in/V_liq*(X_lac_f_in-X_lac_f) + Y_lac_f*rho_20 - ...
              rho_22; % (23)

d_X_lac_o_dt = q_in/V_liq*(X_lac_o_in-X_lac_o) + Y_lac_o*rho_21 - ...
              rho_23; % (24)

%=====
%Extra input to ADM1 model (added more substartes)
%=====
d_S_ph_dt = q_in/V_liq*(S_ph_in-S_ph) - rho_24; % added phenol (25)

d_S_bnz_dt = q_in/V_liq*(S_bnz_in-S_bnz) + f_bnz_ph*(1-Y_ph)*rho_24 ...
            - rho_25; % (26)

d_S_bnzm_dt = -rho_A_13; % (27)

d_S_COD_dt = q_in/V_liq*(S_COD_in-S_COD) + d_S_su_dt + ...
d_S_va_dt + d_S_bu_dt + d_S_pro_dt + d_S_ac_dt + d_S_h2_dt + ... % (28)
d_S_ch4_dt + d_S_ph_dt + d_S_bnz_dt + d_S_lac_dt ;

ADM1_dt = [d_S_su_dt; d_S_va_dt; d_S_bu_dt; d_S_pro_dt; d_S_ac_dt;...
           d_S_h2_dt; d_S_ch4_dt; d_S_IC_dt; d_S_IN_dt; d_S_cat_dt; d_S_an_dt;...%
           d_S_vam_dt; d_S_bum_dt;d_S_prom_dt; d_S_acm_dt; d_S_hco3m_dt; ... %
           d_S_nh3_dt; d_S_gas_h2_dt; d_S_gas_ch4_dt; d_S_gas_co2_dt; ... %
           d_S_lac_dt; d_S_ca_dt; d_X_lac_f_dt; d_X_lac_o_dt; d_S_ph_dt; ... %
           d_S_bnz_dt; d_S_bnzm_dt; d_S_COD_dt];

```

### A.2.2 Método de Minimização Box-Draper para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e produção e degradação de ácidos orgânicos

```

function ss = ADM1_Kyara2023_ss(k,data,ss)
%%
data.ydata = [
%time(D)  DQO    S_ac      S_pro      S_ch4      S_ph      S_bu
0         6.295    1.222     0.589      0.000      0.548     0.414
1         4.616    1.224     0.578      0.219      0.447     0.389
2         2.938    1.226     0.566      0.885      0.346     0.363
3         1.259    1.227     0.554      1.551      0.245     0.338
4         0.821    1.035     0.483      2.418      0.159     0.224
5         0.383    0.842     0.411      3.285      0.073     0.110
6         0.170    0.552     0.367      3.854      0.069     0.059
7         0.000    0.263     0.322      4.423      0.066     0.009
8         0.000    0.143     0.324      4.690      0.075     0.007
9         0.000    0.022     0.326      4.957      0.084     0.004
10        0.014    0.017     0.284      5.411      0.066     0.004
11        0.043    0.011     0.242      5.865      0.049     0.004
12        0.101    0.006     0.201      5.967      0.061     0.004
13        0.159    0.000     0.159      6.069      0.072     0.004
14        0.079    0.000     0.111      6.129      0.036     0.003
15        0.000    0.000     0.062      6.190      0.000     0.003
%time(D)  DQO    S_ac      S_pro      S_ch4      S_ph      S_bu

];

%%
% Initial concentrations are saved in /data/ to be used in sum of
% squares function. 1.74666
%vetor inicial
%%
S_su0 = 6.019; S_va0 = 0.0727; S_bu0 = 0.414; S_pro0 = 0.589; S_ac0 = ... %
1.22; S_h2o = 1e-9; S_ch4o = 1e-6; S_ICO = 0.1526779; S_INO = 0.13023; ... %
S_cat0 = 0.04; S_an0 = 0.02; S_vam0 = 0.0001; S_bum0 = 0.0001; S_prom0 ...%
= 0.0001; S_acm0 = 0.0001; S_hco3m0 = 0.14277747939; S_nh30 = 0.00409; ... %
S_h2_gas0 = 1.023e-5; S_ch4_gas0 = 1.62125e-5; S_co2o = 0.01411e-5; ... %
S_lac0 = 0; S_ca0 = 0; X_lac_f0 = 0; X_lac_o0 = 0; S_ph0 = 0.548; ... %
S_bnz0 = 0; S_bnzm0 = 0.001; S_COD0 = 9.420;

data.y0 = [S_su0; S_va0; S_bu0; S_pro0; S_ac0; S_h2o; S_ch4o; S_ICO; ... %

```

```
S_IN0; S_cat0; S_an0; S_vam0; S_bum0; S_prom0; S_acm0; S_hco3m0; ... %
S_nh30; S_h2_gas0; S_ch4_gas0; S_co20; S_lac0; S_ca0; X_lac_f0; ... %
X_lac_o0; S_ph0; S_bnz0; S_bnzm0; S_COD0];
```

```
%%
```

```
time = data.ydata(:,1);
S_COD_obs = data.ydata(:,2);
S_pro_obs = data.ydata(:,4);
S_ac_obs = data.ydata(:,3);
S_gas_ch4_obs = data.ydata(:,5);
S_ph_obs = data.ydata(:,6);
S_bu_obs = data.ydata(:,7);
y0 = data.y0;

options = odeset('RelTol', 1e-12, 'AbsTol', 1e-12);
[t,y] = ode15s(@(t,y,k) ADM1_Kyara2023_ODE(t,y,k),time,y0,options,real(k));
```

```
%S_COD_model = y(:,28);
S_COD_model = y(:,3)+y(:,4)+y(:,5)+y(:,25)+y(:,26)+y(:,2);
S_pro_model = y(:,4);
S_ac_model = y(:,5);
S_gas_ch4_model = y(:,19);
S_ph_model = y(:,25)+y(:,26);
S_bu_model = y(:,3);

A = sum((S_COD_obs-S_COD_model).^2);
a = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model));
b = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_ac_obs-S_ac_model));
c = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_pro_obs-S_pro_model));
d = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
aa = sum((S_COD_obs-S_COD_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

B = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).^2);
e = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_ac_obs-S_ac_model));
f = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_pro_obs-S_pro_model));
g = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
bb = sum((S_gas_ch4_obs-S_gas_ch4_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));
```



```

C = sum((S_ac_obs-S_ac_model).^2);
l = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_pro_obs-S_pro_model));
o = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
cc = sum((S_ac_obs-S_ac_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

D = sum((S_pro_obs-S_pro_model).^2);
q = sum((S_pro_obs-S_pro_model).*(S_ph_obs-S_ph_model));
dd = sum((S_pro_obs-S_pro_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

E = sum((S_ph_obs-S_ph_model).^2);
ee = sum((S_ph_obs-S_ph_model).*(S_bu_obs-S_bu_model));

F = sum((S_bu_obs-S_bu_model).^2);

Z = [A a b c d aa; a B e f g bb; b e C l o cc; c f l D q dd; d g o q E ...
     ee; aa bb cc dd ee F];

ss = det(Z)

```

### A.2.3 Método de simulação de Monte Carlo e Cadeia de Markov para produção de metano, degradação de compostos fenólicos, consumo de DQO e consumo e degradação de ácidos

```

clear model data params options
clc

```

```

data.ydata = [
%time(D)  DQO    S_ac      S_pro      S_ch4      S_ph      S_bu
0         6.295    1.222      0.589      0.000      0.548     0.414
1         4.616    1.224      0.578      0.219      0.447     0.389
2         2.938    1.226      0.566      0.885      0.346     0.363
3         1.259    1.227      0.554      1.551      0.245     0.338
4         0.821    1.035      0.483      2.418      0.159     0.224
5         0.383    0.842      0.411      3.285      0.073     0.110
6         0.170    0.552      0.367      3.854      0.069     0.059
7         0.000    0.263      0.322      4.423      0.066     0.009
8         0.000    0.143      0.324      4.690      0.075     0.007
9         0.000    0.022      0.326      4.957      0.084     0.004
10        0.014    0.017      0.284      5.411      0.066     0.004

```

11	0.043	0.011	0.242	5.865	0.049	0.004
12	0.101	0.006	0.201	5.967	0.061	0.004
13	0.159	0.000	0.159	6.069	0.072	0.004
14	0.079	0.000	0.111	6.129	0.036	0.003
15	0.000	0.000	0.062	6.190	0.000	0.003

```
];
```

```
%%
```

```
% Initial concentrations are saved in /data/ to be used in sum of  
% squares function.
```

```
%vetor inicial
```

```
%%
```

```
S_su0 = 6.019; S_va0 = 0.0727; S_bu0 = 0.414; S_pro0 = 0.589; S_ac0 = ... %  
1.22; S_h20 = 1e-9; S_ch40 = 1e-6; S_IC0 = 0.1526779; S_IN0 = 0.13023; ... %  
S_cat0 = 0.04; S_an0 = 0.02; S_vam0 = 0.0001; S_bum0 = 0.0001; S_prom0 ...%  
= 0.0001; S_acm0 = 0.0001; S_hco3m0 = 0.14277747939; S_nh30 = 0.00409; ... %  
S_h2_gas0 = 1.023e-5; S_ch4_gas0 = 1.62125e-5; S_co20 = 0.01411e-5; ... %  
S_lac0 = 0; S_ca0 = 0; X_lac_f0 = 0; X_lac_o0 = 0; S_ph0 = 0.548; ... %  
S_bnz0 = 0; S_bnzm0 = 0.001; S_COD0 = 9.420;
```

```
data.y0 = [S_su0; S_va0; S_bu0; S_pro0; S_ac0; S_h20; S_ch40; S_IC0; ... %  
S_IN0; S_cat0; S_an0; S_vam0; S_bum0; S_prom0; S_acm0; S_hco3m0; ... %  
S_nh30; S_h2_gas0; S_ch4_gas0; S_co20; S_lac0; S_ca0; X_lac_f0; ... %  
X_lac_o0; S_ph0; S_bnz0; S_bnzm0; S_COD0];
```

```
%%
```

```
% Refine the first guess for the parameters with /fminseacrh/ and  
% calculate residual variance as an estimate of the model error variance.
```

```
%%
```

```
k00 = [0.11195 0.009 0.009 0.11942 0.528 0.669 2.399]; %
```

```
A = [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];
```

```
b = 1;
```

```
Aeq = [];
```

```
beq = [];
```

```
lb = [0, 0, 0, 0, 0, 0.5, 2.3];
```

```
ub = [1, 0.01, 0.01, 0.2, 1, 0.7, 2.7];

[k0,ss0] = fmincon(@ADM1_Kyara2023_ss,real(k00), A, b, Aeq, beq, lb, ub);
mse = ss0/(length(data.ydata));

%%
params = {
    {'X_su0', k0(1), 0, 1}
    {'X_bu0', k0(2), 0, 0.01}
    {'X_pro0', k0(3), 0, 0.01}
    {'X_ac0', k0(4), 0, 0.2}
    {'X_h20', k0(5), 0, 1}
    {'X_ph0', k0(6), 0.5, 0.7}
    {'X_bnz0', k0(7), 2.3, 2.7}
    };

nsimu = 10000; %number of simulations
npar = 7;      % number of free parameters
model.ssfun = @ADM1_Kyara2023_ss;
model.sigma2 = mse;

%%
% Creates covariance and precision matrices. Function |covcond| create ...
% a covariance matrix with given condition number and a direction of the
% first principal axis. It returns the covariance matrix and its inverse,
% the precision matrix

[Sig,Lam] = covcond(100,ones(npar,1));

%%
% Store the precision matrix in |data| structure so we can use it in the
% |ssfun|

data.Lam = Lam;
%data{2}.Lam = Lam;

%%
options.nsimu = nsimu;
options.updatesigma = 1;
```

---

```

options.qcov = 2.4^2/npar*Sig;
options.method = 'dram'; % usethe (default) DRAM method

%options.nsimu = 1000;
%options.updatesigma = 1;

%%
%[results,chain,s2chain] = mcmcrun(model,data,params,options);
[results,chain,s2chain] = mcmcrun(model,data, params, options);

%%
figure(1), clf
mcmcplot(chain, [], results, 'chainpanel') % Esta figura mostra como a
%cadeia de Markov esta sendo construida, dando para ver se tem divergências

%Function |chainstats| lists some statistics, including the estimated
%Monte Carlo error of the estimates.

chainstats(chain,results)
%%
% Function |chainstats| lists some statistics, including the
% estimated Monte Carlo error of the estimates.
%chainstats(chain,results)

%%
figure(2); clf
time = data.ydata(:,1);
y0 = data.y0;
options = odeset('RelTol', 1e-12, 'AbsTol', 1e-12);
[t,y] = ode15s(@(t,y,k) ADM1_Kyara2023_ODE(t,y,k),time,y0,options, ...%
    mean(chain));

S_ph_model = y(:,25)+y(:,26);
S_COD_model = y(:,3)+y(:,4)+y(:,5)+y(:,25)+y(:,26)+y(:,2)+y(:,1);
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,3), 'sg',t,y(:,5), '-g')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,4), 'sb',t,y(:,4), '-b')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,5), 'sr',t,y(:,19), '-r')

```

```
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,2),'sk',t,S_COD_model,'-k')
hold on
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,7),'sm',t,y(:,3),'-m')
hold on
plot(t,y(:,18),'>r')
legend('ac','ac exp','prop','prop exp','met','met exp','COD','COD exp',...
       'Bu','Bu exp','hid')
hold on
ylim([0,7.5])

title('Data and fitted model')
%=====
figure(3); clf
plot(data.ydata(:,1),data.ydata(:,6),'sk',t,S_ph_model,'-k')
hold on
title('Degradação de fenol solúvel')
legend('fenol','fenol exp')
xlabel('Time [d]');ylabel('Fenol [kgDQO m-3]')
```



## ANEXOS





## ANEXO A – PARÂMETROS FIXOS DO MODELO ADM1

O modelo ADM1 consiste em muitos parâmetros estequiométricos, bioquímicos, de estado estacionário e físico-químico. Os valores desses parâmetros estão descritos nas tabelas: [Tabela 26](#), [Tabela 27](#), [Tabela 28](#), [Tabela 29](#) (COUTO, 2021; DANIELSSON, 2014; ROSÉN; JEPPSSON, 2006; BATSTONE *et al.*, 2002). Além dos parâmetros do modelo ADM1 original, também estão descritos para os novos substratos adicionados. Esses valores dos parâmetros vêm do trabalho de Fezzani e Cheikh (2009b), e podem ser vistos nas tabelas: [Tabela 30](#), [Tabela 31](#), [Tabela 32](#).

Tabela 26 – Valores dos parâmetros estequiométricos do modelo ADM1

Parâmetro	Valor	Unidade
$f_{sI,xc}$	0,1	-
$f_{xI,xc}$	0,2	-
$f_{ch,xc}$	0,2	-
$f_{pr,xc}$	0,2	-
$f_{li,xc}$	0,3	-
$N_{xc}$	0,0376/14	$kmol\ N\ (kgDQO)^{-1}$
$N_I$	0,06/14	$kmol\ N\ (kgDQO)^{-1}$
$N_{aa}$	0,007	$kmol\ N\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{xc}$	0,02786	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{sI}$	0,03	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{ch}$	0,0313	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{pr}$	0,03	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{li}$	0,022	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{xI}$	0,03	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{su}$	0,0313	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{aa}$	0,03	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$f_{fa,li}$	0,95	-
$C_{fa}$	0,0217	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$f_{h_2,su}$	0,19	-
$f_{bu,su}$	0,13	-
$f_{pro,su}$	0,27	-
$f_{ac,su}$	0,41	-
$N_{bac}$	0,08/14	$kmol\ N\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{bu}$	0,025	$kmol\ N\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{pro}$	0,0268	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{ac}$	0,0313	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$C_{bac}$	0,0313	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$Y_{su}$	0,1	-
$f_{h_2,aa}$	0,06	-
$f_{va,aa}$	0,23	-
$f_{bu,aa}$	0,26	-
$f_{pro,aa}$	0,05	-
$f_{ac,aa}$	0,40	-
$C_{va}$	0,024	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$Y_{aa}$	0,08	-
$Y_{fa}$	0,06	-
$Y_{c4}$	0,06	-
$Y_{pro}$	0,04	-
$C_{ch_4}$	0,0156	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$Y_{ac}$	0,05	-
$Y_{h_2}$	0,06	-
$C_{lac}$	0,0313	$kmol\ C\ (kgDQO)^{-1}$
$Y_{lac,f}$	0,055	-
$Y_{lac,o}$	0,055	-

Fonte: Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006), Batstone *et al.* (2002).

Tabela 27 – Valores dos parâmetros bioquímicos do modelo ADM1

Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{dis}$	0,5	$d^{-1}$
$k_{hyd,ch}$	10	$d^{-1}$
$k_{hyd,pr}$	10	$d^{-1}$
$k_{hyd,li}$	10	$d^{-1}$
$K_{S,IN}$	$1e^{-4}$	$M$
$K_{m,su}$	30	$d^{-1}$
$K_{S,su}$	0,5	$kg DQO^{-3}$
$pH_{UL,aa}$	5,5	-
$pH_{LL,aa}$	4,0	-
$K_{m,aa}$	50	$d^{-1}$
$K_{S,aa}$	0,3	$kg DQO^{-3}$
$K_{m,fa}$	6	$d^{-1}$
$K_{S,fa}$	0,4	$kg DQO^{-3}$
$K_{Ih2,fa}$	$5e^{-6}$	$kg DQO^{-3}$
$K_{m,c4}$	20	$d^{-1}$
$K_{S,c4}$	0,2	$kg DQO^{-3}$
$K_{Ih2,c4}$	$1e^{-5}$	$kg DQO^{-3}$
$K_{m,pro}$	13	$d^{-1}$
$K_{S,pro}$	0,1	$kg DQO^{-3}$
$K_{Ih2,pro}$	$3,5e^{-6}$	$kg DQO^{-3}$
$K_{m,ac}$	8	$d^{-1}$
$K_{S,ac}$	0,15	$kg DQO^{-3}$
$K_{I,nh3}$	0,0018	$M$
$pH_{UL,ac}$	7,0	-
$pH_{LL,ac}$	6,0	-
$K_{m,h2}$	35	$d^{-1}$
$K_{S,h2}$	$7e^{-6}$	$kg DQO^{-3}$
$pH_{UL,h2}$	6,0	-
$pH_{LL,h2}$	5,0	-
$k_{des,Xsu}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xaa}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xfa}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xc4}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xpro}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xac}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xh2}$	0,02	$d^{-1}$
$K_{m,lacf}$	16	$d^{-1}$
$K_{S,lacf}$	3,5169	$kg DQO^{-3}$
$K_{m,laco}$	16	$d^{-1}$
$K_{S,laco}$	0,6432	$kg DQO^{-3}$
$K_{Ih2,lacf}$	$1,4e^{-4}$	$M$
$K_{Ih2,vfa}$	3,5	$M$
$k_{des,Xlacf}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{des,Xlaco}$	0,02	$d^{-1}$
$K_{Sp,caco3}$	$exp\left(\frac{-0,01183*T_{op}-8,03}{0,665^2}\right)$	$kg CaCO_3 m^{-3}$
$K_{r,caco3}$	1477,44	$d^{-1}$

Tabela 28 – Valores dos parâmetros de estado estacionário do modelo ADM1. Os novos substratos são definidos como zero.

Nº da Variável de Estado	Variável	Valor	Unidade
1	$S_{su,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
2	$S_{aa,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
3	$S_{fa,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
4	$S_{va,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
5	$S_{bu,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
6	$S_{pro,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
7	$S_{ac,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
8	$S_{h_2,in}$	$1,0e^{-8}$	$kg DQO^{-3}$
9	$S_{ch_4,in}$	$1,0e^{-5}$	$kg DQO^{-3}$
10	$S_{IC,in}$	0,04	$kmol C m^{-3}$
11	$S_{IN,in}$	0,01	$kmol N m^{-3}$
12	$S_{I,in}$	0,02	$kg DQO^{-3}$
13	$X_{xc,in}$	2,0	$kg DQO^{-3}$
14	$X_{ch,in}$	5,0	$kg DQO^{-3}$
15	$X_{pr,in}$	20,0	$kg DQO^{-3}$
16	$X_{li,in}$	5,0	$kg DQO^{-3}$
17	$X_{su,in}$	0,0	$kg DQO^{-3}$
18	$X_{aa,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
19	$X_{fa,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
20	$X_{c_4,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
21	$X_{pro,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
22	$X_{ac,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
23	$X_{h_2,in}$	0,01	$kg DQO^{-3}$
24	$X_{I,in}$	25,0	$kg DQO^{-3}$
25	$S_{cat,in}$	0,04	$kmol^{-3}$
26	$S_{an,in}$	0,02	$kmol^{-3}$
-	$q_{in}$	170,0	$m^3 d^{-1}$
-	$T_{op}$	35,0	$^{\circ}C$

Fonte: Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006), Batstone *et al.* (2002).

Tabela 29 – Valores dos parâmetros físico-químico do modelo ADM1

Parâmetro	Valor	Unidade
$R$	0,083145	$bar M^{-1} K^{-1}$
$T_{base}$	298,15	$K$
$T_{op}$	308,15	$K$
$K_w$	$exp\left(\frac{55900}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M 10^{-14}$
$K_{a,va}$	$10^{-4,86}$	$M$
$K_{a,bu}$	$10^{-4,82}$	$M$
$K_{a,pro}$	$10^{-4,88}$	$M$
$K_{a,ac}$	$10^{-4,76}$	$M$
$K_{a,co2}$	$10^{-6,35} exp\left(\frac{7646}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M$
$K_{a,IN}$	$10^{-9,25} exp\left(\frac{51965}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M$
$k_{A,Bva}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$k_{A,Bbu}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$k_{A,Bpro}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$k_{A,Bac}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$k_{A,Bco2}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$k_{A,BIN}$	1e10	$M^{-1} d^{-1}$
$P_{atm}$	1,013	$bar$
$p_{gas,ho}$	$0,0313 exp\left(5290\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$bar$
$k_p$	5e4	$m^3 d^{-1} bar^{-1}$
$k_{La}$	200	$d^{-1}$
$K_{H,co2}$	$3,035 exp\left(\frac{-19410}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M_{liq} bar^{-1}$
$K_{H,ch4}$	$3,0014 exp\left(\frac{-14240}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M_{liq} bar^{-1}$
$K_{H,h2}$	$7,8e-4 exp\left(\frac{-4180}{R*100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$M_{liq} bar^{-1}$
$K_{a,lac}$	$10^{-3,86}$	$M$

Fonte: Couto (2021), Danielsson (2014), Rosén e Jeppsson (2006), Batstone *et al.* (2002).

Tabela 30 – Novos valores dos parâmetros estequiométricos adicionados no modelo ADM1: A estrutura segue do relatório de Rosén e Jeppsson (2006) para máxima legibilidade

Parâmetro	Valor	Unidade
$C_{ph}$	0,0267	$kmol C(kgCOD)^{-1}$
$C_{bnz}$	0,0291	$kmol C(kgCOD)^{-1}$
$Y_{ph}$	0,0167	-
$Y_{bnz}$	0,0185	-
$f_{h2,ph}$	0,0714	-
$f_{bnz,ph}$	1,0714	-
$f_{ac,bnz}$	0,8000	-
$f_{h2,bnz}$	2000	-

Fonte: Do autor.

Tabela 31 – Novos valores dos parâmetros bioquímicos adicionados no modelo ADM1:  
A estrutura segue do relatório de [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#) para máxima legibilidade

Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{m,ph}$	15	$d^{-1}$
$k_{S,ph}$	30,5	$kg\ DQO^{-3}$
$k_{I,ph}$	50	$kg\ DQO^{-3}$
$k_{dec,Xph}$	0,02	$d^{-1}$
$k_{m,bnz}$	8	$d^{-1}$
$k_{S,bnz}$	15,5	$kg\ DQO^{-3}$
$k_{dec,Xbnz}$	0,02	$d^{-1}$

Fonte: [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#)

Tabela 32 – Novos valores dos parâmetros físico-químico adicionados no modelo ADM1:  
A estrutura segue do relatório de [Rosén e Jeppsson \(2006\)](#) para máxima legibilidade

Parâmetro	Valor	Unidade
$K_{a,bnz}$	$10^{-4,20}$	$M$
$k_{A,Bbnz}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$

Fonte: do autor

**ANEXO B – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS EQUAÇÕES  
PRESENTES NO MODELO ADM1.**

Tabela 33 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto nesta teses. (Continua...).

<i>j</i>	Componente →	<i>i</i> = 1	2	3	4	5	6	7	Velocidade ( $\rho_j$ ; $kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ )
1	Processo ↓ Desintegração	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$k_{dis} X_c$
2	Hidrólise de carboidratos	1							$k_{hyd, ch} X_{ch}$
3	Hidrólise de 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	Consumo de açúcar	-1				$(1 - Y_{su}) f_{bu, su}$	$(1 - Y_{su}) f_{pro, su}$	$(1 - Y_{su}) f_{ac, su}$	$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de aminoácidos		-1		$(1 - Y_{aa}) f_{va, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{bu, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{pro, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{ac, aa}$	$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de AGCL			-1					$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de valerato				-1		$(1 - Y_{ca}) 0, 54$	$(1 - Y_{ca}) 0, 31$	$k_{m, ca} \frac{S_{ca}}{K_S + S_{ca}} X_{ca} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9	Consumo de butirato					-1		$(1 - Y_{ca}) 0, 8$	$k_{m, ca} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{ca} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
10	Consumo de propionato						-1	$(1 - Y_{pro}) 0, 57$	$k_{m, pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Consumo de acetato							-1	$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Consumo de hidrogênio								$k_{m, ac} \frac{S_{h_2}}{K_S + S_{h_2}} X_{h_2} I_1$
13	Decaimento de $X_{su}$								$k_{dec, X_{su}} X_{su}$
14	Decaimento de $X_{aa}$								$k_{dec, X_{aa}} X_{aa}$
15	Decaimento de $X_{fa}$								$k_{dec, X_{fa}} X_{fa}$
16	Decaimento de $X_{ca}$								$k_{dec, X_{ca}} X_{ca}$
17	Decaimento de $X_{pro}$								$k_{dec, X_{pro}} X_{pro}$
18	Decaimento de $X_{ac}$								$k_{dec, X_{ac}} X_{ac}$
19	Decaimento de $X_{h_2}$								$k_{dec, X_{h_2}} X_{h_2}$
20	Consumo de Lactato (fer.)					$(1 - Y_{lac, f}) 0, 785$	$(1 - Y_{lac, f}) 0, 215$		$k_{m, lac, f} \frac{S_{lac}}{K_S + S_{lac}} X_{lac, f} I_4$
21	Consumo de Lactato (ox.)						$(1 - Y_{lac, o}) 0, 2/3$		$k_{m, lac, o} \frac{S_{lac}}{K_S + S_{lac}} X_{lac, o} I_5$
22	Decaimento de $X_{lac, f}$								$k_{dec, X_{lac, f}} X_{lac, f}$
23	Decaimento de $X_{lac, o}$								$k_{dec, X_{lac, o}} X_{lac, o}$
24	Consumo de fenol								$k_{m, ph} \frac{S_{ph}}{K_S + S_{ph} + \frac{S_{ph}}{K_{I, ph}}} X_{ph}$
25	Consumo de benzoato						$(1 - Y_{bnz}) f_{ac, bnz}$		$k_{m, bnz} \frac{S_{bnz}}{K_S + S_{bnz}} X_{bnz} I_1$
26	Decaimento de $X_{ph}$								$k_{dec, X_{ph}} X_{ph}$
27	Decaimento de $X_{bnz}$								$k_{dec, X_{bnz}} X_{bnz}$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Fatores de inibição:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_{pH} I_{N_{lim}} \\
 I_2 &= I_{pH} I_{N_{lim}} I_{h_2} \\
 I_3 &= I_{pH} I_{N_{lim}} I_{NH_3} X_{ac} \\
 I_4 &= I_{N_{lim}} \\
 I_5 &= I_{h_2} I_{N_{lim}}
 \end{aligned}$$



Tabela 34 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto neste trabalho. (Continua ...).

Componente →	$i = 8$	9	10	11	12	13	14	15	16	Velocidade( $\rho_j [kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}]$ )
$j$ Processo ↓	$S_{h_2}$	$S_{ch_4}$	$S_{IC}$	$S_{IN}$	$S_I$	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pro}$	$X_{li}$	
1 Desintegração					$f_{sI,xc}$	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$	$k_{dis} X_c$
2 Hidrólise de carboidratos							-1	-1		$k_{hyd,ch} X_{ch}$
3 Hidrólise de proteínas										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4 Hidrólise de lipídeos										$k_{hyd,li} X_{li}$
5 Consumo de açúcar	$(1 - Y_{su}) f_{h_2,su}$		$-\sum C_i v_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$						$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_1$
6 Consumo de aminoácidos	$(1 - Y_{aa}) f_{h_2,aa}$		$-\sum C_i v_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$						$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Consumo de AGCL	$(1 - Y_{fa}) 0, 3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Consumo de valerato	$(1 - Y_{c4}) 0, 15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$						$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{aa}} I_2$
9 Consumo de butirato	$(1 - Y_{c4}) 0, 2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$						$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10 Consumo de propionato	$(1 - Y_{pro}) 0, 43$		$-\sum C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$						$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Consumo de acetato	-1		$-\sum C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$						$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12 Consumo de hidrogênio			$-\sum C_i v_{i,12}$	$-(Y_{h_2}) N_{bac}$						$k_{m,ac} \frac{S_{h_2}}{K_S + S_{h_2}} X_{h_2} I_1$
13 Decaimento de $X_{su}$						1				$k_{dec,su} X_{su}$
14 Decaimento de $X_{aa}$						1				$k_{dec,aa} X_{aa}$
15 Decaimento de $X_{fa}$						1				$k_{dec,fa} X_{fa}$
16 Decaimento de $X_{c4}$						1				$k_{dec,c4} X_{c4}$
17 Decaimento de $X_{pro}$						1				$k_{dec,pro} X_{pro}$
18 Decaimento de $X_{ac}$						1				$k_{dec,ac} X_{ac}$
19 Decaimento de $X_{h_2}$						1				$k_{dec,h_2} X_{h_2}$
20 Consumo de Lactato (fer.)			$-\sum C_i v_{i,20}$	$-(Y_{lac,f}) N_{bac}$						$k_{m,lac,f} \frac{S_{lac}}{K_S + S_{lac}} X_{lac,f} I_4$
21 Consumo de Lactato (ox.)	$(1 - Y_{lac,o}) 1/3$		$-\sum C_i v_{i,21}$	$-(Y_{lac,o}) N_{bac}$						$k_{m,lac,o} \frac{S_{lac}}{K_S + S_{lac}} X_{lac,o} I_5$
22 Decaimento de $X_{lacf}$						1				$k_{dec,lac,f} X_{lac,f}$
23 Decaimento de $X_{laco}$						1				$k_{dec,laco} X_{laco}$
24 Consumo de fenol	$f_{h_2,ph}$		$-\sum C_i v_{i,24}$	$-(Y_{ph}) N_{bac}$						$k_{m,ph} \frac{S_{ph}}{K_S + S_{ph} + \frac{(S_{ph})^2}{K_{I,ph}}} X_{ph}$
25 Consumo de benzoato	$(1 - Y_{bnz}) f_{ac,bnz}$		$-\sum C_i v_{i,25}$	$-(Y_{bnz}) N_{bac}$						$k_{m,bnz} \frac{S_{bnz}}{K_S + S_{bnz}} X_{bnz} I_1$
26 Decaimento de $X_{ph}$						1				$k_{dec,ph} X_{ph}$
27 Decaimento de $X_{bnz}$						1				$k_{dec,bnz} X_{bnz}$
										Fatores de inibição: $I_1 = I_{ph} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{ph} I_{IN,lim} I_{h_2}$ $I_3 = I_{ph} I_{IN,lim} I_{NH_3, X_{ac}}$ $I_4 = I_{IN,lim}$ $I_5 = I_{h_2} I_{IN,lim}$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Tabela 35 – Matriz de taxa bioquímica do modelo ADM1 original e os novos compostos proposto nesta teses. (Continuação).

Componente →	$i = 17$	18	19	20	21	22	23	24	36	37	38	39	40	41	42	Velocidade( $\rho_j$ [kg DQO.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ])
Processo ↓	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_I$	$S_{lac}$	$X_{lacf}$	$X_{laco}$	$S_{ph}$	$S_{mz}$	$X_{ph}$	$X_{mz}$	$k_{dis}X_c$
Desintegração								$f_{intac}$								$k_{hydch}X_{ch}$
Hidrólise de carboidratos							-1									$k_{hydlpr}X_{pr}$
Hidrólise de de proteínas																$k_{hydlp}X_{pr}$
Hidrólise de lipídeos																$k_{hydlp}X_{pr}$
Consumo de açúcar	$Y_{su}$															$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
Consumo de aminoácidos		$Y_{aa}$														$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
Consumo de AGCL			$Y_{fa}$													$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
Consumo de valerato				$Y_{c4}$												$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_s + S_{c4}} X_{c4} I_2$
Consumo de butirato				$Y_{c4}$												$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_s + S_{c4}} X_{c4} I_2$
Consumo de propionato					$Y_{pro}$											$k_{m, pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
Consumo de acetato						$Y_{ac}$										$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
Consumo de hidrogênio							$Y_{h2}$									$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
Decaimento de $X_{su}$	-1															$k_{dec, X_{su}} X_{su}$
Decaimento de $X_{aa}$		-1														$k_{dec, X_{aa}} X_{aa}$
Decaimento de $X_{fa}$			-1													$k_{dec, X_{fa}} X_{fa}$
Decaimento de $X_{c4}$				-1												$k_{dec, X_{c4}} X_{c4}$
Decaimento de $X_{pro}$					-1											$k_{dec, X_{pro}} X_{pro}$
Decaimento de $X_{ac}$						-1										$k_{dec, X_{ac}} X_{ac}$
Decaimento de $X_{h2}$							-1									$k_{dec, X_{h2}} X_{h2}$
Consumo de Lactato (fer.)									-1	$Y_{lacf}$						$k_{m, lacf} \frac{S_{lac}}{K_s + S_{lac}} X_{lacf} I_4$
Consumo de Lactato (ox.)									-1		$Y_{laco}$					$k_{m, laco} \frac{S_{laco}}{K_s + S_{laco}} X_{laco} I_5$
Decaimento de $X_{lacf}$										-1						$k_{dec, X_{lacf}} X_{lacf}$
Decaimento de $X_{laco}$											-1					$k_{dec, X_{laco}} X_{laco}$
Consumo de fenol												-1		$Y_{ph}$		$k_{m, ph} \frac{S_{ph}}{K_s + S_{ph} + K_{I, ph}} X_{ph}$
Consumo de benzoato													-1	$Y_{mz}$		$k_{m, mz} \frac{S_{mz}}{K_s + S_{mz}} X_{mz} I_1$
Decaimento de $X_{ph}$																$k_{dec, X_{ph}} X_{ph}$
Decaimento de $X_{mz}$																$k_{dec, X_{mz}} X_{mz}$

\* Coeficientes de velocidade  $v_{i,j}$  e equações de velocidade  $\rho_j$

Fatores de inibição:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_{pH} I_{N,lim} \\
 I_2 &= I_{pH} I_{N,lim} I_{h2} \\
 I_3 &= I_{pH} I_{N,lim} I_{NH_3} X_{ac} \\
 I_4 &= I_{N,lim} \\
 I_5 &= I_{h2} I_{N,lim}
 \end{aligned}$$



***EESC • USP***