



# **Modelagem de Biodigestor para Produção de Biogás a Partir de Resíduos Lignocelulósicos**

**Diane Frauches Siqueira**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Magali Christe Cammarota

Janeiro de 2021

# MODELAGEM DE BIODIGESTOR PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

*Diane Frauches Siqueira*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

Aprovada por:

---

Maria Alice Zarur Coelho, D. Sc.

---

Priscila Filomena Fonseca Amaral, D. Sc.

Orientada por:

---

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD.

---

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2021

Siqueira, Diane Frauches.

Modelagem de Biodigestor para Produção de Biogás a Partir de Resíduos Lignocelulósicos/  
Diane Frauches Siqueira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

xiv, 67p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Magali Christe Cammarota.

1. Modelagem. 2. Biodigestor. 3. Biogás. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Magali Christe Cammarota. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre batalharam e me apoiaram; e a todos que direta ou indiretamente ajudaram a concluir esta etapa da minha vida.

*"I raise up my voice, not so that I  
can shout, but so that those without a  
voice can be heard. We cannot all  
succeed when half of us are held back."*

*(Malala Yousafzai)*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiro de agradecer aos meus pais, que batalharam muito para me proporcionar uma boa educação e tornar o meu caminho mais livre para que eu pudesse atingir os meus objetivos. A sua referência foi essencial para que eu acreditasse em mim mesma e aprendesse a não desistir frente aos obstáculos. Muito obrigada por todo o trabalho e dedicação em garantir que eu nunca me sentisse incapaz de perseguir meus sonhos.

À Legado Consultoria Júnior, muito obrigada por ser a peça essencial na minha jornada profissional. O que aprendi e vivenciei abriram diversas portas e fizeram com que eu encontrasse o meu caminho e paixão no mercado de trabalho. Todo o apoio de cada um de vocês que participaram dessa jornada comigo fez com que eu percebesse todo o meu potencial e acreditasse mais em mim mesma. As amizades que eu fiz na Legado e o tempo que passei com vocês será sempre uma parte muito especial da minha vida.

Aos amigos que fiz na faculdade e ao longo do intercâmbio, vocês foram e ainda são uma das maiores fontes de alegria. Conhecer cada um de vocês me tornou uma pessoa mais aberta e feliz e poder contar com o seu apoio me fez passar por diversos momentos difíceis, de forma que eu nunca me sentisse sozinha.

Gostaria de agradecer também a Escola de Química e a UFRJ que foram uma etapa essencial e disruptiva na minha vida acadêmica e pessoal. Pude conhecer e me relacionar com pessoas das mais diversas histórias de vida e aprender com professores excelentes, com uma paixão por ensinar apesar de todas as dificuldades que enfrentam diariamente.

Por último, gostaria de agradecer às minhas orientadoras Ofélia de Queiroz e Magali Christe. Vocês estiveram sempre presentes e dispostas a ajudar com qualquer dúvida que tivesse. O apoio e paciência de vocês foi muito importante para que eu finalizasse este trabalho no meio de tantas mudanças e dificuldades que passei ao longo desses anos. Foi uma honra ter vocês como professoras e orientadoras e muito obrigada por tudo o que proporcionam ao meio acadêmico e aos alunos da Escola de Química.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

## **MODELAGEM DE BIODIGESTOR PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS**

Diane Frauches Siqueira

Janeiro, 2021

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, D.SC.

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

O processo de digestão anaeróbia (DA) realiza a conversão de resíduos orgânicos de diversas indústrias a biogás, um substituto do metano de origem fóssil, e que apresenta menor geração de CO<sub>2</sub> na sua cadeia de produção. Entretanto, a complexidade da microbiota e dos substratos utilizados, juntamente com o alto número de variáveis e o difícil controle do processo, representam barreiras na condução de um processo eficiente. Para melhor prever os resultados da DA, a utilização de modelos matemáticos tem se provado uma forma mais rápida e eficiente para avaliar diferentes condições de reação. Neste trabalho, foi realizada a modelagem de um processo de DA de uma solução sintética que simulou o hidrolisado hemicelulósico da palha de sorgo. A partir da análise dos dados experimentais, 3 grupos de bateladas semelhantes foram determinados de acordo com a razão de arqueias metanogênicas/ácidos graxos voláteis (AGV). Cada grupo gerou um conjunto de parâmetros ideais a serem utilizados nas simulações. Ao analisar o uso de um modelo em 1 e 2 etapas, nos quais as etapas acidogênica e metanogênica ocorrem simultaneamente em um único reator ou em reatores separados, foi observado que o modelo em 1 etapa melhor se ajustou aos dados experimentais. Além disso, foi avaliada a influência da temperatura e de diferentes tempos de reação no rendimento de metano. A temperatura de 45°C e um tempo de reação de 4 dias produziu um total de 5,5L de metano (1,38 L/d), sendo a melhor condição apontada pelo modelo.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	1
1.2 OBJETIVO GERAL.....	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 BIOGÁS COMO ENERGIA RENOVÁVEL .....	4
2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA E RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	8
2.3 MODOS DE CONDUÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.	14
2.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	18
2.2.1 Modelo de Hill original.....	20
2.2.2 Modelo de Hill modificado (Modelo de Haugen) .....	23
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>26</b>
3.1 DETERMINAÇÃO DO MODELO.....	26
3.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE .....	30
3.3 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS.....	32
3.4. COMPARAÇÃO DO MODELO EM 1 ETAPA X 2 ETAPAS.....	35
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>37</b>
4.1 AVALIAÇÃO INICIAL DO MODELO.....	37
4.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE .....	42
4.3 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS.....	48
4.4 COMPARAÇÃO DO MODELO EM 1 ETAPA X 2 ETAPAS.....	56
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>63</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	63
5.2 SUGESTÕES .....	64
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Porcentagem de emissão de gases do efeito estufa (GHG) com origem antropogênica, de 1970 a 2010 .....	2
Figura 2 - Crescimento e distribuição mundial de plantas de biometano entre os anos de 2011 e 2015. (a) Crescimento do número de plantas de biometano existentes ao longo dos anos; (b) distribuição geográfica das plantas de biometano em 2015 .....	5
Figura 3 - Análise temporal e de área de estudo de pesquisas sobre biogás. (a) número de artigos publicados ao longo dos anos até 2019; (b) áreas de estudo dos documentos publicados ao longo dos anos .....	6
Figura 4 - Comparação da emissão de CO <sub>2</sub> equivalente em 3 diferentes cenários com ou sem a utilização de biogás .....	8
Figura 5 - Processo simplificado de digestão anaeróbia .....	12
Figura 6 - Comparação do processo de digestão anaeróbia de resíduo alimentar em etapa única e em 2 etapas .....	15
Figura 7 - Representação esquemática de um biodigestor: (a) biodigestor em uma etapa única; (b) biodigestor em 2 etapas .....	17
Figura 8 - Simulação inicial do modelo adaptado de Haugen para a modelagem de um processo de digestão anaeróbia em batelada simples. ....	37
Figura 9 - Simulação com modelo adaptado de Haugen de um processo de digestão anaeróbia em batelada simples após a modificação dos parâmetros k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , k <sub>3</sub> , k <sub>5</sub> , k <sub>d</sub> e k <sub>dc</sub> . ....	39
Figura 10 - Perfil de bactérias acidogênicas e arqueias metanogênicas (g SV/L)....	40
Figura 11 - Modelagem do processo de digestão anaeróbia na ausência de bactérias acidogênicas. ....	41
Figura 12 - Modelagem do processo de digestão anaeróbia na ausência de arqueias metanogênicas. ....	41
Figura 13 - Análise de sensibilidade nas respostas com variação nos parâmetros de – 20%. ....	46
Figura 14 - Análise de sensibilidade nas respostas com variação nos parâmetros de + 20%. ....	47

Figura 15 - Resultados obtidos para os parâmetros otimizados por grupo semelhante e para a otimização global. Os parâmetros de 1 a 6 correspondem a $k_1$ , $k_2$ , $k_3$ , $k_5$ , $k_d$ , $k_{dc}$ respectivamente.....	50
Figura 16 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 1. ....	51
Figura 17 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 2. ....	52
Figura 18 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 3. ....	53
Figura 19 - Concentração de bactérias acidogênicas ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).....	56
Figura 20 - Concentração de sólidos voláteis biodegradáveis ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).....	57
Figura 21 - Concentração de arqueias metanogênicas ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).....	58
Figura 22 - Concentração de ácidos graxos voláteis ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).....	59
Figura 23 - Volume de metano ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha). ....	60
Figura 24 - Modelagem em 1 etapa do processo de digestão anaeróbia para 20°C (linha azul), 30°C (linha verde) e 45°C (linha vermelha). ....	61

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito de diferentes pré-tratamentos na estrutura da biomassa lignocelulósica.....	10
Tabela 2 - Parâmetros utilizados na modelagem do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa.....	27
Tabela 3 - Condições iniciais utilizadas na modelagem do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa. ....	29
Tabela 4 - Análises de sensibilidade realizadas nas variáveis do modelo por meio de uma variação de 20% nos parâmetros.....	32
Tabela 5 - Resultados experimentais utilizados para a otimização do modelo e a sua posterior validação. Concentrações em g/L.....	33
Tabela 6 - Condições iniciais e tempo de reação utilizados na simulação do processo de digestão anaeróbia em 1 e 2 etapas.....	35
Tabela 7 - Condições de reação avaliadas para a determinação da condição ideal no processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa. ....	36
Tabela 8 - Parâmetros modificados utilizados no modelo do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa. ....	38
Tabela 9 - Número de cada parâmetro para a análise de sensibilidade e plotagem dos gráficos obtidos a partir da simulação.....	42
Tabela 10 - Compilação dos resultados da análise de sensibilidade contendo a máxima variação para cada resultado avaliado.....	43
Tabela 11 – Identificação dos grupos semelhantes por meio da razão microrganismo/substrato.....	49
Tabela 12 - Variação máxima nos parâmetros selecionados para a rotina de otimização e resultados obtidos para cada grupo de bateladas e para a otimização global.....	49
Tabela 13 - Resultado da simulação das 7 bateladas para cada grupo de parâmetros .....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADM1	Anaerobic Digestion Model nº 1
AGCL	Ácidos Graxos de Cadeia Longa
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
APFR	Reatores Anaeróbios de Fluxo Pistonado (do inglês anaerobic plug-flow reactor)
ASBR	Reatores Anaeróbios em Batelada Sequencial (do inglês anaerobic sequencing batch reactors)
CSTR	Reatores Contínuos Perfeitamente Agitados (do inglês continuous stirred-tank reactor)
DA	Digestão Anaeróbia
FW	Resíduo Alimentar (do inglês food waste)
GW	Resíduos Verdes (do inglês green waste)
HMF	hidroximetilfurfural
HRT	tempo de retenção hidráulica (do inglês hydraulic retention time)
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IWA	International Water Association
OLR	Carga orgânica volumétrica (do inglês organic loading rate)
SRT	tempo de retenção dos sólidos (do inglês solids retention time)
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
SVB	sólidos voláteis biodegradáveis

## LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	DIMENSÃO
$A_f$	constante de acidez	(g AGV/L)/(g SVB/L)
$b$	índice de tempo de retenção	
$B_0$	constante de biodegradabilidade	(g SVB/L)/(g SV/L)
$DQO_{cons}$	demanda química de oxigênio solúvel consumida	g/L
$DQO_s$	demanda química de oxigênio solúvel	g/L
$F_{alim}$	vazão de alimentação	L/d
$F_{met}$	vazão de metano	L CH <sub>4</sub> /d
$F_{obj}$	função objetivo	-
$i$	número de parâmetros	-
$K_d$	taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas	1/d
$K_{dc}$	taxa de mortalidade das arqueas metanogênicas	1/d
$k_i$	coeficientes estequiométricos	-
$K_i$	constante de inibição de AGV para acidogênese	g AGV/L
$K_{ic}$	constante de inibição de AGV para metanogênese	g AGV/L
$K_{imAGV}$	constante de inibição por ácidos graxos voláteis na etapa metanogênica	g AGV/L
$K_{met}$	constante de rendimento	L CH <sub>4</sub> /(g SV metanogênicos/L)
$K_{s,sc}$	constante de saturação para a acidogênese	g SVB/L
$K_{sc}$	constante de saturação para a metanogênese	g AGV/L
$p_0$	valor do parâmetro p original	-
$p_1$	valor do parâmetro p variado	-

$p_i$	parâmetro p original	-
$p_{i,máx}$	valor máximo do parâmetro p	-
$p_{i,min}$	valor mínimo do parâmetro p	-
$S_{AGV}$	concentração de ácidos graxos voláteis	g AGV /L
$S_{AGV_{in}}$	concentração de AGV inicial	g AGV/L
$S_{SV}$	concentração de sólidos voláteis	g SV/L
$S_{SVB}$	concentração de sólidos voláteis biodegradáveis, SVB	g SVB /L
$S_{SVB_{in}}$	concentração de SVB inicial	g SVB/L
$S_{SV_{in}}$	concentração de sólidos voláteis na corrente de entrada	g SV/L
$SV$	concentração de sólidos voláteis do lodo pré-adaptado	g SV /L
$S_{v,p}$	sensibilidade da variável v em relação ao parâmetro p	-
$T_{rea}$	temperatura do reator	°C
$T_{HRT}$	Tempo de retenção hidráulica	d
$T_{SRT}$	Tempo de retenção dos sólidos	d
$V$	volume do reator	L
$v_0$	valor da variável v original	-
$v_1$	valor da variável v após a variação no parâmetro	-
$V_{leito}$	volume do leito de lodo	L
$V_{met}$	volume de metano produzido	L
$V_{rea}$	volume útil do reator	L
$X_{acid}$	concentração de bactérias acidogênicas	g SV acidogênicas /L
$X_f$	concentração final de bactérias	g SV /L
$X_i$	concentração de bactérias da primeira batelada	g SV /L
$X_{met}$	concentração de arqueias metanogênicas	g SV metanogênicas /L

$Y$	coeficiente de rendimento das bactérias acidogênicas	g SV acidogênicas/g SVB
$Y_c$	coeficiente de rendimento das arqueias metanogênicas	g SV metanogênicas/g AGV
$Y_{DQO/AGV}$	fator de conversão de AGV em DQO <sub>s</sub>	-
$Y_{SV/DQO}$	fator de conversão de SV em DQO <sub>s</sub>	-
$y_1$	$S_{SVB}$ , concentração de SVB	g SVB/L
$y_2$	$S_{AGV}$ , concentração de AGV	g AGV/L
$y_3$	$X_{acid}$ , concentração de bactérias acidogênicas	g SV acidogênicas/L
$y_4$	$X_{met}$ , concentração de arqueias metanogênicas	g SV metanogênicas/L
$y_5$	volume de metano	L
$\theta_i$	valor do novo parâmetro	-
$\mu$	taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas	1/d
$\mu_c$	taxa específica de crescimento de arqueias metanogênicas	1/d
$\mu_m$	taxa máxima de reação da etapa acidogênica	1/d
$\mu_{mc}$	taxa máxima de reação da etapa metanogênica	1/d

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

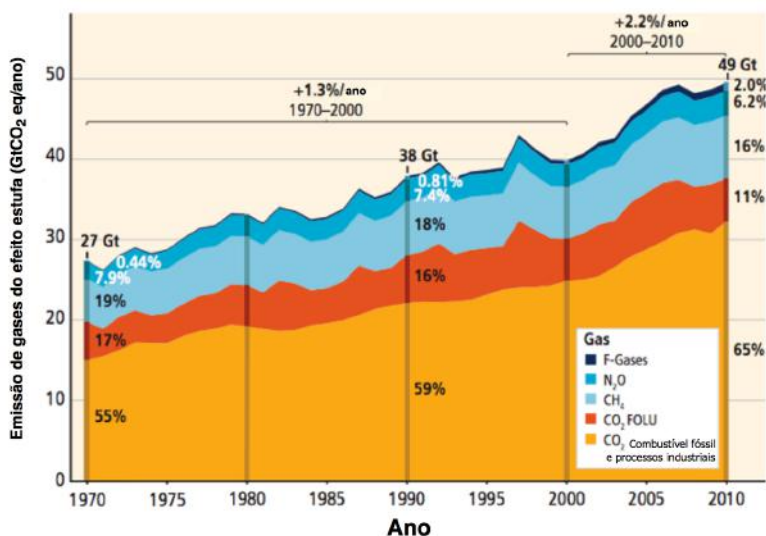
Ao longo da história, a pauta da sustentabilidade e uso adequado dos recursos consumidos e resíduos gerados coloca-se em evidência, atrelada a acontecimentos locais ou mundiais. A partir da revolução industrial, em meados do século XX, o planeta Terra foi palco de diversos desastres ecológicos e de um lento e persistente esgotamento de matérias-primas. A cada acontecimento, e por pressão popular, diversas conferências e acordos foram realizados e leis criadas, tendo como destaque a Conferência de Estocolmo, em 1972, e o Protocolo de Quioto, em 1997 (POTT; ESTRELA, 2017).

Em ambas ocasiões, as fontes de energia não renováveis utilizadas e a substituição destas por fontes renováveis foi questão de debate e de tomada de decisões. Na Conferência de Estocolmo foi feita a recomendação para os países avaliarem o uso de energia e todo o impacto da cadeia de produção, dando enfoque à procura de fontes alternativas (UNITED NATIONS, 1972). Já no Protocolo de Quioto diversos países se juntaram para criarem metas, dentre todas as debatidas, que estimulassem o uso de fontes renováveis para reduzir a emissão de gases do efeito estufa (LAU; LEE; MOHAMED, 2012).

De acordo com o relatório de 2014 do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) os gases produzidos pelo Homem com maior emissão são: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e gases fluorados, como pode ser visto na Figura 1. De 2000 a 2010, 76% das emissões foram de CO<sub>2</sub>, seguido por 16% de CH<sub>4</sub>; sendo que 47% das emissões dos gases são do setor de energia e 30% da indústria (IPCC PANEL, 2014).



**Figura 1 - Porcentagem de emissão de gases do efeito estufa (GHG) com origem antropogênica, de 1970 a 2010**



Fonte: Adaptado de (IPCC PANEL, 2014)

O biogás é produzido desde a segunda metade do século XIX, podendo ter como matéria-prima resíduos da indústria agropecuária, alimentícia e até mesmo urbanos. A sua produção é feita através da digestão anaeróbia destes resíduos e sua composição final irá variar de acordo com todo o processo utilizado, mas contendo de 45 a 85% de CH<sub>4</sub>, 14 a 45 % de CO<sub>2</sub> e quantidades menores de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> (ERIKSSON, 2010).

Infelizmente, por se tratar de um processo de digestão anaeróbia, a produção do biogás bruto é um processo lento, além de ser um sistema complexo e instável, o que dificulta o estudo e a viabilidade econômica desta fonte de energia (LYBERATOS; SKIADAS, 1999). Em especial, a digestão anaeróbia de resíduos sólidos lignocelulósicos, apesar de promissora, apresenta ainda mais desafios. Uma partícula de maior tamanho pode diminuir a produção de metano e a presença de lignina na sua estrutura requer pré-tratamentos para que possa ser digerida (PAUL; DUTTA, 2018).

Por esse motivo, a modelagem computacional é de extrema importância para que análises de diferentes condições de processo possam ser avaliadas e o comportamento da reação previsto, diminuindo o tempo necessário de bancada e um maior controle operacional (LYBERATOS; SKIADAS, 1999). Por meio de modelos matemáticos, é possível prever o comportamento dos sistemas e determinar as

condições ideais de operação com menor custo e maior rapidez (ANDREWS; GRAEF, 1971; BATSTONE; KELLER, 2003).

Apesar disso, a digestão anaeróbia é um processo com uma grande variedade de microrganismos e diversas reações e parâmetros. A criação de modelos matemáticos mais simples, apesar das perdas de análises pela simplificação, permite um menor custo computacional, mantendo uma boa acurácia de resultados (BATSTONE; KELLER, 2003; OWHONDAH *et al.*, 2016).

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é modelar o processo de produção de metano em um biorreator anaeróbio do tipo tanque agitado usando solução sintética que simula o hidrolisado hemicelulósico de sorgo como matéria-prima, em 1 e 2 etapas, e comparar os resultados da modelagem com os obtidos em um experimento laboratorial.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Realizar a modelagem do processo de produção de metano em biorreator anaeróbio do tipo tanque agitado a partir de solução sintética que simula o hidrolisado hemicelulósico de sorgo, no software MATLAB®, empregando dados da literatura;
- Realizar uma análise de sensibilidade nos parâmetros de forma a determinar os que mais influenciam nas variáveis do modelo;
- Otimizar os parâmetros de forma a obter resultados mais próximos dos obtidos no experimento laboratorial;
- Realizar a comparação do modelo em uma única etapa (acidogênese e metanogênese no mesmo reator) e em 2 etapas em separado (acidogênese e metanogênese em reatores separados) e determinar o que mais se ajusta aos dados experimentais;
- Determinar as melhores condições iniciais da reação (temperatura e tempo reacional) para aumento da produção de metano.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

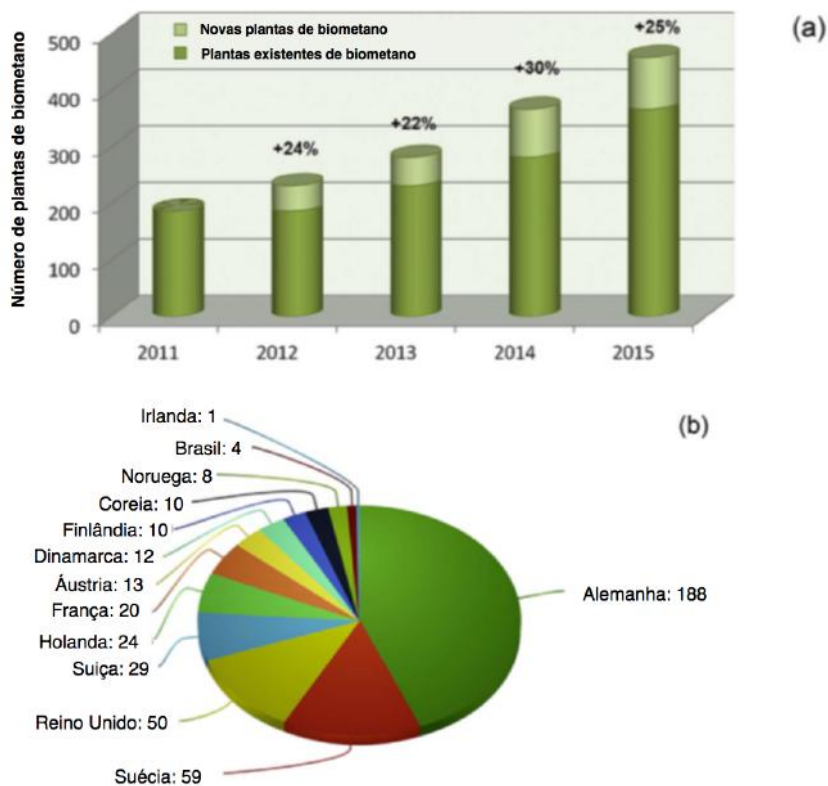
### 2.1 BIOGÁS COMO ENERGIA RENOVÁVEL

Biogás é uma fonte de energia renovável composta principalmente de metano e que utiliza como matéria-prima resíduos da indústria alimentícia, urbanos e da agropecuária. Através de um processo fermentativo de digestão anaeróbia, a biomassa residual é metabolizada e o gás produzido (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). A composição exata do biogás varia com a matéria-prima utilizada, as condições da reação e a tecnologia do processo de produção e purificação (ERIKSSON, 2010).

De acordo com uma análise de mercado realizada pela *Grand View Research*<sup>®</sup>, em 2019 o mercado global do biogás foi estimado em 55 bilhões de dólares americanos com uma estimativa de crescimento de 4,48% por ano até 2027. Este crescimento está alinhado com o aumento da demanda por fontes renováveis e redução da emissão de gases do efeito estufa em conjunto com programas políticos, a diminuição da oferta de combustíveis fósseis e o seu aumento de preço (MARKET ANALYSIS REPORT, 2020).

Com o passar dos anos a produção mundial de biometano vem crescendo e o número de plantas industriais com unidades de purificação de biogás a biometano mais que dobrou entre 2011 e 2015, como pode ser visto na Figura 2; sendo o maior número na Alemanha, com 188 plantas, enquanto o Brasil apresentou 4.

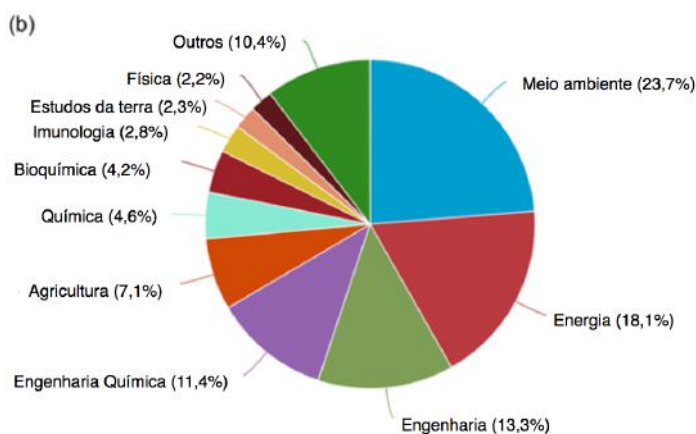
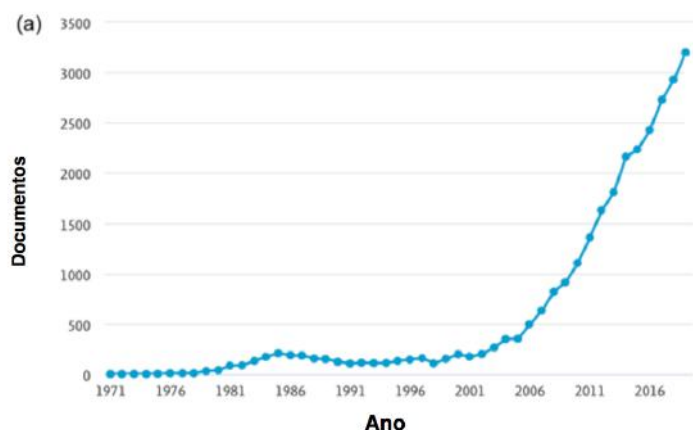
**Figura 2 - Crescimento e distribuição mundial de plantas de biometano entre os anos de 2011 e 2015. (a) Crescimento do número de plantas de biometano existentes ao longo dos anos; (b) distribuição geográfica das plantas de biometano em 2015**



Fonte: Adaptado de (ANGELIDAKI *et al.*, 2018)

Ao realizar uma análise do número de pesquisas publicadas sobre biogás, ao longo dos anos e das áreas de estudo dos artigos científicos é possível perceber um aumento expressivo por volta de 2005. A maior parte dos documentos (mais de 40%) estão associados a ciências ambientais e energia, como pode ser visto na Figura 3.

**Figura 3 - Análise temporal e de área de estudo de pesquisas sobre biogás. (a) número de artigos publicados ao longo dos anos até 2019; (b) áreas de estudo dos documentos publicados ao longo dos anos**



**Fonte: Autoria própria por meio da utilização da Base Scopus com a chave de pesquisa “Biogás” no título dos trabalhos.**

O biogás é resultado de um processo de digestão anaeróbia formada de duas etapas principais: acidogênese e metanogênese; no qual a matéria-prima é consumida por microrganismos produtores de ácidos graxos voláteis (bactérias acidogênicas) e metano (arqueias metanogênicas), na ausência de oxigênio (MAO *et al.*, 2015).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para a produção de biogás. O rendimento da fermentação da biomassa varia de acordo com o seu conteúdo de carboidratos, proteínas e lipídios. Resíduos lignocelulósicos com alta porcentagem de lignina tornam o processo de produção não eficiente (WEILAND, 2010), sendo

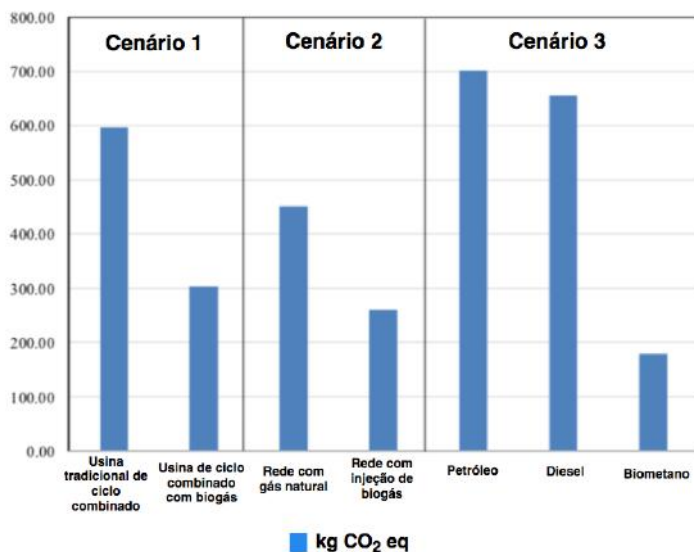
necessários pré-tratamentos para hidrolisar as estruturas e facilitar a digestão (CREMONEZ *et al.*, 2013).

Além do pré-tratamento, após o processo de digestão anaeróbia é necessária a purificação do biogás antes de ser utilizado. A purificação é necessária para aumentar a concentração de metano e diminuir a concentração de impurezas como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, em especial o sulfeto de hidrogênio pela sua característica tóxica e corrosiva. Em alguns países é necessário que a porcentagem de metano tratado final seja superior a 95% para que seja considerado com as mesmas especificações do gás natural, chamado de biometano (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). De acordo com o uso final do biogás, mais ou menos etapas de purificação podem ser necessárias (RAMÍREZ; GÓMEZ; CANTERO, 2015).

Os principais usos do biogás estão relacionados aos possíveis usos do gás natural, sendo o biogás um substituto de origem não fóssil, uma vez que sua porcentagem de metano seja suficiente para a aplicação em questão. Algumas das aplicações do biogás são: geração de energia (calor) ou cogeração (combinação de calor e eletricidade); injeção em redes de gás natural, uma vez purificado a biometano, de forma a reduzir a produção de gases do efeito estufa; combustível veicular; combustível para células a combustível de óxido sólido; e produção de hidrogênio por reforma catalítica (RAMÍREZ; GÓMEZ; CANTERO, 2015). Em 2019, a aplicação em combustível de veículos e eletricidade ocupavam a maior parcela do mercado (MARKET ANALYSIS REPORT, 2020).

Ao realizar uma análise de ciclo de vida do biogás em comparação com o gás natural e outros combustíveis fósseis, os resultados irão variar muito de acordo com a matéria-prima, os processos utilizados ao longo da cadeia produtiva e o uso final do produto (ERIKSSON, 2010). Em uma pesquisa de 2019, foram analisados 3 diferentes cenários: utilização de biogás para geração de eletricidade (cenário 1); purificação de biogás a biometano e injeção na rede de gás natural (cenário 2); e uso em combustível para veículos (cenário 3). Em todos os 3 cenários foi observada uma redução significativa na emissão de CO<sub>2</sub> equivalente, como pode ser visto na Figura 4. De fato, o biogás é um potencial substituto para diferentes formas de energia, uma vez que seja comprovada a viabilidade econômica do processo proposto (PÉREZ-CAMACHO; CURRY; CROMIE, 2019).

**Figura 4 - Comparação da emissão de CO<sub>2</sub> equivalente em 3 diferentes cenários com ou sem a utilização de biogás**



Fonte: Adaptado de (PÉREZ-CAMACHO; CURRY; CROMIE, 2019).

## 2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA E RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Existem 5 principais tipos de matéria-prima estudadas e utilizadas na produção de biometano: resíduos lignocelulósicos, resíduos sólidos urbanos, resíduos alimentícios, estrume animal e lodo ativado (MAO *et al.*, 2015).

Os resíduos lignocelulósicos possuem alto potencial para a produção de biogás; entretanto, alguns desafios dificultam o seu uso comercial. O tamanho das partículas, por exemplo, influencia no rendimento da reação; quanto maior a partícula, menor a produção de metano. O uso da digestão anaeróbia em estado sólido (ou digestão seca) para contornar esta questão tem sido estudado; entretanto o controle da reação e a instabilidade do processo dificultam o seu uso comercial (PAUL; DUTTA, 2018).

Outro desafio de extrema relevância para o uso de resíduos lignocelulósicos é a complexidade da sua estrutura, que possui em geral de 10 a 25% de lignina, requerendo uma etapa de pré-tratamento antes da digestão. A porcentagem de cada um dos componentes da parede celular irá variar de acordo com a matéria-prima utilizada, influenciando no rendimento final da produção de metano (MAO *et al.*, 2015).

Em geral, a composição da biomassa varia de 38 a 50% de celulose, 23 a 32% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina (PAUL; DUTTA, 2018).

A celulose é o principal componente da parede celular, é um polissacarídeo de estrutura linear composto de celobioses fortemente ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1, 4. As cadeias de celulose são interligadas por meio de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, formando microfibrilas de alta resistência. A sua estrutura é composta de 2 principais regiões: amorfa e cristalina, formadas de acordo com a orientação das moléculas. Quanto maior a cristalização da estrutura mais difícil é a degradação da celulose (ZHENG *et al.*, 2014).

A hemicelulose é uma estrutura mais amorfa que a celulose, composta de diferentes monômeros, sendo o principal o xilano. Devido à sua estrutura e ao baixo grau de polimerização, a hemicelulose é de mais fácil degradabilidade (ABRAHAM *et al.*, 2020).

Por último, a lignina é um polímero hidrofóbico, fenólico e ramificado que preenche o espaço entre a celulose e a hemicelulose. Uma vez que a parede celular começa a ser degradada, a lignina irá atuar como uma barreira física, diminuindo a eficiência do processo de digestão anaeróbia e tornando o pré-tratamento da biomassa necessário para a produção de biogás (ABRAHAM *et al.*, 2020; PAUL; DUTTA, 2018).

O pré-tratamento de biomassa lignocelulósica pode ser feito por meio de processos físicos, químicos e biológicos, com o objetivo de separar a lignina da celulose e hemicelulose (CREMONEZ *et al.*, 2013). Diferentes processos resultam em diferentes alterações na parede celular e devem ser escolhidos de acordo com a matéria-prima utilizada e o objetivo que se deseja atingir. Em geral, o uso de uma combinação de pré-tratamentos é recomendado para a obtenção de um maior rendimento e produção de metano (PAUL; DUTTA, 2018). Um resumo de diferentes pré-tratamentos e seus resultados pode ser visto na Tabela 1.

Para a biomassa lignocelulósica, pré-tratamentos com ácidos concentrados, oxidantes, solventes e metais têm custo alto em comparação com o valor da matéria-prima, embora sejam efetivos. De um ponto de vista econômico e de eficiência, o uso de vapor, água quente, amônia e a junção de pré-tratamentos térmicos e alcalinos são as opções mais atraentes. Como pode ser visto na Tabela 1, tratamentos muito



severos podem também levar à produção de inibidores como furfural e HMF, que afetam consideravelmente o processo de DA (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

**Tabela 1 - Efeito de diferentes pré-tratamentos na estrutura da biomassa lignocelulósica**

Pré-tratamento	Aumento da área de superfície acessível	Descristalização da celulose	Solubilização da hemicelulose	Solubilização da lignina	Alteração da estrutura da lignina	Formação de furfural / hidroximetilfurfural (HMF)
Mecânico	+	+				
Irradiação	+	-	-			-
Explosão a vapor	+		+	-	+	+
Água quente líquida	+	ND	+	-	-	-
Explosão a vapor catalisada	+		+	+/-	+/-	+
Ácido	+		+	-	+	+
Alcalino	+		-	+/-	+	-
Oxidativo	+	ND		+/-	+	-
Líquidos iônicos	+	+	-			
Térmico ácido	+	ND	+			+
Térmico alcalino	+	ND	-	+/-	+	-
Térmico oxidativo	+	ND	-	+/-	+	-
Explosão de fibra de amônia	+	+	-	+	+	-
Biológico	+	ND	+	+	+	

“+” = efeito alto; “-“ = efeito baixo; ND = não determinado; em branco = sem efeito

Fonte: adaptado de (ZHENG, ZHAO, *et al.*, 2014)

A biomassa tratada segue para o processo de digestão anaeróbia e produção de metano. Os microrganismos presentes no lodo inicial irão decompor, degradar ou transformar a biomassa em um ambiente isento de oxigênio. É um processo que ocorre naturalmente em muitos ambientes e envolve uma diversidade de

microrganismos que irão atuar em 4 principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, apresentadas na Figura 5 (CREMONEZ *et al.*, 2013).

A primeira etapa, de hidrólise, corresponde à hidrólise de macromoléculas (proteínas, carboidratos e lipídios) em seus monômeros, para que possam ser utilizados por bactérias acidogênicas. As enzimas extracelulares dos microrganismos envolvidos no processo de hidrólise convertem as macromoléculas em aminoácidos, açúcares, glicerol e ácidos graxos (CREMONEZ *et al.*, 2013, MEEGODA *et al.*, 2018). A hidrólise, assim como a metanogênese, são as etapas mais lentas da digestão anaeróbia, variando de acordo com a quantidade dos microrganismos presentes no meio (MEEGODA *et al.*, 2018).

Com as macromoléculas hidrolisadas, as bactérias acidogênicas são capazes de utilizar os produtos da hidrólise pela membrana celular produzindo ácidos graxos voláteis (AGV) e outros intermediários, correspondendo ao processo de acidogênese (MEEGODA *et al.*, 2018). Os AGV produzidos são, principalmente, ácido acético e alguns ácidos de cadeia mais longa (CREMONEZ *et al.*, 2013).

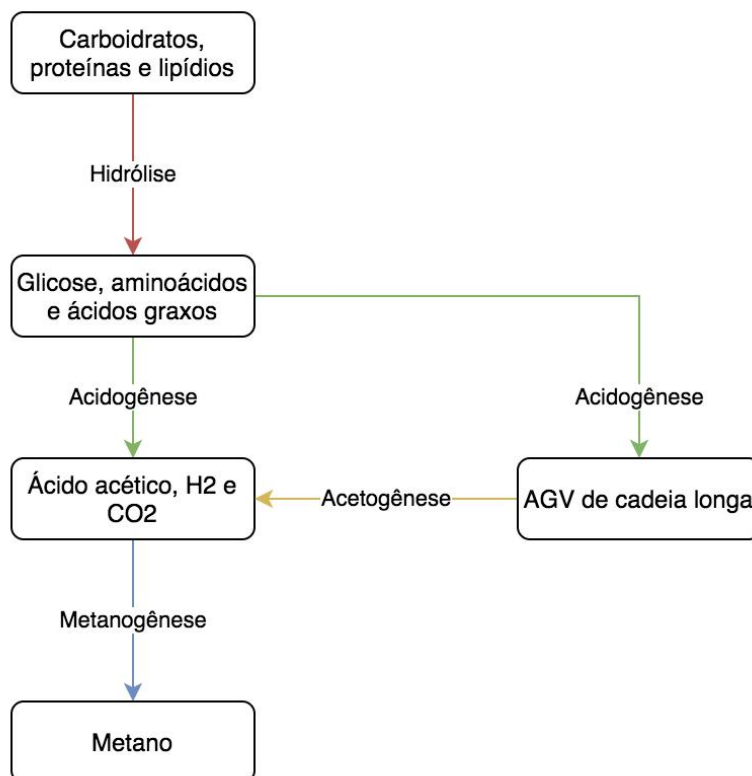
No processo de acetogênese, os AGV de cadeia mais longa são convertidos em acetato pelas bactérias acetogênicas. Esta etapa também produz hidrogênio, o qual é consumido por arqueias metanogênicas hidrogenotróficas (produtoras de metano a partir de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), permitindo que a pressão parcial de hidrogênio se mantenha em um nível favorável à manutenção da etapa acetogênica (MEEGODA *et al.*, 2018). As bactérias acetogênicas e as arqueias metanogênicas coexistem em uma relação de simbiose, ou seja, uma espécie vive do produto da outra. Caso as arqueias metanogênicas não utilizem o hidrogênio produzido pelas bactérias acetogênicas, os AGV acumulam no sistema (BAJPAI, 2017).

Uma vez produzido o acetato, é iniciada a última etapa da digestão anaeróbia, a metanogênese, na qual é produzido o metano (biogás). Esta etapa é a mais suscetível a inibições, sendo de mais difícil controle (MEEGODA *et al.*, 2018).

O consórcio microbiano presente no lodo inicial e que atua no processo de digestão anaeróbia consiste de bactérias anaeróbias facultativas ou estritas. Algumas espécies de bactérias presentes em digestores anaeróbios pertencem aos gêneros: *Clostridium*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Desulfovibrio*, *Corynebacterium*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Micrococcus*, *Bacillus*,

*Pseudomonas*, *Seimonas*, *Veillonella*, *Sarcina*, *Desulfobacter*, *Desulfomonas*, e *Escherichia coli*. Dentre as arqueias metanogênicas pode-se citar as seguintes espécies: *Methanobacterium formicicum*, *M. bryantic*, *M. thermoautotrophicum*; *Methanobrevibacter ruminantium*, *M. arboriphilus*, *M. smithii*; *Methanococcus vannielli*, *M. voltae*; *Methanomicrobium mobile*; *Methanogenium cariaci*, *M. marinsnigri*, *Methanospirillum hungatei* e *Methanosarcina barkei*. A microbiota do lodo irá variar de acordo com o tipo e origem da biomassa utilizada (BAJPAI, 2017).

**Figura 5 - Processo simplificado de digestão anaeróbia**



Fonte: Adaptado de (CREMONEZ et al., 2013).

Por envolver uma microbiota complexa e diversas etapas, o processo de digestão anaeróbia é de difícil controle. Ao longo das etapas, diversos inibidores podem influenciar no rendimento final da reação. Os principais inibidores são: ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), ácidos graxos voláteis, amônia, temperatura e pH (AMHA et al., 2018).

Na etapa de hidrólise e fermentação, as bactérias envolvidas são inibidas por altas concentrações de AGV e AGCL, além de alta pressão parcial de hidrogênio. A presença em excesso dos ácidos, que se ligam ao sítio ativo ou que impactam na estrutura química da enzima, resulta na diminuição da atividade das enzimas. A alta pressão parcial de hidrogênio, como já comentado anteriormente, afeta o equilíbrio da reação, diminuindo seu rendimento (AMHA *et al.*, 2018).

Os inibidores mais comuns da etapa de metanogênese são AGV e amônia. Embora uma concentração alta de AGV auxilie na relação de simbiose entre as bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas, concentrações mais elevadas podem desestabilizar esta relação, levando a um aumento da pressão parcial de hidrogênio (AMHA *et al.*, 2018). A amônia é produzida no processo de DA (digestão anaeróbia) pela degradação de proteínas e, embora em baixas concentrações seja favorável ao crescimento das bactérias, em altas concentrações é um inibidor das arqueias metanogênicas. A amônia é um inibidor mais fraco para hidrogenotróficas e mais forte para acetoclásticas (que produzem metano a partir de acetato), e pode levar à completa inibição da metanogênese (JIANG *et al.*, 2019).

Além da inibição pela presença de diferentes moléculas, a temperatura e o pH são fatores de extrema importância no processo de digestão anaeróbia. O pH ideal varia de 6,8 a 7,5. Em meios ácidos a atividade das enzimas é comprometida e em meios alcalinos ocorre a produção de anidrido sulfuroso e hidrogênio (CREMONEZ *et al.*, 2013).

Com relação à temperatura ideal para se operar o processo, a maior parte dos biodigestores na indústria utilizam condições mesofílicas, com temperaturas entre 20 e 40°C. Entretanto, estudos têm analisado a digestão anaeróbia em condições termofílicas, de 50 a 60°C. Resultados como a redução de patógenos, diminuição do tempo de retenção e um maior rendimento na produção de biogás têm aumentado a atenção para esta condição de reação (SHI *et al.*, 2013).

Uma técnica muito utilizada para aumentar a produção de biogás é a codigestão, que consiste na mistura de dois ou mais resíduos. Para biomassas lignocelulósicas, que possuem uma alta razão C/N, foi observado que a codigestão com biomassas de baixa razão C/N otimizou a produção de metano (PAUL; DUTTA, 2018). Um exemplo é a codigestão de estrume animal com biomassa lignocelulósica. O estrume animal possui alta quantidade de nitrogênio orgânico, enquanto que a

biomassa lignocelulósica possui alta quantidade de carbono. Logo, quando estes dois resíduos são misturados na codigestão, a produção de biogás é maximizada (PAUL; DUTTA, 2018).

### 2.3 MODOS DE CONDUÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo de produção de biogás, em laboratório e em larga escala na indústria, varia em termos de condição inicial, pré-tratamentos necessários, tempo de digestão e rendimento de metano e composição final, seguindo para etapas de purificação. Em geral, há duas principais formas de realizar a biodigestão: em uma etapa única ou em duas etapas. Na etapa única, todas as etapas da DA acontecem em um único reator, enquanto em duas etapas, as etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese são separadas da etapa de metanogênese (KIYASUDEEN *et al.*, 2016; SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020).

O processo de digestão anaeróbia em etapa única apresenta dificuldades de controle e baixo rendimento de metano. Como todas as etapas da DA acontecem em um mesmo reator, o sistema se torna instável e o acúmulo de AGV, amônia e outros inibidores afetam a etapa de metanogênese. Enquanto na DA realizada em 2 etapas, os intermediários das etapas de hidrólise e acidogênese ficam retidos na primeira batelada, não influenciando na batelada seguinte de metanogênese (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020).

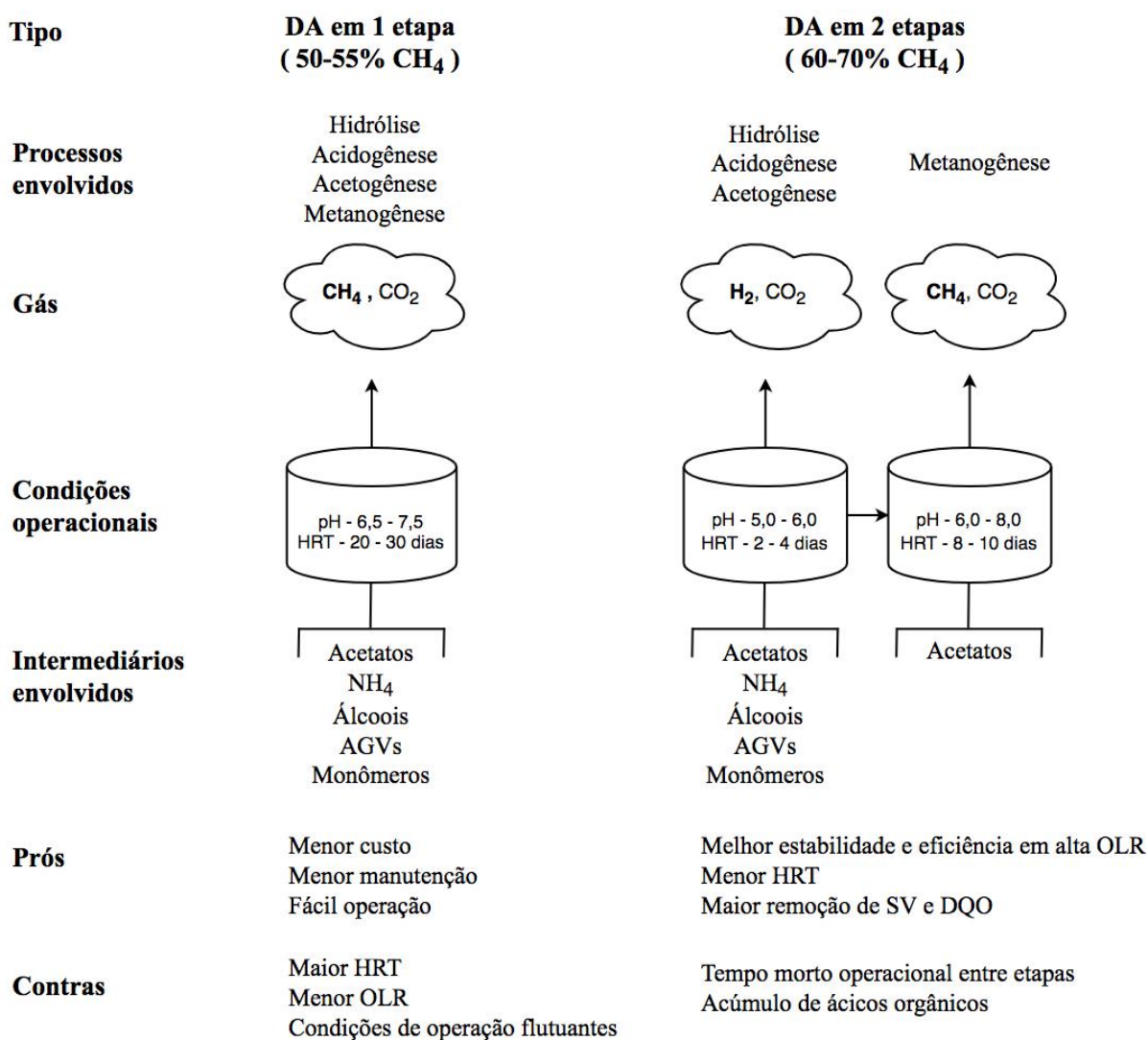
Já o processo em duas etapas aumenta a eficiência da digestão. Os tempos de retenção das etapas de hidrólise, acidogênica, acetogênica e metanogênica são diferentes. Uma vez que as etapas são separadas, é possível operar cada batelada em suas condições ideais e controlar melhor cada processo. Em conjunto com o tempo de retenção, o pH ideal de cada etapa também varia ligeiramente, de acordo com o consórcio de bactérias envolvido, sendo possível, em duas etapas, operar o processo em um pH mais básico na metanogênese (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020).

Além disso, quando a carga orgânica volumétrica (OLR) inicial é alta, ou seja, quando uma alta concentração de sólidos voláteis inicial é aplicada, amônia e AGV tendem a acumular no sistema. Com a separação em 2 etapas, estes inibidores ficam retidos à primeira batelada e a influência deles na etapa de metanogênese é reduzida,

permitindo obter maiores rendimentos de metano, mesmo com alta OLR (MARTINS, 2018).

Apesar das vantagens de se operar em 2 etapas, como maior estabilidade, menor tempo de retenção, e maior eficiência em altas concentrações de sólidos voláteis, o processo em etapa única é mais barato, requer menos manutenção e é de mais fácil operação (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020). Um resumo das condições de operação, rendimento da reação e prós e contras de cada método pode ser visto na Figura 6.

**Figura 6 - Comparação do processo de digestão anaeróbia de resíduo alimentar em etapa única e em 2 etapas**



Fonte: adaptado de (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020)

Como visto anteriormente, as condições de reação do processo de digestão anaeróbia variam de acordo com a matéria-prima utilizada e o destino final do biogás, mas além disso existem 3 principais formas de condução do processo: fermentação contínua, descontínua e semicontínua (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

A fermentação contínua é caracterizada por uma vazão constante do meio de cultura de forma que o volume do reator se mantenha constante ao longo da reação. Dessa forma, é possível operar o sistema em período estacionário por maior tempo. Com isso, a produtividade do processo aumenta, a implementação de controles da reação é mais fácil e menos mão de obra é necessária. Entretanto, há maior probabilidade de contaminações e mutações e pode ocorrer formação de espuma ou crescimento de microrganismos nas paredes do reator ou nos sistemas de entrada e saída de meio (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Na fermentação descontínua, ou em batelada, o meio de cultura e o inóculo são colocados no reator no instante inicial e a reação é realizada sem adição ou retirada de efluente, com o volume permanecendo constante. Com isso, esta forma de condução de reação pode levar a rendimentos mais baixos, visto que o substrato é adicionado somente uma vez e a inibição por produtos intermediários exerce maior influência do que em outras condições. Apesar disso, por ser um sistema fechado, há menores riscos de contaminação e um custo mais baixo. A fermentação descontínua também pode ocorrer de forma alimentada, onde nutrientes são adicionados ao reator ao longo do processo, o que gera um maior rendimento (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

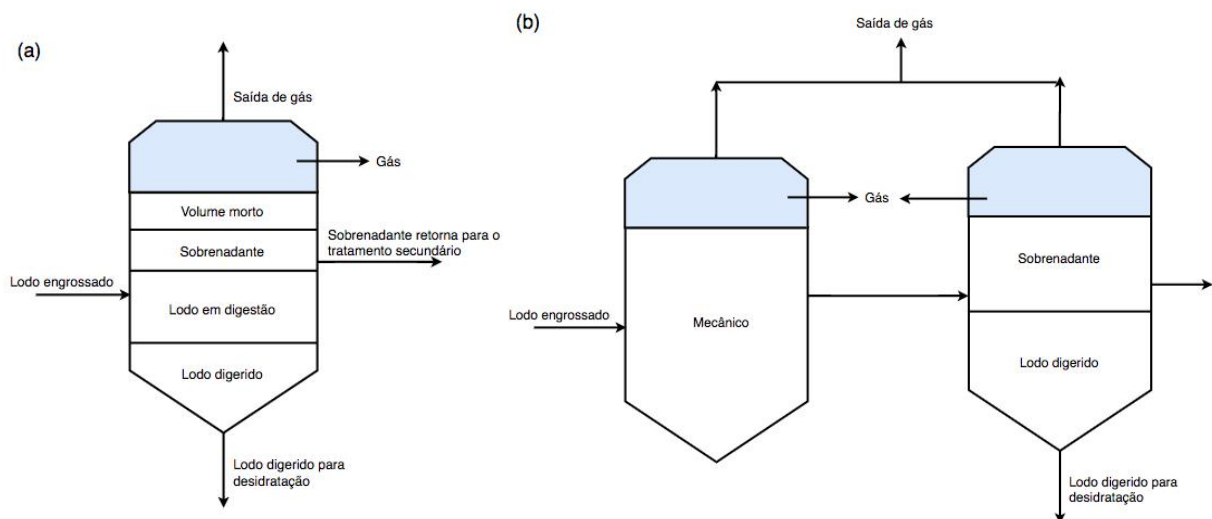
Por último, a fermentação semicontínua é composta de 3 principais operações: uma fermentação em batelada, o descarregamento de parte do mosto fermentado e o carregamento de meio de fermentação de mesmo volume para o início de uma segunda batelada. Desta forma, o meio fermentado da primeira batelada serve de inóculo para a segunda fermentação, podendo inclusive ser centrifugado para separar os microrganismos antes do início da terceira operação (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Os principais biodigestores utilizados no processo de digestão anaeróbia são reatores anaeróbios em batelada sequencial (ASBR, do inglês “anaerobic sequencing batch reactor”), reatores contínuos perfeitamente agitados (CSTR, do inglês “continuous stirred-tank reactor”) e reatores anaeróbios de fluxo pistonado (APFR, do inglês “Anaerobic Plug-Flow Reactor”). O ASBR é um único reator onde ocorre tanto o pré tratamento quanto a fermentação, por meio de ciclos de enchimento e

esvaziamento. No CSTR, os microrganismos são suspensos no digestor por meio de agitação contínua. E o APFR é um reator tubular sem agitação interna. Além dos reatores aqui mencionados, diversos outros já foram estudados, sendo que o reator ideal para cada processo varia de acordo com a biomassa utilizada (MAO *et al.*, 2015).

No processo em etapa única, o digestor é alimentado de forma intermitente. Em um reator em batelada alimentada, o substrato é adicionado, em geral uma vez ao dia, e a mesma quantidade de efluente é retirada. Já no processo em 2 etapas os reatores são configurados em série e o efluente do primeiro reator, onde ocorre a produção do ácido, é alimentado no segundo reator para que ocorra a produção do metano (HORAN; YASER; WID, 2018). Uma representação geral de biodigestores em etapa única ou em 2 etapas pode ser visto na Figura 7.

**Figura 7 - Representação esquemática de um biodigestor: (a) biodigestor em uma etapa única; (b) biodigestor em 2 etapas**



Fonte: Adaptado de (KIYASUDEEN *et al.*, 2016)

AKOBI *et al.* (2016) avaliaram a digestão anaeróbia de um tipo de madeira, uma biomassa lignocelulósica pré-tratada, em 1 e 2 etapas. Todas as amostras analisadas apresentaram um aumento no rendimento de metano quando as etapas de acidogênese e metanogênese foram realizadas separadas, representando um aumento médio de 45,95% em comparação à etapa única. E 3 das 4 amostras tiveram



aumento na eficiência de conversão de carbono orgânico dissolvido (COD) e diminuição do tempo de retenção (AKOBI *et al.*, 2016).

A separação das duas etapas ocorre devido à população microbiana atuante em cada etapa se encontrar mais ativa. No primeiro reator, as bactérias acidogênicas estão mais ativas e as arqueias metanogênicas se encontram em grande parte inibidas pelo pH e intermediários de reação. Mas ainda assim pode ser observada uma pequena produção de metano na primeira etapa (VIÑAS; MARTÍNEZ; BASELL *et al.*, 1993).

PAKARINEN *et al.* (2009) analisaram a produção de metano a partir de quatro diferentes substratos: silagem de grama sem pré-tratamento, silagem de grama pré-tratada com NaOH, porção sólida da biomassa pré-tratada e porção líquida da biomassa pré-tratada. Desta forma, foi possível observar tanto o efeito das duas etapas quanto o do pré-tratamento. Um aumento de 8% foi observado no rendimento de metano da silagem sem tratamento de 1 para 2 etapas, e de 64% na porção sólida da silagem pré-tratada. Isto se deve ao fato de que a primeira etapa da digestão elevou a eficiência da hidrólise do substrato sólido, resultando em aumento de solubilidade e produção de AGV (PAKARINEN; TÄHTI; RINTALA *et al.*, 2009).

## 2.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Apesar do potencial da digestão anaeróbia para utilização de resíduos urbanos, rurais e de indústrias na produção de biogás, o seu uso comercial apresenta alguns desafios. A dificuldade de controle do processo devido a variedade de substratos utilizados em diferentes bateladas, um complexo consórcio de bactérias e as diferentes etapas de reação envolvidas tornam difícil o escalonamento do processo. A sua alta instabilidade pode resultar em um baixo rendimento de metano, acúmulo de AGV e falhas no digestor (ANDREWS; GRAEF, 1971, LYBERATOS; SKIADAS, 1999).

Realizar diferentes bateladas em laboratório até que sejam encontradas as condições ideais de reação é um processo longo. Devido ao elevado tempo de reação de cada etapa, cada batelada pode durar semanas até que se tenham resultados. Por esses motivos, a modelagem computacional do processo é essencial para otimizar a

digestão anaeróbia e obter uma previsão dos resultados em menor tempo e com menor custo (ANDREWS; GRAEF, 1971; BATSTONE; KELLER, 2003).

Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para representar o processo de digestão anaeróbia. Em 1997, um grupo de pesquisadores da IWA (International Water Association) iniciaram a busca por um modelo geral, que pudesse ser adaptado a cada situação. Em 2002, foi publicado o modelo denominado ADM1 (Anaerobic Digestion Model nº 1). O ADM1 é um modelo que consiste de 26 estados dinâmicos, 9 populações microbianas catalisando 12 reações bioquímicas, um balanço iônico para controle de pH e transferência líquido-gás. A complexidade do modelo torna inviável o seu uso como rotina e, por isso, diversos estudos surgiram diminuindo o número de parâmetros, reações e variáveis, tornando-o mais simples (BATSTONE; KELLER, 2003; OWHONDAH *et al.*, 2016).

Modelos matemáticos de processos bioquímicos, em geral, possuem uma etapa limitante, a qual é a etapa mais lenta e capaz de causar falha no sistema quando submetida a condições de estresse cinético (LYBERATOS; SKIADAS, 1999). Com isso, modelos iniciais do processo de digestão anaeróbia consideravam somente a etapa limitante.

Andrews & Graef (1971) consideraram a metanogênese acetotrófica como a etapa limitante, visto que as arqueias acetotróficas produzem metano e CO<sub>2</sub> a partir de AGV e o seu tempo de crescimento é menor que o das bactérias acetogênicas. O modelo cinético utilizado para descrever o crescimento das bactérias foi a equação de Monod com inibição do substrato (ANDREWS; GRAEF, 1971).

Em 2016, Owhondah e colaboradores propuseram um modelo para a digestão anaeróbia de resíduos sólidos complexos, como resíduos alimentícios (FW) e resíduos verdes (GW) de origem urbana. O processo experimental foi realizado em 2 biodigestores com alimentação semicontínua, a 37°C e agitação intermitente, durante 112 e 176 dias para o GW e FW, respectivamente. Foram monitoradas as concentrações de metano, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e ácidos graxos voláteis (AGV). Para a modelagem do processo foram analisados modelos de 1 reação (1R), 2 reações (2R) e 3 reações (3R), nos quais foram consideradas somente as etapas de hidrólise e metanogênese, com inibição somente na segunda etapa e sem transferência líquido-gás (OWHONDAH *et al.*, 2016).

O modelo de Hill (1983) é outro muito utilizado no meio acadêmico. Ele foi criado para descrever a fermentação de resíduo animal. O substrato considerado no modelo são os sólidos voláteis e a fração biodegradável é calculada por meio da constante de biodegradabilidade e da constante de acidez. O modelo possui 4 variáveis de estado e não é considerada a etapa de hidrólise (HAUGEN; BAKKE; LIE, 2013; HILL, 1983).

### 2.2.1 Modelo de Hill original

O modelo de Hill considera somente as etapas acidogênica e metanogênica. Na etapa acidogênica, o material orgânico solúvel biodegradável é convertido em ácidos graxos voláteis, e na etapa metanogênica metano é produzido a partir dos AGV, segundo as reações estequiométricas (1) e (2), respectivamente:



sendo:

$k_i$  = coeficientes estequiométricos;

$S_{SV}$  = concentração de sólidos voláteis, SV (g SV/L)

$S_{SVB}$  = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis, SVB (g SVB /L);

$S_{AGV}$  = concentração de ácidos graxos voláteis, AGV (g AGV /L);

$X_{acid}$  = concentração de bactérias acidogênicas (g SV acidogênicas/L);

$X_{met}$  = concentração de arqueias metanogênicas (g SV metanogênicas/L).

Dessa forma, as 4 variáveis de estado consideradas são  $S_{SVB}$ ,  $S_{AGV}$ ,  $X_{acid}$  e  $X_{met}$ , resultando em um total de 4 equações de estado representadas nas equações (1) a (4) a seguir:

$$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu \frac{1}{Y} X_{acid} \quad (1)$$

$$\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGV_{in}} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu \frac{1 - Y}{Y} X_{acid} - \mu_c \frac{1}{Y_c} X_{met} \quad (2)$$

$$\frac{dX_{acid}}{dt} = \left( \mu - K_d - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{acid} \quad (3)$$

$$\frac{dX_{met}}{dt} = \left( \mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{met} \quad (4)$$

sendo:

$V$  = volume do reator (L);

$F_{alim}$  = vazão de alimentação (L/d)

$S_{SVBin}$  = concentração de SVB inicial (g SVB/L);

$S_{AGV_{in}}$  = concentração de AGV inicial (g AGV/L);

$\mu$  = taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas (1/d);

$\mu_c$  = taxa específica de crescimento de arqueias metanogênicas (1/d);

$K_d$  = taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas (1/d)

$K_{dc}$  = taxa de mortalidade das arqueias metanogênicas (1/d);

$Y$  = coeficiente de rendimento das bactérias acidogênicas (g acidogênicas / g SVB);

$Y_c$  = coeficiente de rendimento das arqueias metanogênicas (g metanogênicas / g AGV).

As taxas de mortalidade são arbitradas como 1/10 da taxa máxima de reação de cada etapa. Apesar da etapa metanogênica ser mais lenta que a acidogênica, fez-se uso do trabalho de Haugen para a determinação da taxa máxima das duas etapas como uma função da temperatura do reator, que varia de 20 a 60°C (equações 5 a 7).

$$\mu_m(T_{rea}) = \mu_{mc}(T_{rea}) = 0.013T_{rea} - 0.129 \quad (5)$$

$$K_d = 0.1\mu_m \quad (6)$$

$$K_{dc} = 0.1\mu_{mc} \quad (7)$$

sendo:

$T_{rea}$  = temperatura do reator (°C)

$\mu_m$  = taxa máxima de reação da etapa acidogênica (1/d)

$\mu_{mc}$  = taxa máxima de reação da etapa metanogênica (1/d)

Para o cálculo da porção biodegradável do substrato (SVB) e para a porção de ácidos graxos voláteis (AGV) inicial foram usadas as equações (8) e (9), respectivamente.

$$S_{SVBin} = B_0 * S_{SVin} \quad (8)$$

$$S_{AGVin} = A_f * S_{SVBin} \quad (9)$$

sendo:

$B_0$  = constante de biodegradabilidade [(g SVB/L)/(g SV/L)];

$S_{SVin}$  = concentração de sólidos voláteis na corrente de entrada (g SV/L).

$A_f$  = constante de acidez [(g AGV/L)/(g SVB/L)];

Por último, a taxa de produção de metano foi calculada de acordo com a equação 12 e a cinética considerada nas etapas foi a de Haldane (equações 11 e 12).

$$F_{met} = V \mu_c K_{met} \frac{1 - Y_c}{Y_c} X_{met} \quad (10)$$

$$\mu = \mu_m \frac{1}{\frac{K_s}{S_{SVB}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_i}} \quad (11)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{1}{\frac{K_{sc}}{S_{AGV}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_{ic}}} \quad (12)$$

sendo:

$F_{met}$  = vazão de metano (L CH<sub>4</sub>/d);

$K_{met}$  = constante de rendimento (L/g);

$K_s$  = constante de saturação para a acidogênese (g SVB/L);

$K_{sc}$  = constante de saturação para a metanogênese (g AGV/L)

$K_i$  = constante de inibição de AGV para acidogênese (g AGV/L)

$K_{ic}$  = constante de inibição de AGV para metanogênese (g AGV/L)

## 2.2.2 Modelo de Hill modificado (Modelo de Haugen)

Haugen e colaboradores realizaram modificações no modelo de Hill de forma a obter um modelo mais simplificado e adaptado à sua realidade (HAUGEN; BAKKE; LIE, 2013). Desta maneira, foram realizadas 5 principais modificações:

- Os parâmetros de reação  $1/Y$ ,  $(1-Y)/Y$ ,  $1/Y_c$  e  $k_{met}(1-Y_c)/Y_c$  foram substituídos por  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_5$ , respectivamente, e seus valores estimados;
- A cinética de Haldane foi substituída pela cinética de Monod (equações 13 e 14) para as duas etapas;
- As taxas de mortalidade foram substituídas por constantes (equações 15 e 16);
- O tempo de retenção hidráulica (HRT) do modelo de Hill é substituído pelo tempo de retenção dos sólidos (SRT) por meio da multiplicação por uma constante  $b$  (razão do tempo de retenção; igual a 1 no modelo de Hill original), segundo a equação 17.

$$\mu = \mu_m \frac{S_{SVB}}{K_s + S_{SVB}} \quad (13)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{S_{AGV}}{K_{sc} + S_{AGV}} \quad (14)$$

$$K_d = 0.02 \quad (15)$$

$$K_{dc} = 0.02 \quad (16)$$

$$T_{SRT} = b * T_{HRT} = b \frac{V}{F_{alim}} = \frac{V}{\frac{F_{alim}}{b}} \quad (17)$$

sendo:

$T_{SRT}$  = Tempo de retenção dos sólidos (d)

$T_{HRT}$  = Tempo de retenção hidráulica (d)

$b$  = índice de tempo de retenção

Uma comparação dos modelos de Hill e de Haugen pode ser vista no Quadro 1. Embora o modelo de Haugen seja aplicado originalmente para uma biomassa de resíduo animal, este foi o modelo escolhido como ponto de partida para a modelagem

do biorreator de produção de biogás a partir de resíduos lignocelulósicos, sendo as modificações necessárias realizadas.

O modelo proposto por Owhondah, apesar de ser aplicado para resíduos alimentares e verdes mais complexos, considera somente as etapas de hidrólise e metanogênese, não sendo aplicável para modelar o procedimento experimental avaliado neste trabalho, o que será melhor explicado no capítulo 3.

**Quadro 1. Comparativo do modelo de Hill e do modelo modificado proposto por Haugen para a modelagem da digestão anaeróbia**

	<b>Modelo de Hill</b>	<b>Modelo de Haugen</b>
<b>Equações de estado</b>	$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu \frac{1}{Y} X_{acid}$ $\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGVin} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu \frac{1-Y}{Y} X_{acid} - \mu_c \frac{1}{Y_C} X_{met}$ $\frac{dX_{acid}}{dt} = \left( \mu - K_d - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{acid}$ $\frac{dX_{met}}{dt} = \left( \mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{met}$	$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu k_1 X_{acid}$ $\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGVin} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu k_2 X_{acid} - \mu_c k_3 X_{met}$ $\frac{dX_{acid}}{dt} = \left( \mu - K_d - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{acid}$ $\frac{dX_{met}}{dt} = \left( \mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{met}$
<b>Cinéticas de reação</b>	$\mu = \mu_m \frac{1}{\frac{K_s}{S_{SVB}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_i}}$ $\mu_c = \mu_{mc} \frac{1}{\frac{K_{sc}}{S_{AGV}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_{ic}}}$	$\mu = \mu_m \frac{S_{SVB}}{K_s + S_{SVB}}$ $\mu_c = \mu_{mc} \frac{S_{AGV}}{K_{sc} + S_{AGV}}$
<b>Produção de metano</b>	$F_{met} = V \mu_c K_{met} \frac{1 - Y_C}{Y_C} X_{met}$	$F_{met} = V \mu_c k_5 X_{met}$
<b>Taxas de mortalidade</b>	$K_d = 0.1 \mu_m$ $K_{dc} = 0.1 \mu_{mc}$	$K_d = 0.02$ $K_{dc} = 0.02$
<b>Tempo de retenção</b>	$T_{HRT} = \frac{V}{F_{alim}}$	$T_{SRT} = b * \frac{V}{F_{alim}}$



### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 DETERMINAÇÃO DO MODELO

O processo a ser modelado foi analisado inicialmente por meio de experimentos laboratoriais de uma Dissertação realizada na Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro. O substrato utilizado foi uma solução sintética que simulou o hidrolisado do pré-tratamento de sorgo, o qual contém principalmente xilose. O processo de digestão anaeróbia deste substrato foi avaliado em dois estágios, sob condição mesofílica de 30°C em biorreator anaeróbio do tipo tanque agitado. Antes de início de cada estágio o lodo foi adaptado e o pH ajustado para 5 na acidogênese e 7 na metanogênese (DE MELLO, 2020).

O modelo escolhido para simular a biodigestão foi o modelo de Haugen (modelo de Hill modificado). Para que o mesmo estivesse de acordo com as condições experimentais, foram feitos ajustes para um processo em batelada simples no lugar de alimentada e para um volume de reator de 1L. Além disso, foi adicionado um parâmetro de inibição por ácido graxo volátil na etapa da metanogênese, de acordo com a descrição do modelo ADM1 (SONESSON, 2013). As equações utilizadas podem ser vistas a seguir.

$$\frac{dS_{SVB}}{dt} = -\mu k_1 X_{acid} \quad (18)$$

$$\frac{dS_{AGV}}{dt} = \mu k_2 X_{acid} - \mu_c k_3 X_{met} \quad (19)$$

$$\frac{dX_{acid}}{dt} = (\mu - K_d) X_{acid} \quad (20)$$

$$\frac{dX_{met}}{dt} = (\mu_c - K_{dc}) X_{met} \quad (21)$$

$$\mu = \mu_m \frac{S_{SVB}}{K_s + S_{SVB}} \quad (22)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{S_{AGV}}{K_{sc} + S_{AGV} + \frac{S_{AGV}^2}{K_{imAGV}}} \quad (23)$$

$$F_{met} = \mu_c k_5 X_{met} \quad (24)$$

$$\mu_m(T_{rea}) = \mu_{mc}(T_{rea}) = 0.013T_{rea} - 0.129 \quad (25)$$

Para a determinação do volume de metano foi utilizada a função cumtrapz do Matlab, que determina o valor acumulado de uma variável por meio da integral de um trapézio.

Os valores dos parâmetros utilizados foram também retirados do modelo de Haugen. Todos os parâmetros podem ser vistos na Tabela 2 abaixo.

**Tabela 2 - Parâmetros utilizados na modelagem do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa.**

Parâmetro	Valor
$k_1$	3,89 [g SVB/(g SV acidogênicas)]
$k_2$	1,76 [g AGV/(g SV acidogênicas)]
$k_3$	31,7 [g AGV/(g SV metanogênicas)]
$k_5$	26,3 [L CH <sub>4</sub> /(g SV metanogênicas/L)]
$K_s$	15,5 [g SVB/L]
$K_{sc}$	3,0 [g AGV/L]
$K_d$	0,02 [1/d]
$K_{dc}$	0,02 [1/d]
$\mu_m$	0,261 [1/d]
$\mu_{mc}$	0,261 [1/d]
$k_{imAGV}$	1,68 [g AGV/L]

**Fonte: Adaptado de (HAUGEN; BAKKE; LIE, 2013)**

sendo:

$K_{imAGV}$  = constante de inibição por ácidos graxos voláteis na etapa metanogênica (g AGV/L)

Para a conversão dos dados experimentais para os dados utilizados na modelagem foram feitas algumas considerações:

- O ácido graxo volátil é considerado como ácido acético;
- A variação de  $DQO_s$  ocorre no 1L de meio alimentado, desprezando-se o volume do leite de lodo para facilitar os cálculos;
- A concentração de microrganismos acidogênicos e metanogênicos da primeira batelada foi calculada de acordo com a equação 26.

$$X_i = SV * V_{leito}/V_{rea} \quad (26)$$

sendo:

$X_i$  = concentração de microrganismos da primeira batelada (g SV/L)

$SV$  = concentração de sólidos voláteis do lodo pré adaptado = 52,907 (g/L)

$V_{leito}$  = volume do leite de lodo = 1L

$V_{rea}$  = volume útil do reator = 2L

As bateladas foram feitas sequencialmente; logo, a concentração inicial de microrganismos da batelada seguinte é igual à concentração final da anterior.

O consumo de  $DQO_s$  foi utilizado para determinar a concentração final de microrganismos, de acordo com a equação 27.

$$X_f = X_i + \frac{DQO_{cons} * Y_{SV/DQO}}{V_{rea}} \quad (27)$$

Sendo:

$X_f$  = concentração final de microrganismos (g SV/L)

$DQO_{cons}$  = demanda química de oxigênio solúvel consumida (g/L)

$Y_{SV/DQO}$  = fator de conversão de SV em  $DQO_s$  (g SV/g  $DQO$ )

Os SVB (DQO biodegradável) foram calculados a partir da DQO, segundo a equação 28.

$$S_{SVB} = DQO_s - S_{AGV} * Y_{DQO/AGV} \quad (28)$$

Sendo:

$DQO_s$  = demanda química de oxigênio solúvel (g/L)

$Y_{DQO/AGV}$  = fator de conversão de AGV em  $DQO_s$  (g DQO/g AGV)

Na Tabela 3 são apresentados os valores iniciais adotados na modelagem do processo de digestão anaeróbia.

**Tabela 3 - Condições iniciais utilizadas na modelagem do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa.**

Variável	Valor
$S_{SVB}$	14,44 (g SVB/L)
$S_{AGV}$	3,44 (g AGV/L)
$X_{acid}$	26,45 (g SV acidogênicas/L)
$X_{met}$	26,45 (g SV metanogênicas/L)

Fonte: Adaptado de (DE MELLO, 2020).

As hipóteses assumidas para a modelagem do processo foram:

- Há um modelo universal que descreve o comportamento das bactérias desde que estas saiam da mesma condição de adaptação;
- A inibição por ácido graxo volátil ocorre somente na etapa metanogênica;
- O metano é transferido imediatamente à fase gasosa, não sendo considerada a transição líquido-gás;

- A concentração de biomassa é homogênea.

Desta forma, foi utilizado o software MATLAB® (MathWorks Inc.) para realizar as simulações dos processos no biodigestor. Para a resolução das equações diferenciais ordinárias foi utilizada a função `ode15s`, por se tratar de um problema mais rígido, com alta variação.

Para a validação do modelo foram feitos alguns testes que assegurassem as condições do experimento. O mesmo foi considerado válido quando seguia as seguintes regras:

- Não consumo de sólidos voláteis biodegradáveis na ausência de bactérias acidogênicas;
- Não produção de metano na ausência de bactérias metanogênicas;
- Apresentação de perfil de crescimento bacteriano correspondente com a literatura para um processo em batelada, com fases lag, exponencial, estacionária e de morte (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Estando o modelo pronto e validado, seguiu-se para a análise de sensibilidade dos parâmetros.

### 3.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Procedeu-se a uma análise de sensibilidade, com o intuito de determinar quais parâmetros possuem maior influência nas variáveis. Para tal, foi feita uma variação de 20% nos parâmetros em tempo de simulação de 6 dias. Desta forma, é possível determinar a influência dos parâmetros ao longo da batelada, para determinar os parâmetros mais importantes nas respostas do processo.

Cada parâmetro é variado independente dos outros, de forma a avaliar separadamente a influência nas respostas do modelo: concentração de bactérias acidogênicas ( $X_{acid}$ ), concentração de arqueias metanogênicas ( $X_{met}$ ), concentração de sólidos voláteis biodegradáveis ( $S_{SVB}$ ), concentração de ácidos graxos voláteis ( $S_{AGV}$ ) e volume de metano produzido ( $V_{met}$ ).

As condições iniciais utilizadas foram as mesmas descritas na Tabela 3. Desta forma, foram gerados 5 gráficos para a variação de 20% para cima e 5 para a variação de 20% para baixo em torno dos parâmetros descritos na Tabela 2. A equação 29 foi utilizada para a análise foi descrita por Haugen.

$$S_{v,p} = \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{v}{p}} \approx \frac{\frac{\Delta v}{v_0}}{\frac{\Delta p}{p_0}} = \frac{v_1 - v_0}{p_1 - p_0} \cdot \frac{p_0}{v_0} \quad (29)$$

sendo:

$S_{v,p}$  = sensibilidade da variável v em relação ao parâmetro p

$v_1$  = valor da variável v após a variação no parâmetro

$v_0$  = valor da variável v original

$p_1$  = valor do parâmetro p variado

$p_0$  = valor do parâmetro p original

Uma sensibilidade de 0,5 significa que uma variação de 20% no parâmetro causou uma variação de  $0,5 \cdot 20\% = 10\%$  na variável em questão. Um resumo das análises realizadas pode ser visto na Tabela 4.

Após a análise de sensibilidade, os parâmetros mais relevantes foram submetidos à etapa de otimização.

**Tabela 4 - Análises de sensibilidade realizadas nas variáveis do modelo por meio de uma variação de 20% nos parâmetros.**

Parâmetro (p)		Variável (v)				
		$X_{acid}$	$X_{met}$	$S_{SVB}$	$S_{AGV}$	$V_{met}$
1	$k_1$	$S_{X_{acid},k_1}$	$S_{X_{met},k_1}$	$S_{S_{svb},k_1}$	$S_{S_{agv},k_1}$	$S_{V_{met},k_1}$
2	$k_2$	$S_{X_{acid},k_2}$	$S_{X_{met},k_2}$	$S_{S_{svb},k_2}$	$S_{S_{agv},k_2}$	$S_{V_{met},k_2}$
3	$k_3$	$S_{X_{acid},k_3}$	$S_{X_{met},k_3}$	$S_{S_{svb},k_3}$	$S_{S_{agv},k_3}$	$S_{V_{met},k_3}$
4	$k_5$	$S_{X_{acid},k_5}$	$S_{X_{met},k_5}$	$S_{S_{svb},k_5}$	$S_{S_{agv},k_5}$	$S_{V_{met},k_5}$
5	$K_s$	$S_{X_{acid},k_s}$	$S_{X_{met},k_s}$	$S_{S_{svb},k_s}$	$S_{S_{agv},k_s}$	$S_{V_{met},k_s}$
6	$K_{sc}$	$S_{X_{acid},k_{sc}}$	$S_{X_{met},k_{sc}}$	$S_{S_{svb},k_{sc}}$	$S_{S_{agv},k_{sc}}$	$S_{V_{met},k_{sc}}$
7	$K_d$	$S_{X_{acid},k_d}$	$S_{X_{met},k_d}$	$S_{S_{svb},k_d}$	$S_{S_{agv},k_d}$	$S_{V_{met},k_d}$
8	$K_{dc}$	$S_{X_{acid},k_{dc}}$	$S_{X_{met},k_{dc}}$	$S_{S_{svb},k_{dc}}$	$S_{S_{agv},k_{dc}}$	$S_{V_{met},k_{dc}}$
9	$\mu_m$	$S_{X_{acid},\mu_m}$	$S_{X_{met},\mu_m}$	$S_{S_{svb},\mu_m}$	$S_{S_{agv},\mu_m}$	$S_{V_{met},\mu_m}$
10	$\mu_{mc}$	$S_{X_{acid},\mu_{mc}}$	$S_{X_{met},\mu_{mc}}$	$S_{S_{svb},\mu_{mc}}$	$S_{S_{agv},\mu_{mc}}$	$S_{V_{met},\mu_{mc}}$
11	$k_{imAGV}$	$S_{X_{acid},k_{imagv}}$	$S_{X_{met},k_{imagv}}$	$S_{S_{svb},k_{imagv}}$	$S_{S_{agv},k_{imagv}}$	$S_{V_{met},k_{imagv}}$

### 3.3 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS

Os parâmetros mais sensíveis foram então submetidos à otimização de forma a determinar o valor que minimizasse o erro entre o resultado experimental e o do modelo.

O trabalho experimental utilizado como base do estudo gerou 7 combinações de resultados. Como a cada etapa o lodo era adaptado à nova condição de reação, as concentrações finais da etapa acidogênica e inicial da metanogênica diferem ligeiramente. Por causa dessa diferença, foi considerada a média dos valores para

sua utilização na modelagem. Os conjuntos de dados experimentais podem ser vistos na Tabela 5.

**Tabela 5 - Resultados experimentais utilizados para a otimização do modelo e a sua posterior validação. Concentrações em g/L.**

Batelada		$X_{acid,i}$	$X_{acid,f}$	$X_{met,i}$	$X_{met,f}$	$S_{SVB,i}$	$S_{SVB,f}$	$S_{AGV,i}$	$S_{AGV,f}$	$V_{met}$ (L)
1	Acid.	26,45	26,78	0,00	0,00	14,44	8,38	3,44	4,19	-
	Met.	0,00	0,00	26,45	26,66	8,38	8,38	4,19	2,05	3,79
2	Acid.	27,32	27,79	0,00	0,00	13,91	1,67	4,64	9,10	-
	Met.	0,00	0,00	26,66	26,83	1,67	1,67	9,10	1,59	2,93
3	Acid.	28,53	28,88	0,00	0,00	11,85	6,29	5,64	6,82	-
	Met.	0,00	0,00	26,83	27,09	6,29	6,29	6,82	1,60	4,48
4	Acid.	29,31	29,46	0,00	0,00	11,86	6,99	5,57	6,72	-
	Met.	0,00	0,00	27,09	27,31	6,99	6,99	6,72	1,27	4,64
5	Acid.	30,01	30,49	0,00	0,00	14,29	8,20	3,98	4,75	-
	Met.	0,00	0,00	27,31	27,59	8,20	8,20	4,75	1,03	4,65
6	Acid.	30,87	31,07	0,00	0,00	15,90	10,24	1,59	3,41	-
	Met.	0,00	0,00	27,59	27,83	10,24	10,24	3,41	0,92	4,82
7	Acid.	31,21	31,27	0,00	0,00	15,07	10,98	2,62	3,36	-
	Met.	0,00	0,00	27,83	28,06	10,98	10,98	3,36	0,62	4,73

Fonte: adaptado de (DE MELLO, 2020).

Devido a diferenças no comportamento dos microrganismos ao longo das bateladas, foi feita uma análise prévia à otimização para determinar grupos semelhantes dentre os dados experimentais. Esta análise foi feita observando o perfil dos resultados e condições reacionais, de forma a encontrar padrões dentre os conjuntos de dados.

Após a determinação dos grupos semelhantes, a otimização foi realizada para cada grupo separadamente, de forma a determinar os parâmetros ideais de cada, além de avaliar os que mais variam entre eles. Por último, uma otimização global, com todos os grupos, foi feita com os parâmetros mais variáveis.



A rotina de otimização foi feita por meio da função `fminsearch`, uma função multivariável irrestrita que não necessita de derivadas. Para que fossem restringidas as variações nos parâmetros, de forma a mantê-los dentro de uma faixa condizente com a literatura, foi feita uma mudança de variável (equação 30) onde o valor máximo e mínimo dos parâmetros fosse determinado.

$$\theta_i = \sqrt{\frac{p_i - p_{i,\min}}{p_{i,\max} - p_i}} \quad (30)$$

Sendo:

$\theta_i$  = valor do novo parâmetro

$p_i$  = parâmetro  $p$  original

$p_{i,\min}$  = valor mínimo do parâmetro  $p$

$p_{i,\max}$  = valor máximo do parâmetro  $p$

$i$  = número de parâmetros

O valor mínimo dos parâmetros foi de 0% do original e o máximo, de 200%, ou seja, uma variação de 100% em torno do valor original. Após a restrição do espaço de variação, de forma a se obter o valor do parâmetro correto é necessário que seja realizada a transformação inversa, segundo a equação 31.

$$p_i = p_{i,\min} + (p_{i,\max} - p_{i,\min}) \frac{\theta_i^2}{1 + \theta_i^2} \quad (31)$$

Além disso, para que os dados fossem analisados na mesma escala e evitar erros, as variáveis passaram por um processo de normalização para que fossem inseridas na função objetivo. A normalização foi feita através do método min-max, de acordo com a equação 32.

$$y_{\text{norm}} = \frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \quad (32)$$

Com o modelo otimizado foi possível avaliar qual modo de operação melhor se ajusta aos dados experimentais, o modelo em 1 ou 2 etapas, e determinar as melhores condições de reação.

### 3.4. COMPARAÇÃO DO MODELO EM 1 ETAPA X 2 ETAPAS

Com o modelo otimizado foi proposta a comparação do modelo em 1 e 2 etapas a fim de determinar qual melhor se ajusta ao experimento laboratorial. Uma nova rotina de simulação foi criada onde a concentração de arqueias metanogênicas na fase acidogênica fosse zerada e a concentração de bactérias acidogênicas na fase metanogênica também fosse zerada. Essa hipótese foi assumida visto que o lodo nos experimentos foi adaptado de forma que as populações específicas de cada etapa estivessem inibidas na fase em que não participam. Além disso, os valores finais de substrato da primeira etapa serviram como condição inicial da segunda etapa. As condições iniciais e o tempo de reação utilizados no modelo em 1 e em 2 etapas pode ser visto na Tabela 6.

**Tabela 6 - Condições iniciais e tempo de reação utilizados na simulação do processo de digestão anaeróbia em 1 e 2 etapas.**

Etapa		1 etapa	2 etapas
Acidogênese + Metanogênese	$S_{SVB}$	31,21 [g SVB/L]	-
	$S_{AGV}$	29,21 [g AGV/L]	-
	$X_{acid}$	15,07 [g SV acidogênicas/L]	-
	$X_{met}$	2,62 [g SV metanogênicas/L]	-
	<i>Tempo</i>	6 dias	-
Acidogênese	$S_{SVB}$	-	31,21 [g SVB/L]
	$S_{AGV}$	-	29,21 [g AGV/L]
	$X_{acid}$	-	15,07 [g SV acidogênicas/L]
	$X_{met}$	-	0 [g SV metanogênicas /L]
	<i>Tempo</i>	-	2 dias
Metanogênese	$S_{SVB}$	-	Valor do $S_{SVB}$ final da etapa acidogênica
	$S_{AGV}$	-	Valor do $S_{AGV}$ final da etapa acidogênica
	$X_{acid}$	-	0 [g SV acidogênicas /L]
	$X_{met}$	-	2,62 [g SV metanogênicas /L]
	<i>Tempo</i>	-	4 dias

Fonte: adaptado de (DE MELLO, 2020).

Para o tempo de simulação de cada etapa foi utilizado o tempo realizado nos experimentos, de 48 horas (2 dias) para a etapa acidogênica e 96h (4 dias) para a etapa metanogênica. Os dados experimentais e simulados foram plotados e o desvio-padrão calculado para determinar o modelo que melhor se ajustava aos dados experimentais.

Com o melhor modelo determinado, a última etapa a ser realizada é a determinação da melhor condição de reação, que gera a produção de um maior volume de metano. As variáveis analisadas foram o tempo de reação para cada etapa e a temperatura. Desta forma, 3 temperaturas e 4 tempos de reação diferentes foram analisados. As temperaturas escolhidas foram de 20°C, 30°C e 45°C mantendo-se uma faixa mesofílica. E os tempos de reação de 4, 6, 8 e 10 dias, se dividindo em acidogênese e metanogênese na mesma proporção que o experimento original (1:3) no caso do modelo em 2 etapas se provar o melhor ajustado. As 12 combinações das condições avaliadas podem ser vistas na Tabela 7.

**Tabela 7 - Condições de reação avaliadas para a determinação da condição ideal no processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa.**

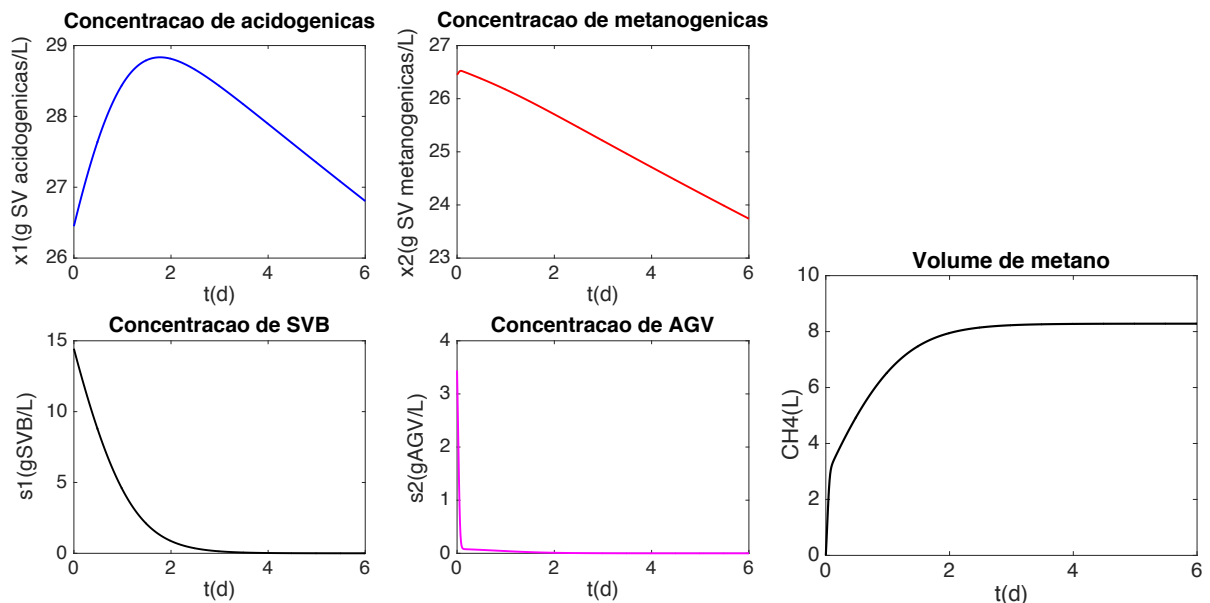
Conjunto	Temperatura (°C)	Acidogênese	Metanogênese
		Tempo (dias)	Tempo (dias)
1	20	1,3	2,7
2	20	2	4
3	20	2,6	5,4
4	20	3,3	6,7
5	30	1,3	2,7
6	30	2	4
7	30	2,6	5,4
8	30	3,3	6,7
9	45	1,3	2,7
10	45	2	4
11	45	2,6	5,4
12	45	3,3	6,7

## 4 RESULTADOS

### 4.1 AVALIAÇÃO INICIAL DO MODELO

Foi realizada uma simulação do processo de digestão anaeróbia com o modelo completo em 1 etapa para avaliar possíveis parâmetros que resultassem em curvas muito fora do observado nos experimentos, e para que estes fossem previamente ajustados. O resultado pode ser visto na Figura 8.

**Figura 8 - Simulação inicial do modelo adaptado de Haugen para a modelagem de um processo de digestão anaeróbia em batelada simples.**



Pode ser observado que o consumo de AGV é muito rápido, sendo sua concentração esgotada nos primeiros minutos do processo. E tanto o consumo total de SVB quanto o volume de metano produzido são muito maiores que os valores obtidos experimentalmente (vide Tabela 5), e não condizentes com valores usualmente observados em unidades instaladas, assim como a redução acentuada das populações acidogênicas e metanogênicas.

Por conta disso, foram feitas uma série de tentativas para obter valores finais mais próximos dos experimentais (Tabela 5, batelada 1). Como resultado, os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $k_d$  e  $k_{dc}$  foram modificados manualmente. Com essas

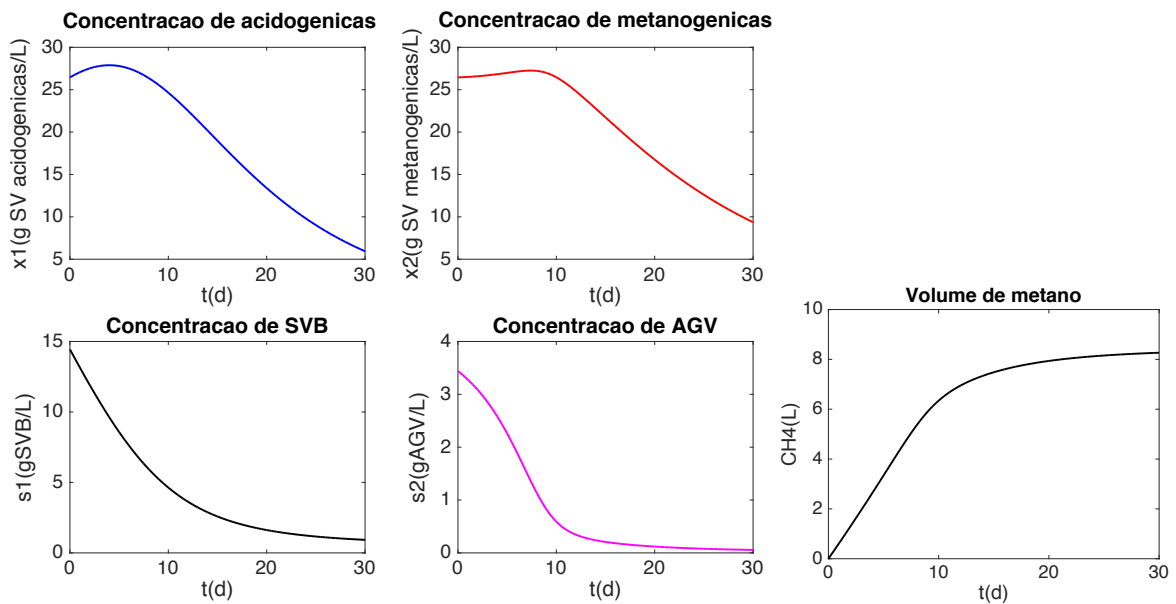
modificações, a concentração de AGV passou a diminuir mais gradativamente, o volume final de metano diminuiu e as concentrações finais de AGV e SVB aumentaram, resultando em valores mais próximos dos experimentais. Essa diferença dos parâmetros originais utilizados por Haugen e os modificados pode ser explicada pelos diferentes substratos e inóculos utilizados nas DAs. Enquanto o modelo de Haugen modela um processo de DA de biomassa de resíduo animal, os experimentos realizados por De Mello utilizaram hidrolisado de biomassa lignocelulósica, matérias-primas com características distintas. Os parâmetros modificados, que serão utilizados no modelo, podem ser vistos na Tabela 8.

**Tabela 8 - Parâmetros modificados utilizados no modelo do processo de digestão anaeróbia de hidrolisado de sorgo biomassa.**

Parâmetro	Parâmetro de Haugen	Parâmetro modificado
$k_1$	3,89 [g SVB/(g SV acidogênicas)]	0,389 [g SVB/(g SV acidogênicas)]
$k_2$	1,76 [g AGV/(g SV acidogênicas)]	0,176 [g AGV/(g SV acidogênicas)]
$k_3$	31,7 [g AGV/(g SV metanogênicas)]	0,417 [g AGV/(g SV metanogênicas)]
$k_5$	26,3 [L CH <sub>4</sub> /(g SV metanogênicas/L)]	0,363 [L CH <sub>4</sub> /(g SV metanogênicas/L)]
$K_s$	15,5 [g SVB/L]	15,5 [g SVB/L]
$K_{sc}$	3,0 [g AGV/L]	3,0 [g AGV/L]
$K_d$	0,02 [1/d]	0,1 [1/d]
$K_{dc}$	0,02 [1/d]	0,065 [1/d]
$\mu_m$	0,261 [1/d]	0,261 [1/d]
$\mu_{mc}$	0,261 [1/d]	0,261 [1/d]
$k_{imAGV}$	1,68 [g AGV/L]	1,68 [g AGV/L]

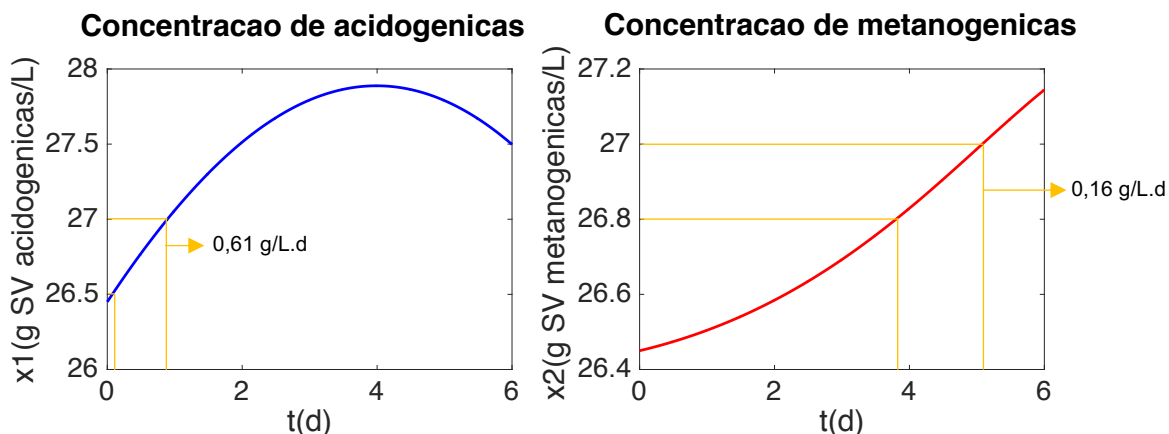
Com isso, os valores das variáveis ficaram mais próximos dos dados experimentais apresentados na Tabela 5. A Figura 9 apresenta os novos resultados para as respostas simuladas em um período de 30 dias, de forma a representar o perfil completo das curvas.

**Figura 9 - Simulação com modelo adaptado de Haugen de um processo de digestão anaeróbia em batelada simples após a modificação dos parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $k_d$  e  $k_{dc}$ .**



Com o modelo ajustado empiricamente, iniciou-se os testes para a sua validação. Primeiro, foi avaliado se o perfil de crescimento bacteriano correspondia ao apresentado na literatura para um processo em batelada, com as fases lag, exponencial, estacionária e de morte. A fase lag foi a única não presente na simulação para as bactérias acidogênicas, o que pode ser explicado pela adaptação do lodo anaeróbio empregado como inóculo ao hidrolisado e pelos poucos dados experimentais utilizados na simulação (Figura 10). Além disso, a taxa máxima de crescimento das bactérias acidogênicas (0,61 g SV acidogênicas/L.d), obtida pela divisão da variação da concentração pelo tempo na fase exponencial (Figura 10), é maior que a das arqueias metanogênicas (0,16 g SV metanogênicas/L.d), o que condiz com o observado por Meegoda (2018).

Figura 10 - Perfil de bactérias acidogênicas e arqueias metanogênicas (g SV/L).

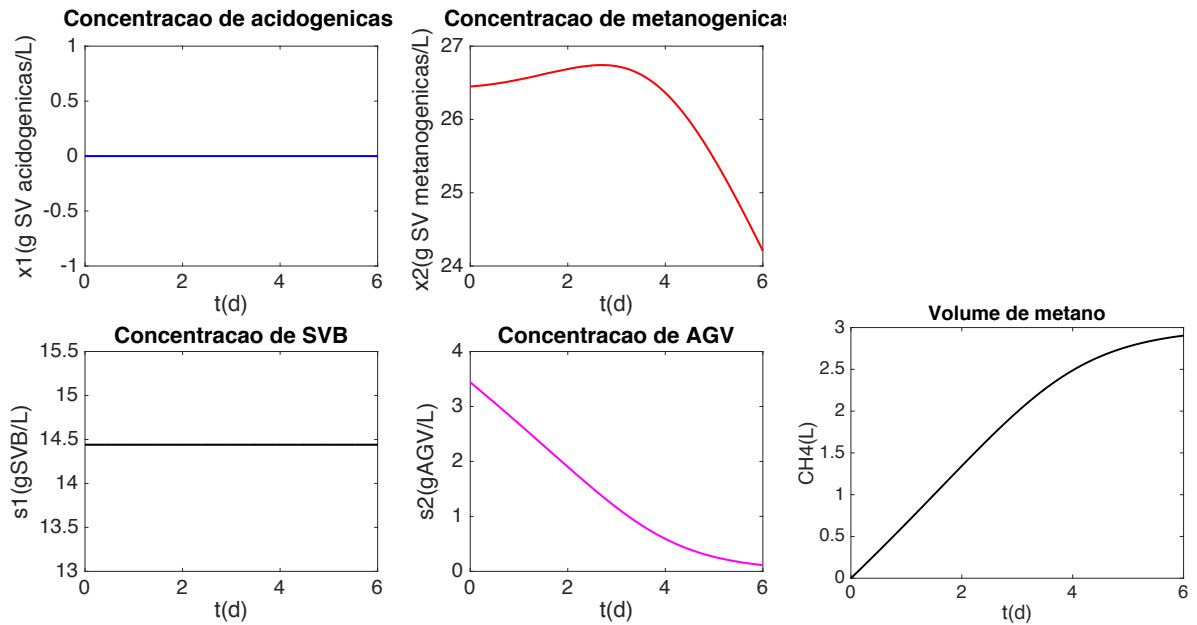


Nos testes seguintes, a concentração de bactérias acidogênicas e arqueias metanogênicas foi zerada para que fosse observado a ocorrência ou não de consumo de SVB e produção de metano respectivamente. Este comportamento deve ocorrer visto que os sólidos voláteis biodegradáveis são consumidos somente pelas acidogênicas e as metanogênicas são as únicas que produzem metano.

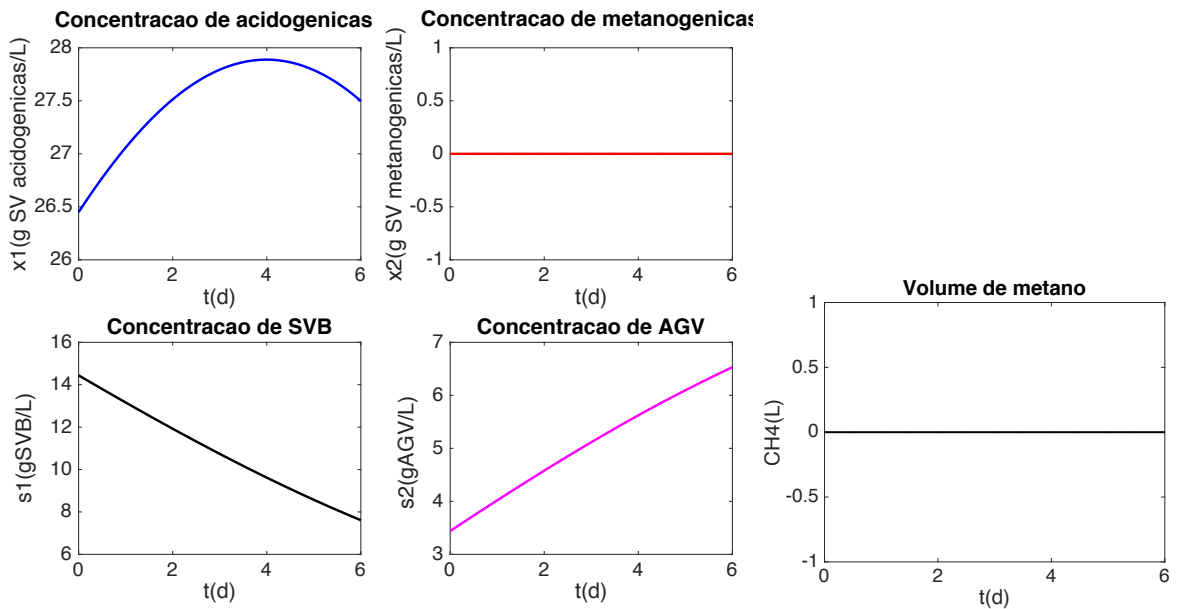
Como pode ser visto na Figura 11, a concentração de SVB se manteve constante durante a operação simulada com ausência de acidogênicas. Além disso, como não houve produção de AGV a partir dos SVB pelas acidogênicas, a produção de metano menor, pois este foi produzido somente a partir do AGV presentes no início da reação.

Na Figura 12 observa-se que não houve produção de metano na ausência das arqueias metanogênicas, além de não ter ocorrido consumo de AGV. Ao contrário, a concentração de AGV aumentou devido à acidogênese dos SVB. Os resultados obtidos validam quantitativamente o modelo para descrever um processo de digestão anaeróbia em batelada simples.

**Figura 11 - Modelagem do processo de digestão anaeróbia na ausência de bactérias acidogênicas.**



**Figura 12 - Modelagem do processo de digestão anaeróbia na ausência de arqueias metanogênicas.**





## 4.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade do modelo foi feita para uma variação de 20% para cima e para baixo nos valores dos 11 parâmetros apresentados no capítulo 3 e de acordo com a equação 31. As variáveis analisadas foram as 4 variáveis de estado (concentração de bactérias acidogênicas, arqueias metanogênicas, AGV e SVB) e o volume de metano produzido. Os gráficos apresentam a sensibilidade das respostas ao longo do tempo, sendo o eixo x os parâmetros, o eixo y a sensibilidade e o eixo z o tempo. A legenda dos parâmetros nos gráficos segue a Tabela 9 a seguir.

**Tabela 9 - Número de cada parâmetro para a análise de sensibilidade e plotagem dos gráficos obtidos a partir da simulação.**

Parâmetro	Valor
$k_1$	1
$k_2$	2
$k_3$	3
$k_5$	4
$K_s$	5
$K_{sc}$	6
$K_d$	7
$K_{dc}$	8
$\mu_m$	9
$\mu_{mc}$	10
$K_{imAGV}$	11

As Figuras 13 e 14 mostram a sensibilidade das respostas, consolidadas na Tabela 10.

**Tabela 10 - Compilação dos resultados da análise de sensibilidade contendo a máxima variação para cada resultado avaliado.**

Parâmetro	$X_a$	$X_m$	$S_{SVB}$	$S_{AGV}$	$CH_4$
$k_1$	-0,1198	0,0026	-0,3853	-0,2112	-0,0604
$k_2$	0	-0,0369	-0,0002	1,0399	0,4854
$k_3$	0,0078	0,0572	-0,0055	-1,5250	-0,8802
$k_5$	0	0	0	0	1,0000
$K_s$	-0,3275	0,0219	0,3317	-0,7136	-0,1862
$K_{sc}$	-0,0079	-0,1429	0,0060	0,5385	-0,5397
$K_d$	-0,6007	0,0035	0,1177	-0,2328	-0,0569
$K_{dc}$	-0,0079	-0,4038	0,0060	0,2733	-0,3374
$\mu_m$	0,4862	-0,0404	-0,4946	1,0720	0,5138
$\mu_{mc}$	0,0078	0,4476	-0,0054	-1,7572	1,4722
$k_{imAGV}$	0,0079	0,2431	-0,0060	-0,9606	0,7711

Como pode se observar na Tabela 10, os parâmetros mais sensíveis na resposta da concentração de bactérias acidogênicas foram  $k_d$  seguido de  $\mu_m$ ,  $k_s$  e  $k_1$  (parâmetros 7, 9, 5 e 1, respectivamente). A sensibilidade dos 4 parâmetros aumenta ao longo da batelada, ou seja, com a diminuição da concentração de substrato e aumento da concentração de bactérias. Dentre os 4 parâmetros que influenciaram na concentração de bactérias acidogênicas, a taxa específica máxima de crescimento ( $\mu_m$ ) é o único no qual uma variação positiva no seu valor aumenta a produção de bactérias. O parâmetro  $K_s$  refere-se à afinidade entre o substrato e microrganismo, e quanto menor o seu valor, maior a afinidade e maior o crescimento de bactérias. O

parâmetro  $k_d$  é a taxa de morte e quanto menor o seu valor, maior a concentração de bactérias. Por último,  $k_1$  representa o consumo de SVB, e a sua diminuição resulta em menos energia para o crescimento dos microrganismos (SONESSON, 2013; SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Para o crescimento das arqueias metanogênicas, os parâmetros mais sensíveis foram  $\mu_{mc}$ ,  $K_{dc}$ ,  $k_{imAGV}$  e  $K_{sc}$  (parâmetros 10, 8, 11 e 6, respectivamente) como pode ser visto na Tabela 10. O parâmetro  $k_{dc}$  é a constante de morte das arqueias e quanto menor o seu valor, maior a concentração dos microrganismos. O parâmetro  $\mu_{mc}$  é a taxa específica máxima da cinética da metanogênese e um aumento no seu valor resulta em um aumento do crescimento das arqueias. O  $k_{sc}$  é a constante de saturação da metanogênese e indica a afinidade entre as arqueias e o seu substrato (AGV), sendo menor quanto maior for a afinidade (SCHMIDELL *et al.*, 2001). E por último, o parâmetro  $k_{imAGV}$  é a constante de inibição por ácidos graxos voláteis. Uma diminuição no seu valor aumenta o consumo de substrato (SONESSON, 2013). Todos os 4 parâmetros mais sensíveis estão ligados diretamente à etapa de metanogênese, o que pode explicar a sua maior influência nos resultados da concentração de arqueias metanogênicas.

O consumo de sólidos voláteis biodegradáveis foi mais afetado pelas mudanças nos parâmetros  $\mu_m$ ,  $k_1$ ,  $k_s$  e  $K_d$  (parâmetros 9, 1, 5 e 7, respectivamente) como pode ser observado na Tabela 10. O parâmetro  $k_1$  e  $\mu_m$  apresentam uma relação direta com o consumo de substrato, ou seja, quanto maior o valor, maior o consumo. Já o parâmetro  $k_s$ , constante de saturação da cinética da acidogênese, e  $k_d$ , constante de morte das bactérias acidogênicas, resultam em uma diminuição do consumo de SVB com um aumento no seu valor (SCHMIDELL *et al.*, 2001; SONESSON, 2013).

A concentração de ácidos graxos voláteis foi mais sensível com a variação dos parâmetros  $\mu_{mc}$ ,  $k_3$ ,  $\mu_m$ ,  $k_2$  e  $k_{imAGV}$  (parâmetros 10, 3, 9, 2 e 11, respectivamente) como pode ser observado na Tabela 10. Dentre as 4 variáveis de estado, a concentração de AGV foi a mais sensível à variação dos parâmetros, chegando a aproximadamente -1,75 com uma variação negativa em  $\mu_{mc}$ , mas também com sensibilidades expressivas com as variações nos outros 4 parâmetros mais importantes ( $k_3$ ,  $\mu_m$ ,  $k_2$  e  $k_{imAGV}$ ), passando de 1 ou -1.

Neste caso, uma variação positiva nos parâmetros  $k_2$  (indicador da produção de AGV) e  $\mu_m$  resultaram em uma maior produção de AGV (sensibilidade positiva), enquanto que para os parâmetros  $k_3$ ,  $\mu_{mc}$  e  $k_{imAGV}$  uma variação positiva no seu valor resulta em um maior consumo de substrato, logo em uma sensibilidade negativa (SCHMIDELL *et al.*, 2001; SONESSON, 2013).

Por último, o volume de metano se mostrou sensível a quase todos os parâmetros (Tabela 10). Dentre todos os parâmetros que influenciaram no volume de metano, os mais relevantes foram o  $\mu_{mc}$ ,  $k_5$ ,  $k_3$  e  $k_{imAGV}$  (parâmetros 10, 4, 3 e 11 respectivamente). Entretanto, comparando com as outras variáveis analisadas, a sensibilidade foi relevante também com a variação dos outros parâmetros. Um aumento do parâmetro  $\mu_{mc}$  resulta em um maior crescimento das arqueias metanogênicas, logo, um maior consumo de AGV e produção de metano (SCHMIDELL *et al.*, 2001). O parâmetro  $k_5$  indica a produção de metano e um aumento no seu valor, aumenta o volume produzido. O parâmetro  $k_3$  indica o consumo de AGV e quanto maior o seu valor, maior o consumo. Por último,  $k_{imAGV}$  representa a inibição das arqueias metanogênicas por AGV e quanto menor o seu valor, maior a inibição, menor o consumo de AGV e menor a produção de metano (SONESSON, 2013).

Os resultados obtidos na análise de sensibilidade mostraram que os parâmetros mais relevantes no sistema, ou seja, aqueles aos quais as variáveis são mais sensíveis, foram  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $\mu_m$  e  $\mu_{mc}$  (parâmetros 2, 3, 4, 9 e 10, respectivamente), todos com sensibilidade maior que 1 ou menor que -1. Como os parâmetros  $\mu_m$  e  $\mu_{mc}$  são variáveis com a temperatura (de acordo com a equação 27), estes foram deixados de fora da etapa de otimização para que fossem variados na etapa de determinação das condições ideais de reação. Além disso, os parâmetros  $k_1$ ,  $k_d$  e  $k_{dc}$  também seguiram para a otimização, visto que foram significativamente modificados no início da modelagem, sendo necessário determinar o seu valor ideal.

Figura 13 - Análise de sensibilidade nas respostas com variação nos parâmetros de - 20%.

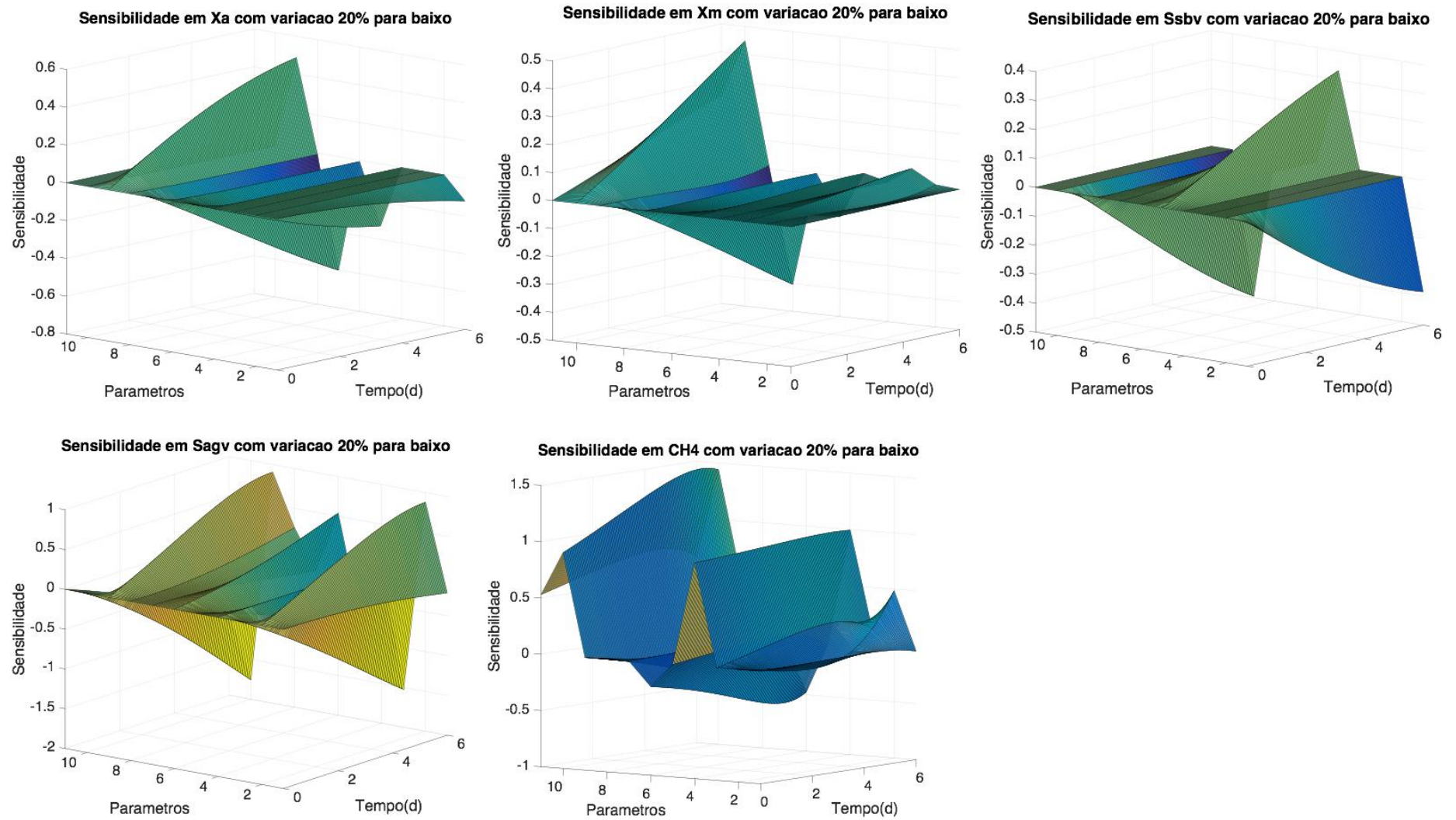
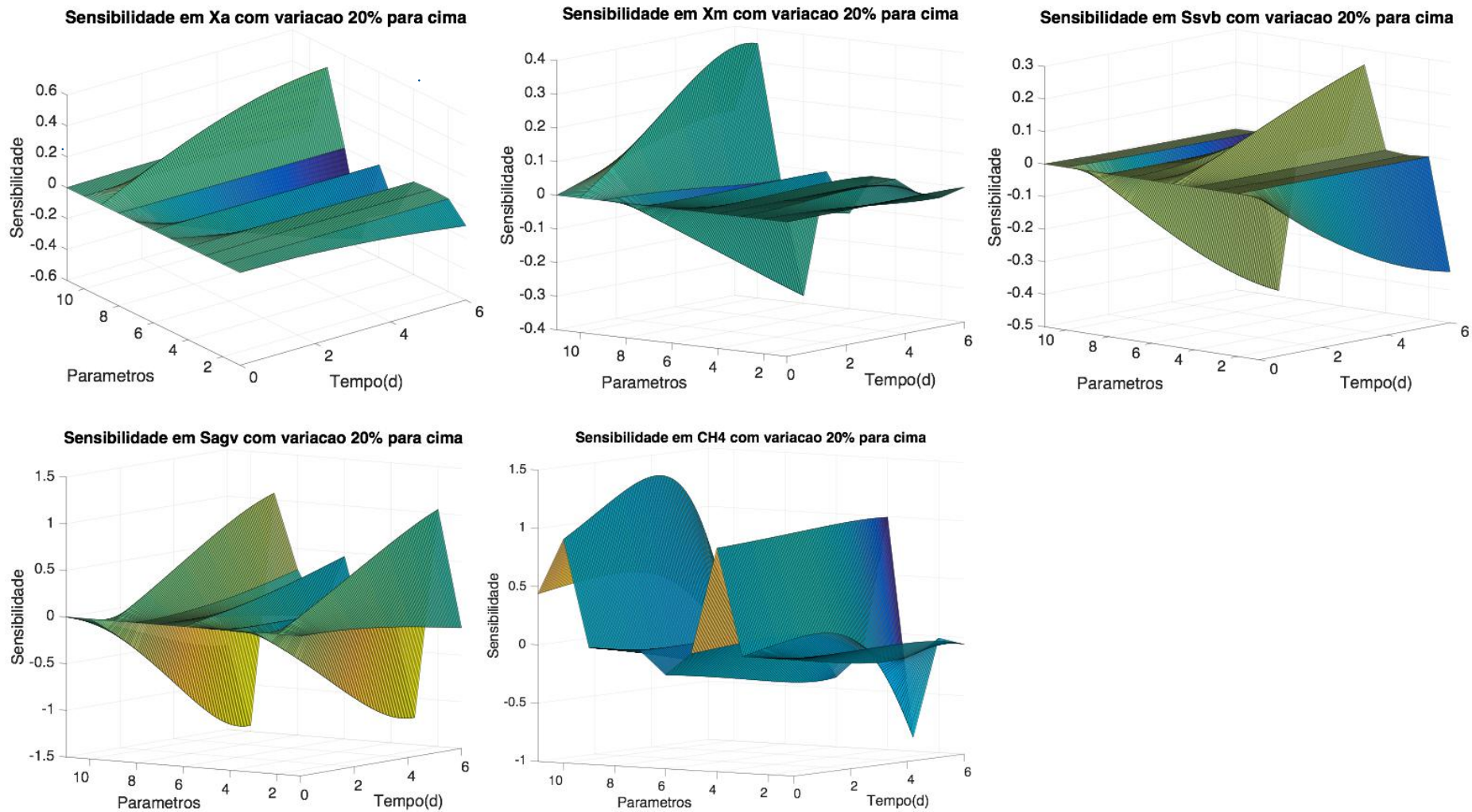


Figura 14 - Análise de sensibilidade nas respostas com variação nos parâmetros de + 20%.



### 4.3 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS

Para a otimização dos parâmetros selecionados na análise de sensibilidade foi desenvolvida uma rotina em MATLAB®. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. A Tabela 12 mostra a região de busca para cada parâmetro, definida em  $\pm 100\%$  do valor inicial, e o valor otimizado resultante. A função objetivo minimizada (equação 35) foi o erro quadrático entre os dados experimentais de De Mello (2020), apresentados na Tabela 5.

$$F_{\text{obj}} = S_r = \sum_{i=1}^5 e_i^2 = \sum_{i=1}^5 (y_{i\text{exp}} - y_i)^2 \quad (35)$$

sendo

$F_{\text{obj}}$  = função objetivo;

$y_1 = S_{\text{SVB}}$ , concentração de SVB (g SVB/L);

$y_2 = S_{\text{AGV}}$ , concentração de AGV (g AGV/L);

$y_3 = X_{\text{acid}}$ , concentração de bactérias acidogênicas (g SV acidogênicas/L);

$y_4 = X_{\text{met}}$ , concentração de arqueias metanogênicas (g SV metanogênicas/L);

$y_5$  = volume de metano (L);

O subscrito *exp* refere-se aos dados experimentais.

Antes de iniciar a otimização, os dados experimentais apresentados na Tabela 5 foram agrupados por semelhança. O critério utilizado para os agrupamentos foi a razão microrganismo/substrato inicial de cada batelada para a etapa metanogênica. A partir disso, 3 grupos foram determinados (Tabela 11) pela separação das bateladas onde a razão de arqueias metanogênicas/AGV foi menor que 5, entre 5 e 10 ou maior que 10.

**Tabela 11 – Identificação dos grupos semelhantes por meio da razão microrganismo/substrato.**

Batelada	$X_{met}/S_{AGV}$	Grupo
1	7,69	Grupo 1
2	5,75	Grupo 1
3	4,76	Grupo 2
4	4,86	Grupo 2
5	6,86	Grupo 1
6	17,35	Grupo 3
7	10,62	Grupo 3

Com os grupos semelhantes determinados, foi realizada uma otimização para cada grupo. Analisando os resultados, os parâmetros mais variáveis foram  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_5$ . Desta forma, estes foram os parâmetros selecionados para a otimização global e os resultados foram compilados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Variação máxima nos parâmetros selecionados para a rotina de otimização e resultados obtidos para cada grupo de bateladas e para a otimização global.**

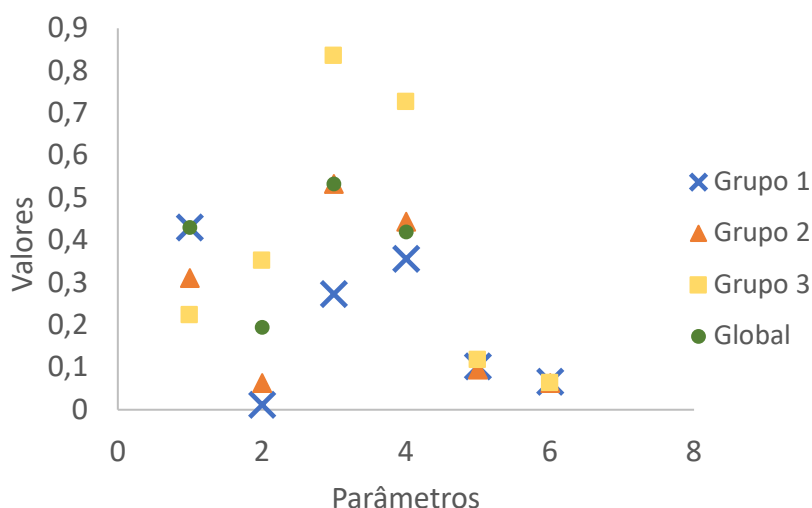
ID	Parâmetro	Valor inicial	Valor mínimo	Valor máximo	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Global
1	$k_1$	0,389	0	0,7780	0,4297	0,3112	0,2224	0,429
2	$k_2$	0,176	0	0,3520	0,011	0,0625	0,352	0,194
3	$k_3$	0,417	0	0,8340	0,273	0,5318	0,834	-
4	$k_5$	0,363	0	0,7260	0,3558	0,4437	0,726	0,418
5	$k_d$	0,100	0	0,2000	0,1014	0,0952	0,1165	-
6	$k_{dc}$	0,065	0	0,1300	0,0657	0,0623	0,0634	-



Para a otimização global, os parâmetros  $k_d$  e  $k_{dc}$  foram mantidos como os originais e os valores máximos e mínimos para os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_5$  foram os máximos e mínimos encontrados nas otimizações dos grupos.

Desta forma, uma nova simulação foi realizada para o conjunto de dados experimentais (vide Tabela 5) utilizando os parâmetros de cada grupo correspondente e comparando com os parâmetros da otimização global (Figura 15). Os resultados não otimizados (linha azul), otimizados por grupo (linha vermelha), otimizados globalmente (linha verde) e experimentais (pontos pretos) foram plotados em um gráfico (Figuras 16 a 18) para comparação.

**Figura 15 - Resultados obtidos para os parâmetros otimizados por grupo semelhante e para a otimização global. Os parâmetros de 1 a 6 correspondem a  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $k_d$ ,  $k_{dc}$  respectivamente.**

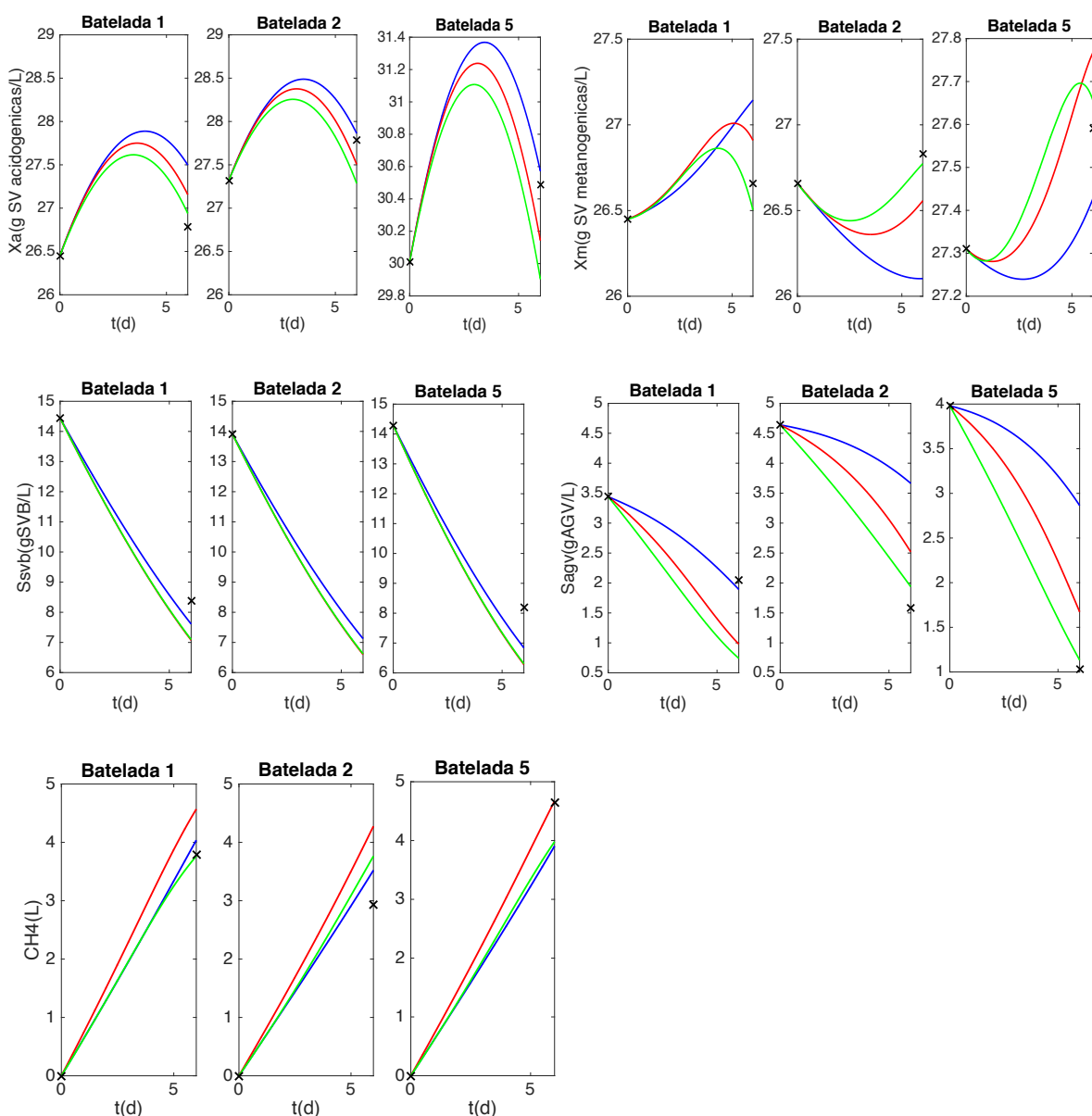


É possível observar que a otimização dos parâmetros global não produziu resultados uniformes, com erros de predição para as bateladas, o que mostra a complexidade do processo. O grupo de parâmetros que produziu resultados com maior acurácia foi o grupo 2. Este grupo é o que possui a maior proximidade da razão inóculo/substrato entre as bateladas da metanogênese. Em geral, a otimização por grupo produziu resultados mais próximos dos dados experimentais. Os parâmetros que foram mantidos fixos (os menos sensíveis) podem ser responsáveis pela baixa flexibilidade do modelo em predizer o comportamento em diferentes condições

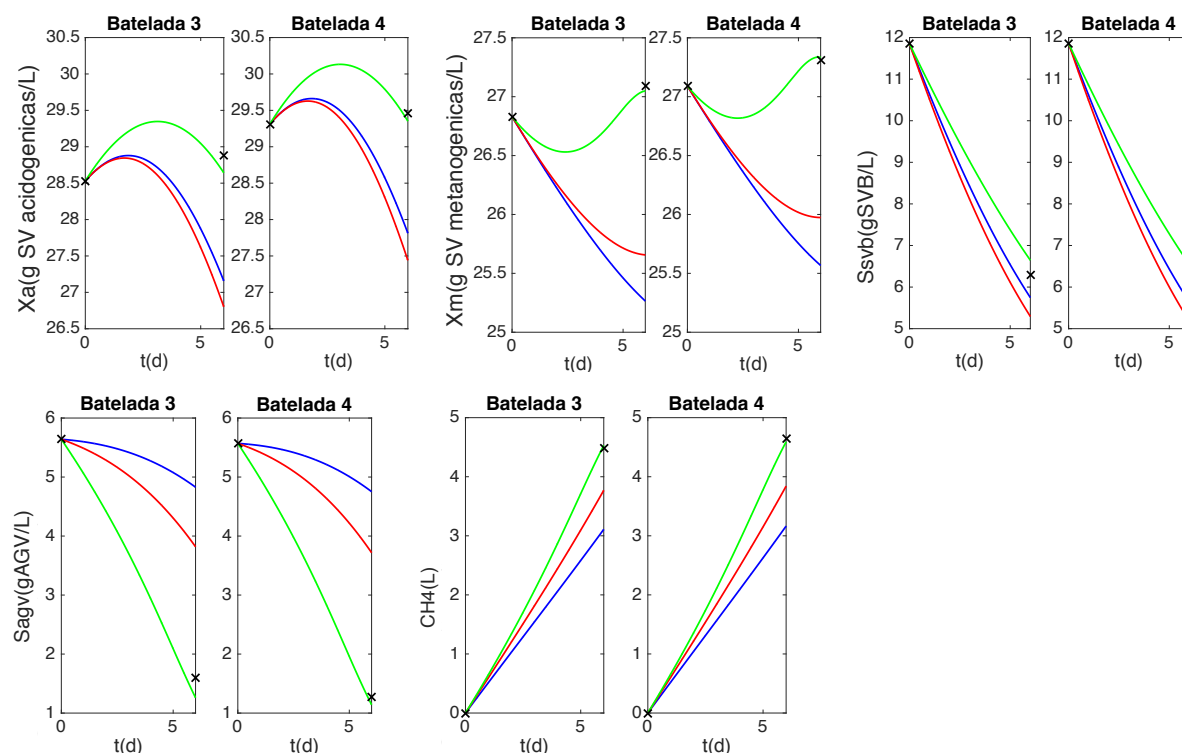
operacionais (diferentes bateladas). Contudo, o número reduzido de dados experimentais, limitam a quantidade de parâmetros a otimizar.

A influência da razão microrganismo/substrato na digestão anaeróbia já foi reportada em estudos anteriores. Silva e colaboradores analisaram diferentes razões na produção de biogás a partir de bagaço de uva. Dentre as razões de 0,75, 1,5 e 3, a razão de 3 foi a que obteve melhores resultados, com uma maior produção de metano. A diminuição da razão pode levar ao acúmulo de ácidos graxos e amônia no reator, resultando em menores eficiências (SILVA *et al.*, 2020)

**Figura 16 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 1.**



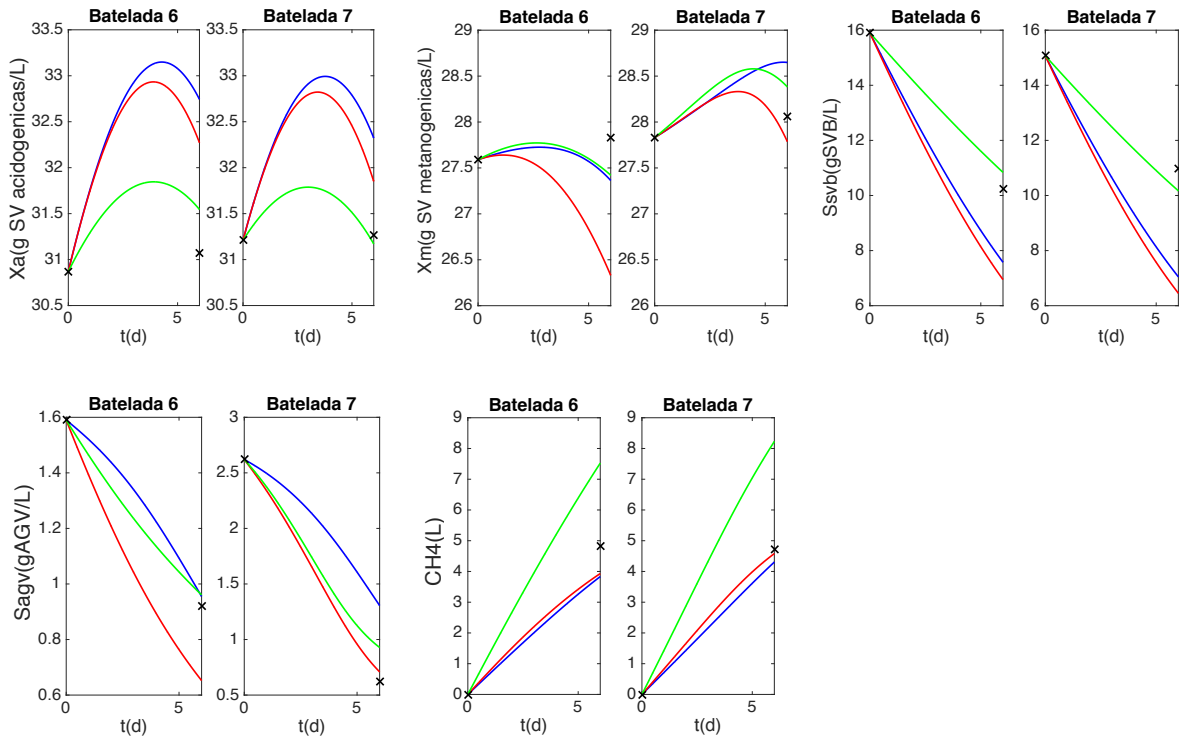
**Figura 17 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 2.**



Além disso, a quantidade de inóculo na batelada é um fator importante em processos que utilizam biomassa lignocelulósica, afetando as propriedades físicas e químicas da fermentação. Maiores concentrações de inóculo podem diminuir o tempo *lag* inicial e aumentar a produção de metano. Entretanto, concentrações em excesso requerem maiores espaços e concentrações muito baixas podem levar à falha do processo, sendo muito importante a determinação da razão inóculo/substrato ideal (MA *et al.*, 2019).

A diferença dos valores obtidos experimentalmente e pela simulação para as 5 variáveis pode ser explicada inicialmente pelas considerações feitas ao adaptar os dados experimentais do trabalho original aos necessários na simulação, o que pode ter gerado erros no valor real dos substratos. Seria necessária uma nova batelada de experimentos que focasse na medição dos dados utilizados na simulação. Além disso, os experimentos foram realizados sequencialmente, ou seja, nas bateladas finais o lodo poderia estar mais adaptado e, conseqüentemente, reagindo de forma diferente, explicando as inconsistências na modelagem das reações.

**Figura 18 - Comparação dos dados iniciais (linha azul), pós otimização global (linha vermelha), pós otimização por grupo (linha verde) com os dados experimentais (pontos pretos) das bateladas do grupo 3.**



Fora isto, outra explicação para a diferença dos resultados pode se dar devido ao modelo utilizado neste trabalho. Como dito anteriormente, o modelo de Haugen foi criado para simular a digestão anaeróbia de resíduos animais e não de resíduos lignocelulósicos, que foram os utilizados nos experimentos (HAUGEN; BAKKE; LIE, 2013).

Resíduos da indústria animal e lignocelulósicos apresentam diferenças significativas na sua composição. A razão C/N é mais alta no segundo, chegando a 150 em bagaço de cana, além de que o resíduo animal possui maior quantidade de sólidos voláteis (PAUL; DUTTA, 2018). Desta forma, os parâmetros determinados no modelo de Haugen e utilizados aqui como premissa inicial podem diferir muito dos parâmetros ideais para os experimentos de De Mello (2020). Com isso, a otimização dos parâmetros pode ter atingido um mínimo local ao invés do mínimo global, resultando em valores ainda distantes do real.

A Tabela 13 apresenta os resultados compilados das bateladas simuladas com cada grupo de parâmetros para comparação. Os dados em negrito são os resultados obtidos através da otimização pelos grupos semelhantes.

Como pode ser observado na Tabela 13 e nas discussões anteriores, o grupo 2 foi o mais bem ajustado após a otimização dos parâmetros, resultando em valores mais próximos do experimental. Além disso, é possível perceber que os resultados obtidos utilizando os outros grupos de parâmetros apresentaram erros maiores, o que demonstra a maior acurácia resultante da otimização por grupos semelhantes.

Os grupos 1 e 3, que apresentaram uma maior diferença da razão  $X_{\text{met}}/S_{\text{AGV}}$  entre as bateladas, resultaram em maiores erros de predição, em especial o volume de metano nas bateladas do grupo 3. Este grupo foi o que teve a maior diferença entre os dados com uma razão de 17,35 e 10,62 para as bateladas 6 e 7, respectivamente.

Como a otimização por grupos semelhantes do grupo 2 foi a que obteve os melhores resultados, estas foram as bateladas e parâmetros escolhidos para a comparação do modelo em 1 e 2 etapas.

Tabela 13 - Resultado da simulação das 7 bateladas para cada grupo de parâmetros

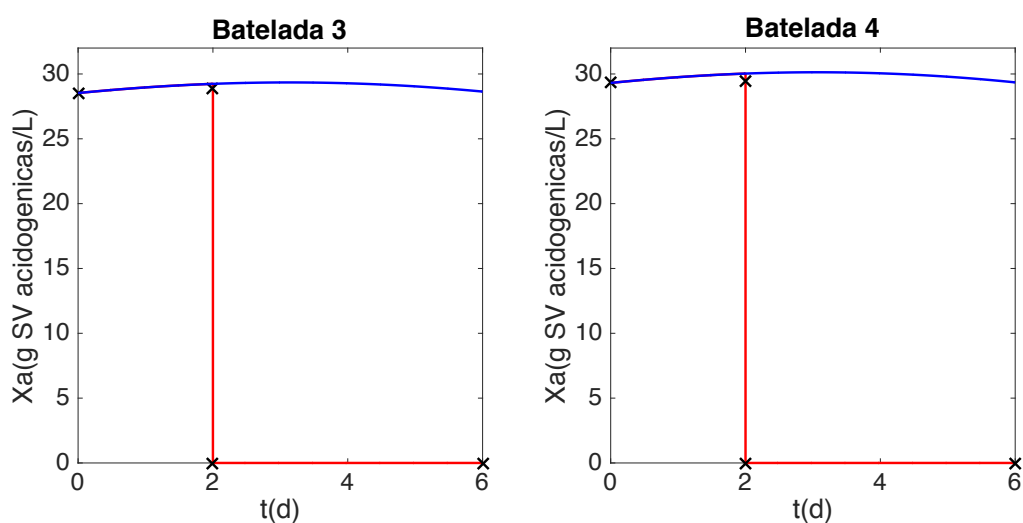
Variável	Grupo	Batelada 1		Batelada 2		Batelada 3		Batelada 4		Batelada 5		Batelada 6		Batelada 7	
		Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
<b>X<sub>a</sub></b>	Experimental	26,78	-	27,79	-	28,88	-	29,46	-	30,49	-	31,07	-	31,27	-
	Grupo 1	<b>26,94</b>	<b>0,11</b>	<b>27,29</b>	<b>0,35</b>	26,59	1,62	27,22	1,58	<b>29,90</b>	<b>0,42</b>	32,02	0,67	31,60	0,23
	Grupo 2	28,94	1,53	29,34	1,10	<b>28,64</b>	<b>0,17</b>	<b>29,35</b>	<b>0,08</b>	32,29	1,27	34,61	2,50	34,18	2,06
	Grupo 3	26,25	0,37	26,66	0,80	26,05	2,00	29,71	0,18	29,41	0,76	<b>31,55</b>	<b>0,34</b>	<b>31,17</b>	<b>0,07</b>
<b>X<sub>m</sub></b>	Experimental	26,66	-	26,83	-	27,09	-	27,31	-	27,59	-	27,83	-	28,06	-
	Grupo 1	<b>26,50</b>	<b>0,11</b>	<b>26,77</b>	<b>0,04</b>	25,96	0,80	26,30	0,71	<b>27,66</b>	<b>0,05</b>	23,36	3,16	26,18	1,33
	Grupo 2	24,80	1,32	26,63	0,14	<b>27,05</b>	<b>0,03</b>	<b>27,33</b>	<b>0,01</b>	26,40	0,84	23,14	3,32	24,78	2,32
	Grupo 3	27,03	0,26	26,71	0,08	25,71	0,98	26,01	0,92	27,96	0,26	<b>27,42</b>	<b>0,29</b>	<b>28,38</b>	<b>0,23</b>
<b>S<sub>SVB</sub></b>	Experimental	8,38	-	1,67	-	6,29	-	6,99	-	8,20	-	10,24	-	10,98	-
	Grupo 1	<b>7,10</b>	<b>0,91</b>	<b>6,62</b>	<b>3,50</b>	5,31	0,69	5,19	1,27	<b>6,31</b>	<b>1,34</b>	6,97	2,31	6,48	3,18
	Grupo 2	8,66	0,20	8,16	4,59	<b>6,64</b>	<b>0,25</b>	<b>6,54</b>	<b>0,32</b>	7,94	0,18	8,81	1,01	8,23	1,94
	Grupo 3	10,34	1,39	9,81	5,76	8,11	1,29	8,03	0,74	9,75	1,10	<b>10,84</b>	<b>0,42</b>	<b>10,17</b>	<b>0,57</b>
<b>S<sub>AGV</sub></b>	Experimental	2,05	-	1,59	-	1,60	-	1,27	-	1,03	-	0,92	-	0,62	-
	Grupo 1	<b>0,74</b>	<b>0,93</b>	<b>1,94</b>	<b>0,25</b>	3,22	1,15	3,10	1,29	<b>1,13</b>	<b>0,07</b>	0,15	0,54	0,31	0,22
	Grupo 2	0,22	1,29	0,47	0,79	<b>1,26</b>	<b>0,24</b>	<b>1,14</b>	<b>0,09</b>	0,28	0,53	0,22	0,49	0,20	0,30
	Grupo 3	0,91	0,81	2,66	0,76	4,18	1,82	4,15	2,04	1,90	0,62	<b>0,96</b>	<b>0,03</b>	<b>0,93</b>	<b>0,22</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	Experimental	3,79	-	2,93	-	4,48	-	4,64	-	4,65	-	4,82	-	4,73	-
	Grupo 1	<b>3,76</b>	<b>0,02</b>	<b>3,76</b>	<b>0,59</b>	3,37	0,78	3,44	0,85	<b>3,98</b>	<b>0,47</b>	2,18	1,87	3,30	1,01
	Grupo 2	3,67	0,08	4,46	1,08	<b>4,53</b>	<b>0,04</b>	<b>4,59</b>	<b>0,04</b>	4,16	0,35	2,34	1,75	3,17	1,10
	Grupo 3	7,86	2,88	7,36	3,13	6,41	1,36	6,51	1,32	8,07	2,42	<b>7,52</b>	<b>1,91</b>	<b>8,23</b>	<b>2,47</b>

#### 4.4 COMPARAÇÃO DO MODELO EM 1 ETAPA X 2 ETAPAS

Com os parâmetros otimizados, iniciou-se a comparação da simulação da digestão anaeróbia em 1 e 2 etapas, de forma a determinar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais. Como explicado na metodologia, para o modelo em 2 etapas, foi criada uma rotina onde a etapa metanogênica acontecesse após a finalização da etapa acidogênica.

Como pode ser visto nas Figuras 19 e 20, a concentração de bactérias acidogênicas e os sólidos voláteis biodegradáveis seguem a mesma curva nos 2 primeiros dias de simulação. Isso ocorre visto que o crescimento das bactérias e o consumo do substrato da etapa acidogênica no modelo independe da presença das arqueias metanogênicas e dos ácidos graxos voláteis (a inibição por AGV ocorre mais acentuadamente nas arqueias metanogênicas).

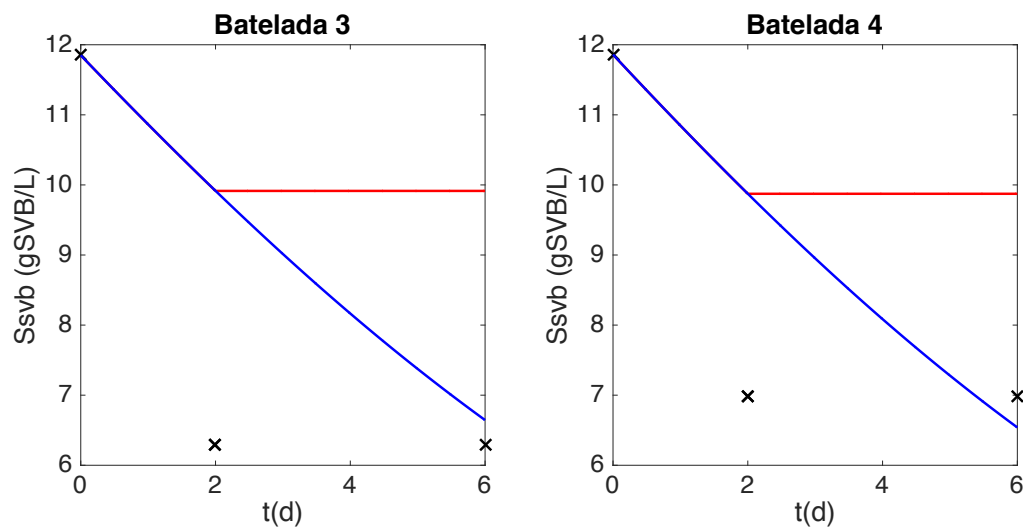
**Figura 19 - Concentração de bactérias acidogênicas ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).**



No caso da concentração das bactérias acidogênicas, no modelo em 1 etapa, elas estão presentes ao longo de todos os 6 dias, visto que a acidogênese e metanogênese ocorrem simultaneamente. No modelo em 2 etapas, as acidogênicas se encontram inibidas na etapa metanogênica e, logo, seu valor vai a zero.

Já a concentração dos SVB permanece constante na etapa metanogênica do modelo em 2 etapas, visto que as bactérias acidogênicas estão inibidas e em concentração muito reduzida devido à adaptação. Para que o modelo em 2 etapas se aproximasse mais dos dados experimentais, seria necessário um consumo mais rápido dos SVB, ou seja, um valor maior de  $k_1$ . Além disso, como já citado na sessão anterior, as hipóteses feitas para a adaptação dos dados experimentais originais para os utilizados no modelo podem afetar o resultado.

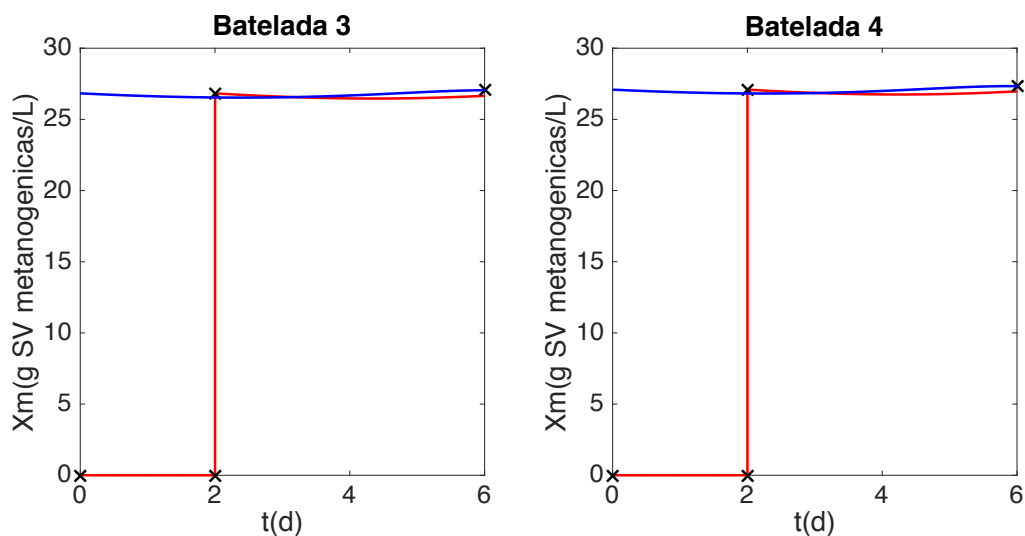
**Figura 20 - Concentração de sólidos voláteis biodegradáveis ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).**



Observando agora a concentrações das arqueias metanogênicas e de AGV nas Figuras 21 e 22, estes são afetados pela concentração de SVB presentes no meio. Por conta disso, o perfil das curvas difere do modelo em 1 para 2 etapas.

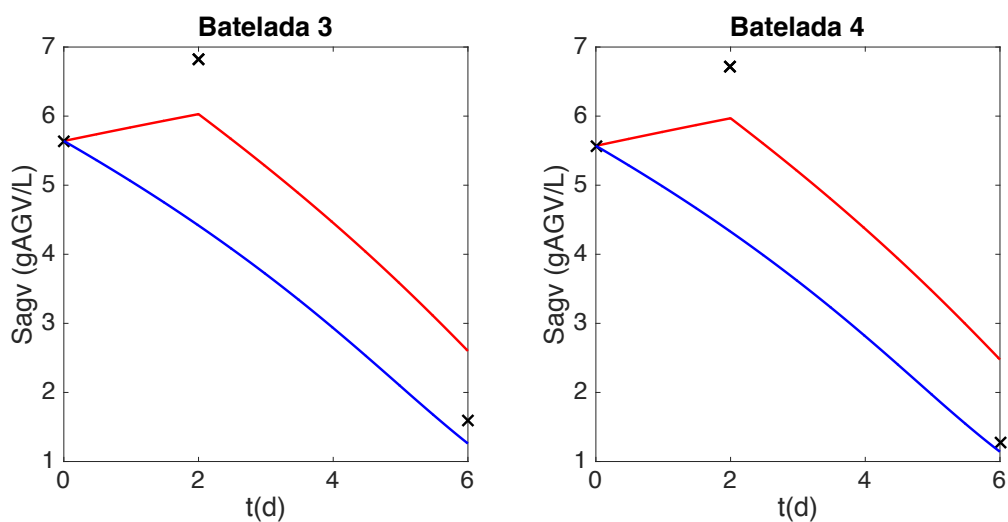


**Figura 21 - Concentração de arqueias metanogênicas ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).**



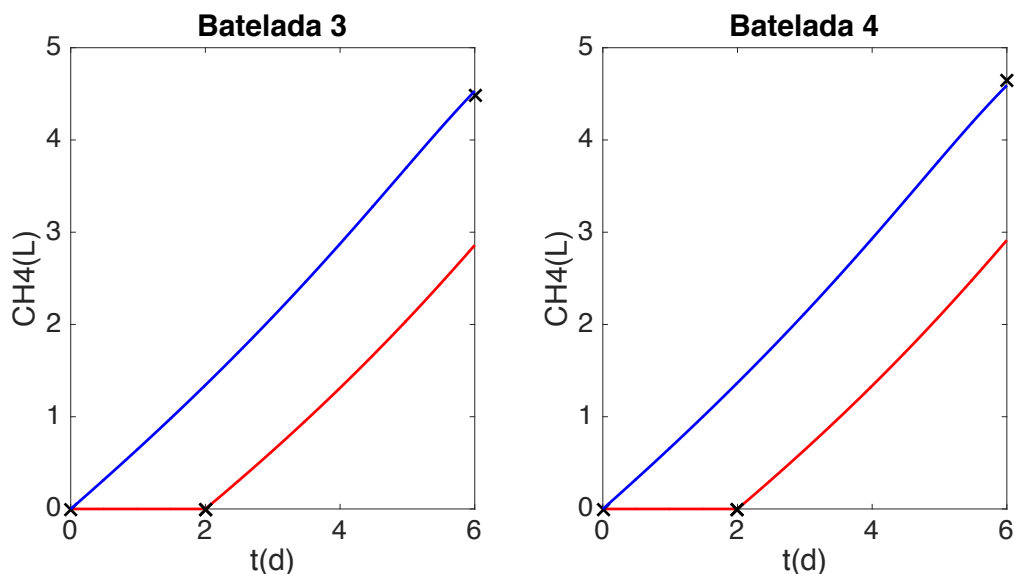
O valor final da concentração de arqueias metanogênicas obtido dos modelos em 1 e 2 etapas apresentaram pouca variação entre si. A concentração de ácidos graxos voláteis no modelo em 2 etapas apresenta um crescimento significativo nos 2 primeiros dias, onde há inibição das arqueias metanogênicas e não há consumo de AGV, se aproximando mais dos dados experimentais. Após os 6 dias de digestão anaeróbia, entretanto, o modelo em 1 etapa se aproximou mais dos dados. O perfil da curva do modelo em 1 etapa difere consideravelmente, visto que os AGV são consumidos à medida em que são produzidos, apresentando um decaimento desde o início da modelagem. Neste caso, o perfil da curva do modelo em 2 etapas se aproxima mais dos dados experimentais. Isso ocorre porque no experimento as arqueias metanogênicas foram inibidas durante a etapa acidogênica e a concentração de AGV aumentou nos 2 primeiros dias.

**Figura 22 - Concentração de ácidos graxos voláteis ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).**



Por último, se observa o volume de metano ao longo do tempo na Figura 23. O valor final de metano obtido é mais próximo do experimental no modelo em 1 etapa para todas as bateladas e a produção de metano no modelo em 2 etapas é menor. Este resultado contradiz o observado na literatura, em que a produção de metano é otimizada com a separação do processo em 2 etapas. O resultado contrário aqui observado pode ser decorrente do modelo não considerar a influência do pH e de outros intermediários de reação, como a amônia, que poderiam diminuir o rendimento da operação em 1 etapa, visto que acumulariam no sistema (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020).

**Figura 23 - Volume de metano ao longo do tempo para os dados experimentais (pontos pretos), do modelo em 1 etapa (linha azul) e do modelo em 2 etapas (linha vermelha).**



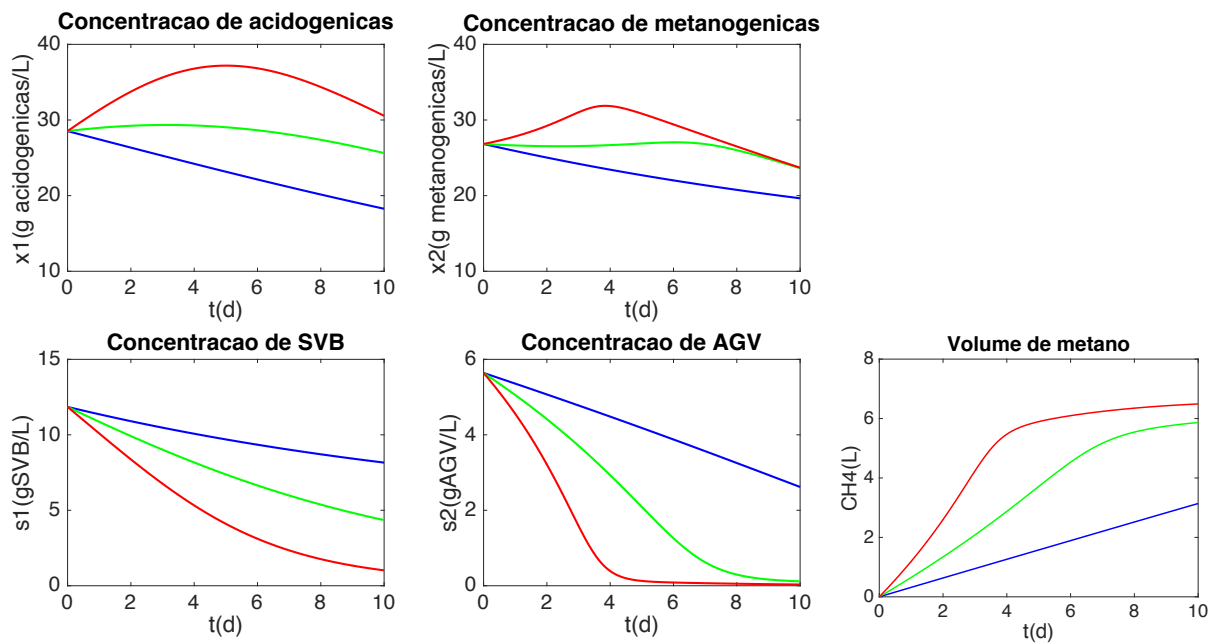
Para uma melhor análise dos modelos seria necessária a realização de novas bateladas para a obtenção de mais dados experimentais além do comportamento ao longo do tempo. Além disso, como já dito anteriormente, o modelo de Haugen utilizado, de onde os parâmetros iniciais foram retirados, foi feito para resíduos da indústria animal, que diferem consideravelmente de resíduos lignocelulósicos quanto ao conteúdo de carbono e nitrogênio e quantidade de sólidos voláteis. Por conta disso, os parâmetros utilizados nos modelos neste trabalho podem estar muito distantes dos parâmetros ideais e a otimização realizada na sessão anterior pode estar encontrando um mínimo local e não global.

Entretanto, com os dados obtidos aqui e considerando que o volume de metano é a principal variável do processo, foi determinado que o modelo em 1 etapa melhor se ajusta ao experimento.

Com isso, seguiu-se para próxima e última etapa do trabalho, onde foram determinadas as melhores condições de reação do modelo em 1 etapa, que resultariam em uma maior produção de metano. Para isto, foram utilizadas as condições iniciais da batelada 3. As diferentes temperaturas e tempos de reação utilizados podem ser vistos na Tabela 7. As temperaturas escolhidas foram de 20°C (linha azul), 30°C (linha verde) e 45°C (linha vermelha) e os tempos de reação de 4, 6, 8 e 10 dias.

Como pode ser visto na Figura 24, após 10 dias a produção de metano foi mais rápida na temperatura de 45°C (linha vermelha). O aumento da temperatura, gera um aumento nos parâmetros  $\mu_m$  e  $\mu_{mc}$ , o que aumenta a velocidade de crescimento das bactérias e, conseqüentemente, do consumo de substrato. Com isso, o substrato é consumido mais rapidamente, o que leva a uma produção mais rápida de metano, chegando a 5,5 L em 4 dias.

**Figura 24 - Modelagem em 1 etapa do processo de digestão anaeróbia para 20°C (linha azul), 30°C (linha verde) e 45°C (linha vermelha).**



Com o aumento do tempo de reação (Figura 24), o volume de metano aumenta, chegando a aproximadamente 6,5 L em 10 dias de reação e temperatura de 45°C. Como o substrato é consumido mais rapidamente nas temperaturas mais altas, o aumento dos dias de reação não influencia tanto nestas temperaturas, ao contrário das mais baixas, onde ainda há substrato para ser consumido. Além disso, é possível observar que o aumento da temperatura, acelera a chegada das bactérias à fase de morte.

Nas simulações realizadas neste estudo, o aumento da temperatura resultou em uma maior produção de metano. Como a temperatura no modelo de Haugen influencia somente nos parâmetros  $\mu_m$  e  $\mu_{mc}$ , este resultado era esperado. Para avaliar

se realmente este comportamento condiz com a realidade, seria necessário realizar experimentos nas diferentes temperaturas aqui avaliadas.

Por último, avaliando os 10 dias de reação, pode ser visto que na temperatura de 45°C, o volume de metano produzido é mais significativo nos 4 primeiros dias de reação, após esse tempo a velocidade de produção diminui significativamente. Por conta desse resultado, foi determinado que o melhor tempo de reação, o que seria mais eficiente, é o tempo de 4 dias com uma temperatura de 45°C que chega a aproximadamente 5,5 L (produção de aproximadamente 1,38 L/d). Seria mais vantajoso realizar diversas bateladas de 4 dias do que uma única batelada com um tempo maior de reação.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho, foi avaliada a digestão anaeróbia de substratos simulando a composição de hidrolisados de resíduos lignocelulósicos utilizando como ponto inicial o modelo de Hill modificado e dados experimentais obtidos previamente em laboratório.

Para o início das simulações, observou-se que parâmetros iniciais do modelo de Haugen não refletiam bem os dados de De Mello (2020), sendo necessárias mudanças significativas nos seus valores para que estes pudessem ser utilizados para a otimização. Além disso, foram adotadas premissas relativas aos dados experimentais para que estes pudessem ser utilizados nas modelagens, como a consideração de ácido acético como o único AGV e a variação de DQO ocorrer somente no meio alimentado, desprezando o volume do leite de lodo. Assim como os cálculos indiretos (a partir da DQO) das concentrações de bactérias acidogênicas, arqueias metanogênicas e de SVB. Estas premissas podem ter impactado nas respostas, em especial dos substratos SVB e AGV.

Para melhor refletir os dados experimentais, foram determinados grupos semelhantes de acordo com a razão metanogênicas/AGV de cada batelada. Desta forma, os parâmetros foram otimizados separadamente para cada grupo e globalmente para todos os dados. Após a análise, pode ser observado que a otimização por grupo gerou melhores resultados, se aproximando mais dos dados experimentais. Desta forma, o modelo gerou 3 grupos de parâmetros que devem ser utilizados de acordo com a condição inicial do experimento.

Com as modificações realizadas nos parâmetros e sua posterior otimização, foi visto que o modelo em 1 etapa, onde as etapas acidogênica e metanogênica ocorrem em um mesmo ambiente, melhor se adaptou aos dados experimentais, com um menor erro entre o volume de metano previsto e o experimental. O modelo em 2 etapas subestimou a quantidade de metano produzido.

Por último, diferentes temperaturas e tempos de reação foram avaliados para determinar a condição ideal de reação. A condição de 45°C e tempo de reação de 4

dias se revelou como a mais eficiente dentre as condições avaliadas, produzindo aproximadamente 5,5 L de metano.

## 5.2 SUGESTÕES

Para trabalhos futuros é necessário expandir o conjunto de dados de forma a medir as concentrações das variáveis ao longo do tempo, ao invés de somente o resultado final. Além disso, é necessário avaliar diferentes razões de inóculo/substrato, expandindo a região de avaliação, de forma a determinar com maior precisão os grupos semelhantes e os parâmetros ideais para cada razão.

Com relação ao modelo aqui utilizado, recomenda-se expandir a busca por um modelo para resíduos lignocelulósicos para que se adapte melhor aos experimentos, assim como incluir a influência do pH e da presença de outros metabólitos como a amônia, os quais podem diminuir a eficiência do modelo em 1 etapa. Além disso, é necessária a realização de experimentos nas diferentes temperaturas e tempo de reação aqui avaliados, para a validação da melhor condição de reação.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAM, A., MATHEW, A. K., PARK, H., *et al.* "Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass", **Bioresource Technology**, v. 301, n. December 2019, p. 122725, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122725. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>.

AKOBI, C., YEO, H., HAFEZ, H., *et al.* "Single-stage and two-stage anaerobic digestion of extruded lignocellulosic biomass", **Applied Energy**, v. 184, p. 548–559, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.10.039. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.039>.

AMHA, Y. M., ANWAR, M. Z., BROWER, A., *et al.* "Inhibition of anaerobic digestion processes: Applications of molecular tools", **Bioresource Technology**, v. 247, n.

August 2017, p. 999–1014, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.210. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.210>.

ANDREWS, J. F., GRAEF, S. P. "Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process", p. 126–162, 1971. DOI: 10.1021/ba-1971-0105.ch008. .

ANGELIDAKI, I., TREU, L., TSAPEKOS, P., *et al.* "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives", **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.

BAJPAI, P. "Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry", p. 7–13, 2017. DOI: 10.1007/978-981-10-4130-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-4130-3>.

BATSTONE, D. J., KELLER, J. "Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)", **Water Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 199–206, 2003. DOI: 10.2166/wst.2003.0647. .

CREMONEZ, P., FEIDEN, A., ZENATTI, D., *et al.* "BIODIGESTÃO ANAERÓBIA NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS<sup>1</sup>", **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, p. 21–35, 2013. .

DE MELLO, V. M. PRODUÇÃO DE METANO E EFEITOS INIBITÓRIOS DE FURFURAL E ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA EM DUAS FASES DE HIDROLISADO SINTÉTICO DE SORGO BIOMASSA. 2020. 132 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

ERIKSSON, O. "Environmental Technology Assessment of Natural Gas Compared to Biogas", **Natural Gas**, 2010. DOI: 10.5772/9837. .

HAUGEN, F., BAKKE, R., LIE, B. "Adapting dynamic mathematical models to a pilot anaerobic digestion reactor", **Modeling, Identification and Control**, v. 34, n. 2, p. 35–54, 2013. DOI: 10.4173/mic.2013.2.1. .

HENDRIKS, A. T. W. M., ZEEMAN, G. "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.027. .



HILL, D. T. "Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes", **Agricultural Wastes**, v. 5, n. 1, p. 1–16, 1983. DOI: 10.1016/0141-4607(83)90009-4.

HORAN, N., YASER, A. Z., WID, N. **Anaerobic Digestion Processes**. [S.l: s.n.], 2018.

IPCC PANEL. "Climate Change 2014: Synthesis Report", p. 1–151, 2014. .

JIANG, Y., MCADAM, E., ZHANG, Y., *et al.* "Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review", **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. July, p. 100899, 2019. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100899. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100899>.

KIYASUDEEN S, K., IBRAHIM, M. H., QUAIK, S., *et al.* **An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes**. [S.l: s.n.], 2016.

LAU, L. C., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. "Global warming mitigation and renewable energy policy development from the Kyoto Protocol to the Copenhagen Accord - A comment", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5280–5284, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.04.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.006>.

LYBERATOS, G., SKIADAS, I. V. "Modelling of Anaerobic Digestion - A Review", **Global Nest: the Int. J.**, v. 1, n. 2, p. 45-63–76, 1999. DOI: 10.2478/v10026-008-0011-9. .

MA, X., JIANG, T., CHANG, J., *et al.* "Effect of Substrate to Inoculum Ratio on Biogas Production and Microbial Community During Hemi-Solid-State Batch Anaerobic Co-digestion of Rape Straw and Dairy Manure", **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 189, n. 3, p. 884–902, 2019. DOI: 10.1007/s12010-019-03035-9.

MARKET ANALYSIS REPORT. Biogas Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Municipal, Agricultural, Industrial), By Application (Vehicle Fuel, Electricity, Heat), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027, **Grand View Research**, 2020. 95 p.

MAO, C., FENG, Y., WANG, X., *et al.* "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.

540–555, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.02.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>.

MARTINS, A. S. "Digestão anaeróbia de resíduos alimentares: efeito da carga orgânica e da adição de elementos traço sobre a produção de metano e a diversidade microbiana", p. 156, 2018. Disponível em: <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1158D.PDF>.

MEEGODA, J. N., LI, B., PATEL, K., *et al.* "A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion", **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 10, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15102224. .

NATIVIDAD PÉREZ-CAMACHO, M., CURRY, R., CROMIE, T. "Life cycle environmental impacts of biogas production and utilisation substituting for grid electricity, natural gas grid and transport fuels", **Waste Management**, v. 95, p. 90–101, 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.05.045. .

OWHONDAH, R. O., WALKER, M., MA, L., *et al.* "Assessment and parameter identification of simplified models to describe the kinetics of semi-continuous biomethane production from anaerobic digestion of green and food waste", **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 39, n. 6, p. 977–992, 2016. DOI: 10.1007/s00449-016-1577-x. .

PAKARINEN, O. M., TÄHTI, H. P., RINTALA, J. A. "One-stage H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and two-stage H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> production from grass silage and from solid and liquid fractions of NaOH pre-treated grass silage", **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 10, p. 1419–1427, 2009. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.06.006. .

PAUL, S., DUTTA, A. "Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion", **Resources, Conservation and Recycling**, v. 130, n. December 2017, p. 164–174, 2018. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.12.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.12.005>.

POTT, C. M., ESTRELA, C. C. "Histórico ambiental: Desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento", **Estudos Avancados**, v. 31, n. 89, p. 271–283, 2017. DOI: 10.1590/s0103-40142017.31890021. .

RAMÍREZ, M., GÓMEZ, J. M., CANTERO, D. "Biogas: Sources, Purification and

Uses", **Hydrogen and Other Technologies**, v. 11, n. Energy Science & Technology (12 Vols.), p. 296–323, 2015. Disponível em: <http://www.studiumpress.in/indetail.asp?id=299>.

SCHMIDELL, W., LIMA, U. de A., AQUARONE, E., *et al.* **Biotechnologia Industrial Volume 2**. [S.l: s.n.], 2001. v. 2.

SHI, J., WANG, Z., STIVERSON, J. A., *et al.* "Reactor performance and microbial community dynamics during solid-state anaerobic digestion of corn stover at mesophilic and thermophilic conditions", **Bioresource Technology**, v. 136, p. 574–581, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.073. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.073>.

SILVA, K., AMORIM, M., GALVÃO, R., *et al.* "Effect of the inoculum/substrate ratio on the biochemical methane potential (BMP) of grape marc", **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2020. DOI: 10.4136/1980-993X. .

SONESSON, M. "Methane yields from anaerobic digestion of food waste", 2013. .

SRISOWMEYA, G., CHAKRAVARTHY, M., NANDHINI DEVI, G. "Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, n. November 2019, p. 109587, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109587. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109587>.

UNITED NATIONS. "United Nations Conference on the Human Environment [UNCHE]. Stockholm Declaration: A/CONF.48/14/Rev.1", **Report of the United Nations conference on the Human Environment**, n. June, p. 77, 1972. Disponível em: <https://digitallibrary.un.org/record/523249>.

VIÑAS, M., MARTÍNEZ, J., BASELL, B. "Advantages of an anaerobic reactor for tmp wastewater with separated acidogenic and methanogenic stages", **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 14, n. 10, p. 995–1000, 1993. DOI: 10.1080/09593339309385375. .

WEILAND, P. "Biogas production: Current state and perspectives", **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7. .

ZHENG, Y., ZHAO, J., XU, F., *et al.* "Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, n. 1, p. 35–53, 2014. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.01.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>.