

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Giovanna Mandarino Vieira**



DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA PARA A SIMULAÇÃO  
DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RSU

RIO DE JANEIRO

2022

Giovanna Mandarino Vieira

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA PARA A SIMULAÇÃO DA BIODIGESTÃO  
ANAERÓBIA DE RSU

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Prof. Argimiro R. Secchi, D Sc.  
Profª. Ana Mehl, D Sc.  
Júlia Pancini de Oliveira, M Sc.

Rio de Janeiro

2022

## CIP - Catalogação na Publicação

V658d Vieira, Giovanna Mandarinio  
Desenvolvimento de ferramenta para a simulação da  
biodigestão anaeróbia de RSU / Giovanna Mandarinio  
Vieira. -- Rio de Janeiro, 2022.  
139 f.

Orientador: Argimiro Resende Secchi.

Coorientadora: Ana Mehl.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Biodigestão Anaeróbia. 2. RSU. 3. Simulação. I.  
Secchi, Argimiro Resende, orient. II. Mehl, Ana,  
coorient. III. Título.

Giovanna Mandarino Vieira

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA PARA A SIMULAÇÃO DA BIODIGESTÃO  
ANAERÓBIA DE RSU

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado em 29 de novembro de 2022.

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, DSc, PEQ-COPPE/UFRJ

---

Profa. Ana Mehl, DSc, EQ/UFRJ

---

Júlia Pancini de Oliveira, MSc, EPQB/UFRJ

---

Profa. Heloísa Lajas Sanches Fernandes, DSc, EQ/UFRJ

---

Victor Ferreira de Paula, BSc, PEQ-COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro  
2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda a minha família, meus pais, irmãos, tios, primos e avós por me acompanharem ao longo da minha trajetória neste planeta Terra.

Em especial, agradeço à minha mãe, Flávia, por ser minha maior inspiração, desde pequena eu sabia que queria ser uma mulher dedicada e guerreira como você. Muito obrigada por todo apoio, suporte e puxões de orelha durante esta árdua jornada que foi a realização do meu TCC.

Agradeço à minha irmã, Giulia, pelos momentos para espalhar, pelas confidências e pelas implicâncias clássicas de irmã. E agradeço a meus gatos, Sam e Shiro, que sempre me fizeram companhia durante as noites viradas para estudar.

Agradeço à minha vó, Nelly, responsável por despertar a minha paixão pela matemática desde a infância. Sei que você estará orgulhosa vendo, de algum lugar, eu me tornar engenheira.

Agradeço também a todos os amigos que já fizeram ou que hoje fazem parte da minha vida. Obrigada pelos “rolês”, risadas, conselhos e por todo o aprendizado que eu obtive ao conviver com cada uma destas pessoas, contribuindo para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação, por todos os ensinamentos, trabalhos e por sempre mostrarem a engenharia além da sala de aula.

Por fim, agradeço aos meus orientadores, por me incentivarem a trabalhar em um tema inspirador e ao mesmo tempo complexo. Obrigada por todo o suporte durante a construção do meu trabalho e pelas orientações nos momentos cruciais para o andamento deste projeto.

*“A process cannot be understood by stopping it. Understanding must move with the flow of the process, must join it and flow with it.”*

*Frank Herbert - Dune*

## RESUMO

Vieira, Giovanna Mandarino. **Desenvolvimento de Ferramenta para Simulação da Biodigestão Anaeróbia de RSU**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Com a crise dos aterros no entorno de centros urbanos, que estão chegando próximos ao fim de sua vida útil, e o crescimento da população urbana, que leva a um aumento de geração de resíduos, a procura por destinações alternativas dos mesmos se torna cada vez mais necessária. Neste âmbito, o processo de biodigestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos se mostra como uma tecnologia cada vez mais atrativa, uma vez que, além de reduzir o volume de rejeitos, também é responsável pela geração de produtos comerciáveis, como o biogás, um potente combustível renovável, e o digestato, que pode ser reaproveitado para o condicionamento de solos. Apesar de possuir um grande potencial para o reaproveitamento dos resíduos, a biodigestão anaeróbia ainda não está tão bem estabelecida na indústria, devido principalmente à sua complexidade inerente, o que evidencia oportunidades no setor. De modo a gerar uma maior compreensão dos mecanismos da biodigestão e permitir avaliações do processo, o presente trabalho visou o estudo de possíveis modelagens matemáticas para a biodigestão anaeróbia de RSU e o desenvolvimento de ferramentas para a simulação de reatores de biodigestão anaeróbia de RSU. Foram avaliadas diversas modelagens matemáticas, dentre as quais a mais adequada ao escopo do trabalho foi escolhida para ser implementada em ambientes Microsoft Excel e EMSO. Como principais resultados, foram realizadas análises de consistência dos modelos implementados e avaliação de resultados de simulações preliminares, ressaltando possíveis melhorias a serem feitas na implementação de forma a favorecer a capacidade preditiva do modelo para diferentes situações de processamento da matéria-prima.

Palavras-chave: Biodigestão anaeróbia; RSU; Simulação;

## ABSTRACT

Vieira, Giovanna Mandarino. **Desenvolvimento de Ferramenta para Simulação da Biodigestão Aneróbia de RSU**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Considering the landfill crisis near urban centers, which brings landfills close to the end of their lifespan, and the urban population growth, that leads to the increase of municipal waste generation, the search for alternative destinations of this type of waste becomes ever more necessary. Considering this scenario, the anaerobic digestion process using the organic fraction of municipal solid waste as substrate is considered an attractive technology, since it reduces the volume of residues, while also generating commercial products, such as biogas, a powerful renewable fuel, and digestate, which can be used for soil conditioning. Although it has a great potential for reusing solid waste, the anaerobic digestion process is not yet very well established in the industry, mainly due to its inherent complexity, which points to opportunities within the field. To enhance comprehension of the digestion mechanisms and allow process evaluation, this work's objective is the study of possible mathematical modellings for the anaerobic digestion of MSW and the development of tools for simulation of anaerobic digestion of MSW reactors. Several mathematical modellings were evaluated and the better suited for the work's scope was chosen to be implemented in Microsoft Excel and the simulator EMSO. Among the main results of the work are consistency analyses of the implemented models and the evaluation of preliminary simulation results, highlighting possible improvements to the implementations in order to improve prediction capacity of the models for different substrate processing conditions.

**Keywords:** Anaerobic digestion; MSW; Simulation;



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Diagrama de blocos do processo de biodigestão anaeróbia
- Figura 2 – Tipos de pré-tratamentos para substratos de biodigestão anaeróbia e suas classificações
- Figura 3 – Possíveis tecnologias para condução do processo de biodigestão anaeróbia
- Figura 4 – Estrutura do modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) para bioconversão anaeróbia
- Figura 5 – Estrutura do modelo ADM1
- Figura 6 – Matriz estequiométrica do modelo ADM1 para componentes solúveis
- Figura 7 – Matriz estequiométrica do modelo ADM1 para componentes insolúveis
- Figura 8 – Esquematização do modelo ADM1 para implementação em CSTR
- Figura 9 – Fluxograma de processo da planta de co-digestão de FORSU com lodo de caixa de gordura e silagem de pasto
- Figura 10 – Estrutura do modelo ADM1 adaptado para co-digestão de FORSU com lodo de caixa de gordura e silagem de pasto
- Figura 11 – Planilha para correção das propriedades de acordo com a temperatura
- Figura 12 – Planilha para determinação de processos físico-químicos
- Figura 13 – Planilha com propriedades e concentrações dos componentes e matriz estequiométrica (parte 1)
- Figura 14 – Planilha com propriedades e concentrações dos componentes e matriz estequiométrica (parte 2) e cálculo dos fatores de inibição
- Figura 15 – (a) Arquivos e estrutura de códigos para implementação do ADM1 original. (b) Arquivos e estrutura de códigos para implementação do modelo adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017)
- Figura 16 – Código implementado no arquivo “Streams.mso”
- Figura 17 – Modelos para os tipos de fontes e sumidouros do fluxograma, pertencentes ao arquivo “modelo\_adm1\_cstr.mso”
- Figura 18 – Parte inicial do código implementado no arquivo “flowsheet\_adm1.mso”
- Figura 19 – Ajuste das concentrações devido à presença de duas correntes de alimentação
- Figura 20 – Equações diferenciais extras, provenientes da extensão do modelo para processos de co-digestão
- Figura 21 – Estrutura do flowsheet com dois substratos

Figura 22 – Análises de consistência realizadas no simulador EMSO para (a) ADM1 original; e (b) Modelo adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017)

Figura 23 – Pressões parciais de CH<sub>4</sub> (a), H<sub>2</sub> (b) e CO<sub>2</sub> (c) no biogás na simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 24 – Vazão de biogás resultante da simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 25 – Concentrações de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> no biogás na simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 26 – Vazão de digestato resultante da simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 27 – Concentrações dos microorganismos na simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 28 – Concentrações de intermediários na simulação preliminar do modelo para co-digestão: (a) intermediários que atingem patamares; (b) componentes que apresentam acúmulo; (c) produtos que são transferidos para a fase gasosa

Figura 29 – Concentração de nitrogênio inorgânico e pH resultantes da simulação preliminar do modelo para co-digestão

Figura 30 – Vazões de biogás (a) e digestato (b) resultantes da simulação preliminar do ADM1

Figura 31 – Funções de inibição na simulação preliminar do ADM1

Figura 32 – Concentrações de ácidos orgânicos e de hidrogênio na simulação preliminar do ADM1

Figura 33 – Concentrações dos microorganismos na simulação preliminar do ADM1

Figura 34 – Evolução do pH ao longo da simulação preliminar do ADM1

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Expressões cinéticas para o processo de biodigestão anaeróbia

Tabela 2 – Vantagens e limitações dos principais tipos de modelos

Tabela 3 – Variáveis e unidades de medida do modelo ADM1

Tabela 4 – Características das variáveis de estado dinâmicas

Tabela 5 – Expressões para inibições consideradas no modelo ADM1

Tabela 6 – Parâmetros estequiométricos base do ADM1

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do ADM1 e valores recomendados

Tabela 8 – Constantes de equilíbrio ácido-base do ADM1

Tabela 9 – Constantes de equilíbrio gás-líquido do ADM1

Tabela 10 – Composição dos co-substratos, correspondentes às entradas do modelo

Tabela 11 – Valores re-estimados dos parâmetros cinéticos bioquímicos determinados como mais influentes do ADM1

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model n°1</i>
AGCLs	Ácidos graxos de cadeia longa
AGVs	Ácidos graxos voláteis
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CSTR	<i>Continuous-Stirred Tank Reactor</i>
DA	Digestão anaerobia
DQO	Demanda química de oxigênio
IWA	<i>International Water Association</i>
FORSU	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos
MEL	Metanização em estado líquido
MESB	Metanização em estado sólido em batelada
MESS	Metanização em estado semissólido
RSU	Resíduo sólido urbano
SEAD	Sistema de equações algébrico-diferenciais
SEDO	Sistema de equações diferenciais ordinárias
STABI	<i>Short Term Anaerobic Biodegradability Index</i>
STs	Sólidos totais
SVs	Sólidos voláteis
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
TRH	Tempo de retenção hidráulica
TPAD	<i>Temperature Phased Anaerobic Digestion</i>
UASB	<i>Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_r$	Massa atômica relativa (kg/mol)
$e$	Constante de Euler ( $e = 2,7183$ )
$C_o$	Concentração inicial de sólidos voláteis (g/L)
$C(t)$	Concentração de sólidos voláteis no tempo $t$ (g/L)
$k$	Constante cinética de primeira ordem ( $d^{-1}$ )
$k_L a$	Coefficiente de transferência de massa entre as fases gás e líquido ( $d^{-1}$ )
$K_{CH}$	Constante cinética de Chen e Hashimoto (-)
$K_f$	Constante de taxa para substratos rapidamente degradáveis ( $d^{-1}$ )
$K_L$	Constante de taxa para substratos lentamente degradáveis ( $d^{-1}$ )
$K_H$	Constante de Henry ( $kmol/m^3/bar$ )
$K_I$	Constante de inibição (g/L)
$K_S$	Coefficiente de meia saturação de Haldane/Monod ( $kgDQO/m^3$ )
$K_{S,max}$	Taxa específica máxima de consumo do substrato ( $d^{-1}$ )
$K_X$	Constante cinética de Contois (-)
$M$	Massa molecular (kg/mol)
$M(t)$	Rendimento cumulativo de metano no tempo $t$ (mL/g de SVs)
$M_m$	Rendimento máximo cumulativo de metano (mL/g de SVs)
$n$	Índice de Haldane ( $n=1$ ou $2$ )
$n_c$	Índice de Cone
$pK_a$	Coefficiente de equilíbrio ácido-base
$q$	Vazão ( $m^3/d$ )
$R$	Constante dos gases ideais ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )
$R_{max}$	Taxa máxima de produção de metano (mL/g de SVs/d)
$S_i$	Concentração do substrato/componente $i$ ( $kgDQO/m^3$ ou $kmol/m^3$ )
$T$	Temperatura (K)
$t$	Tempo (d)
$t_0$	Tempo inicial (d)
$TRH$	Tempo de retenção hidráulica (d)
$V$	Volume ( $m^3$ )
$X$	Concentração de micro-organismos ( $kgDQO/m^3$ )

$Y$	Coeficiente de rendimento de crescimento (-)
$\alpha$	Razão entre a fração de substrato rapidamente degradável e a quantidade total de substrato biodegradável
$\Delta H^0$	Entalpia padrão de formação (J/mol)
$\lambda$	Tempo morto (d)
$\mu$	Taxa específica de crescimento ( $d^{-1}$ )
$\mu_m$	Taxa específica de crescimento máxima ( $d^{-1}$ )
$\nu_{i,j}$	Coeficiente estequiométrico do componente i no processo j
$\rho_j$	Taxa de reação do processo j ( $kgDQO/m^3d$ )
$\rho_{T,i}$	Taxa de transferência de massa ente as fases gás e líquido ( $kgDQO/m^3d$ )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS .....	18
2.1.1 Etapas do processo de biodigestão .....	19
2.1.2 Rota bioquímica e etapas metabólicas .....	23
2.1.3 Vantagens e desafios da digestão anaeróbia da FORSU.....	25
2.1.4 Tecnologias para digestão anaeróbia da FORSU .....	27
2.1.5 Parâmetros e fatores operacionais que influenciam a etapa de digestão .....	29
2.1.6 Co-digestão .....	33
2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA .....	34
2.2.1 Equação de Buswell .....	35
2.2.2 Modelos cinéticos básicos.....	38
2.2.2.1 Modelo dinâmico de primeira ordem .....	40
2.2.2.2 Modelo de Gompertz modificado.....	42
2.2.2.3 Abordagens cinéticas de etapa limitante .....	43
2.2.3 Modelos com rotas metabólicas.....	46
2.2.3.1 Modelo para bioconversão anaeróbia .....	46
2.2.3.2 Modelo “Anaerobic Digestion Model nº1 (ADM1) .....	49
2.2.4 Modelagem cinética da co-digestão.....	54
2.2.5 Modelos fluidinâmicos.....	55
2.2.6 Modelos tipo “Caixa Preta” .....	56
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>59</b>
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZADA.....	59
3.1.1 Processos bioquímicos .....	61
3.1.2 Processos físico-químicos .....	68
3.1.3 Alterações e parâmetros considerados .....	71
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
4.1 IMPLEMENTAÇÃO NO MICROSOFT EXCEL .....	76
4.2 IMPLEMENTAÇÃO NO EMSO.....	83
4.2.1 Modelo ADM1.....	86
4.2.2 Modelo adaptado para co-digestão .....	89
4.2.3 Análise de consistência e resultados preliminares .....	92

<b>5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE A – CÓDIGOS IMPLEMENTADOS NO SIMULADOR EMSO.....</b>	<b>110</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Com a crise dos aterros, que estão em sua maioria chegando próximos ao fim de sua vida útil, e o crescente consumo em centros urbanos brasileiros, torna-se necessário apostar em tecnologias para reduzir o volume de rejeitos a serem dispostos nos aterros. Além disso, com o aumento da população brasileira, há previsões de uma crescente demanda por energia, principalmente nas grandes cidades, que deve ser suprida, de preferência, através de fontes de energia renováveis, visto a crise climática causada, principalmente, pelo uso exagerado de combustíveis fósseis (DO PRADO *et al.*, 2022; FERREIRA, 2019; SMAC/COPPE, 2015).

Uma alternativa promissora para reduzir o volume de rejeitos e ao mesmo tempo gerar energia renovável é a tecnologia de biodigestão anaeróbia da fração orgânica do resíduo sólido urbano (RSU), também chamada de metanização ou digestão anaeróbia. Nesse processo a fração orgânica, que corresponde a aproximadamente metade do volume do RSU, é tratada, gerando biogás, composto de metano, que pode ser utilizado como combustível ou insumo químico de diversas formas. Além disso, o volume de material sólido é reduzido e, a depender de suas características, pode ser reaproveitado em indústrias como a de fertilizantes e recuperação de solos (DO PRADO *et al.*, 2022; FERREIRA, 2019; PADILHA; MESQUITA, 2022).

Assim, a aplicação dessa tecnologia se mostra como uma grande tendência atual, visto seu potencial de atender às demandas atuais em relação às crises climática, energética e de rejeitos. Apesar de seu potencial, o processo de biodigestão anaeróbia de RSU é bastante complexo, tornando-se necessário estudar a fundo os processos bioquímicos e físico-químicos envolvidos, além de parâmetros operacionais, de forma a viabilizar a aplicação da tecnologia em escala industrial de forma comercialmente favorável.

Com isso, o presente trabalho possui o objetivo de desenvolver um modelo matemático para a simulação da biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, para fins de projeto e escalonamento, utilizando como ferramentas o Excel e o simulador EMSO. Para tal, são traçados os seguintes objetivos específicos:

- Estudo aprofundado da biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos;
- Levantamento das diferentes formas de se modelar matematicamente o reator e o processo físico de digestão anaeróbia;
- Seleção de um modelo para digestão de RSU baseado em critérios de aplicabilidade a grandes escalas;

- Implementação do modelo no simulador EMSO.

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo os quatro seguintes descritos abaixo:

No Capítulo 2 é feito um levantamento sobre o processo de biodigestão anaeróbia, as tecnologias utilizadas para essa conversão, as etapas bioquímicas envolvidas, além dos principais fatores que afetam o processo, com foco na biodigestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. Além disso, são compiladas as possíveis formas de se modelar matematicamente o processo a diferentes níveis de detalhamento, ressaltando vantagens e desvantagens de cada tipo de modelagem.

No Capítulo 3 é detalhada a estrutura do modelo matemático escolhido para implementação, com seus processos bioquímicos e físico-químicos explicados e suas hipóteses listadas. Variáveis, equações e parâmetros, e suas respectivas unidades utilizadas no modelo também são enumerados. Ademais, são explicitadas as adaptações e estimativas de parâmetros influentes do modelo de forma a adaptá-lo para aplicação em escala industrial, além de justificativas para a escolha desse modelo.

No Capítulo 4 são apresentadas as implementações das ferramentas, estruturas utilizadas para a modelagem nos ambientes escolhidos, hipóteses consideradas e limitações de cada implementação. Além disso, são apresentadas simulações preliminares para os dois modelos implementados, com respectivas análises de resultados

No Capítulo 5, finalmente, são apresentadas as conclusões do trabalho assim como sugestões de trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

O processo de digestão anaeróbia consiste no tratamento de matéria orgânica em ambiente anaeróbio por micro-organismos de forma controlada, com o intuito de gerar biogás e digestato (PINASSEAU *et al.*, 2018). Sua principal vantagem é o aproveitamento energético do biogás, que pode ser utilizado como combustível ou para a geração de eletricidade ou calor. Além disso, a biodigestão anaeróbia permite a recuperação de nutrientes na forma de digestato, que, a depender da composição, pode ser aproveitado como fertilizante, combustível sólido (*biochar*), entre outros usos (PINASSEAU *et al.*, 2018).

O biogás, composto de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e traços de amônia ( $\text{NH}_3$ ), sulfeto e outros elementos voláteis, é o principal produto de interesse da biodigestão anaeróbia. Seu principal uso é no processo CHP (*Combined Heat and Power*), no qual o gás é utilizado na própria planta para cogeração de energia elétrica e térmica, que podem ser aproveitadas na unidade e/ou comercializadas. Além disso, caso se remova o  $\text{CO}_2$  e outros contaminantes do biogás, processo chamado de *upgrading*, é gerado o biometano que pode ser usado como combustível para automóveis ou inserido na matriz energética do gás natural (PINASSEAU *et al.*, 2018).

O digestato corresponde à fração líquida ou sólida, que contém os micro-organismos, a fração inerte proveniente do substrato e demais produtos sólidos ou líquidos dos processos bioquímicos. Seu principal uso é na indústria de fertilizantes, devido a seu alto teor de nitrogênio, potássio e outros nutrientes, a depender da origem e composição do RSU alimentado no processo (PINASSEAU *et al.*, 2018). O digestato também pode ser utilizado na recuperação de solos degradados, como material estrutural de solos na construção civil, como combustível em fornos e caldeiras substituindo o uso de carvão. Ademais, caso sua comercialização não seja viável, sua disposição final ainda é possível e preferível em comparação à disposição final do RSU não tratado, pois se trata de material mais inerte e de menor volume que o RSU antes de ser processado (FERREIRA, 2019).

A biodigestão anaeróbia possui diversas vantagens para o tratamento da fração orgânica do RSU (FORSU), pois, além da geração de combustível renovável e do digestato como subproduto, é um processo neutro em questão de geração de carbono, reduz emissões de gases de efeito estufa, permite a geração de energia de forma descentralizada, tem baixo potencial poluidor e não utiliza insumos tóxicos. Além disso, o reaproveitamento energético da FORSU reduz o volume de rejeito para destinação final, prolongando a vida útil de aterros

existentes e diminuindo gastos e emissões com o transporte desses rejeitos (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020).

Considerando as diretrizes estabelecidas pela Política Nacional dos Resíduos Sólidos, pelo Plano Nacional sobre Mudança do Clima e pela Agenda 2030 da ONU, torna-se necessário estudar e investir em tecnologias que contribuam para o cumprimento dessas diretrizes, e a biodigestão anaeróbia se adequa a esses requerimentos. Além disso, o tratamento de resíduos por biodigestão anaeróbia é uma grande tendência tecnológica atual, apresentando um grande crescimento em estudos acadêmicos e aplicações na indústria, principalmente na Europa e na China (FERREIRA, 2019; SCHMITKE, 2021).

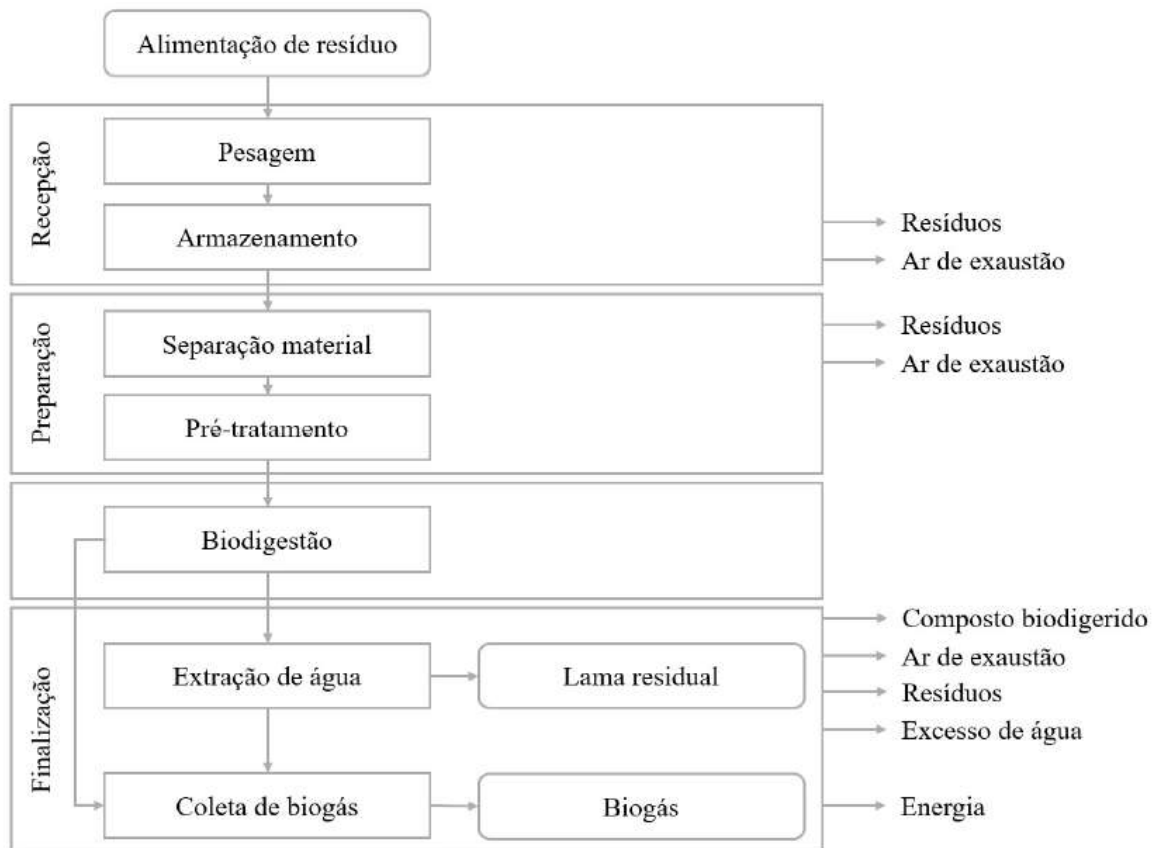
Particularmente considerando o Brasil, por ser um país em desenvolvimento, a fração orgânica de seus resíduos se mostra mais alta do que a de países desenvolvidos, o que estimula ainda mais sua recuperação energética. A alta carga orgânica do RSU brasileiro também potencializa os benefícios de seu tratamento, visto que a redução no volume de rejeitos tem potencial de ser ainda maior do que em países desenvolvidos. Esse ponto é de grande importância devido à saturação de aterros sanitários em grande parte dos centros urbanos, que estão chegando próximos ao fim de sua vida útil, o que exige uma alternativa para a destinação final do RSU (DO PRADO *et al.*, 2022; FERREIRA, 2019).

Além disso, a maior parte da energia da matriz energética brasileira é gerada junto à costa, o que aumenta seus custos de distribuição para locais no interior do país, o que pode ser mitigado pela utilização de plantas de recuperação energética do RSU. Como estas plantas devem se localizar próximas aos centros urbanos, a recuperação energética do RSU causa uma descentralização da geração de energia, sendo esta gerada mais próxima ao consumidor, diminuindo o gasto e as perdas por transmissão na rede elétrica. Dessa forma, a biodigestão anaeróbia da FORSU se mostra bastante promissora para aplicação no país, podendo ser uma grande força para a diversificação e otimização da matriz energética brasileira (DO PRADO *et al.*, 2022; FERREIRA, 2019; SCHMITKE, 2021).

### **2.1.1 Etapas do processo de biodigestão**

O processo completo de digestão anaeróbia está esquematizado na Figura 1. O processo compreende as etapas de recepção (pesagem e armazenamento do substrato disponível), preparação (separação do material e pré-tratamento), a reação de digestão em si, e os pós-tratamentos nos produtos do processo (PINASSEAU *et al.*, 2018).

**Figura 1 – Diagrama de blocos do processo de biodigestão anaeróbia.**

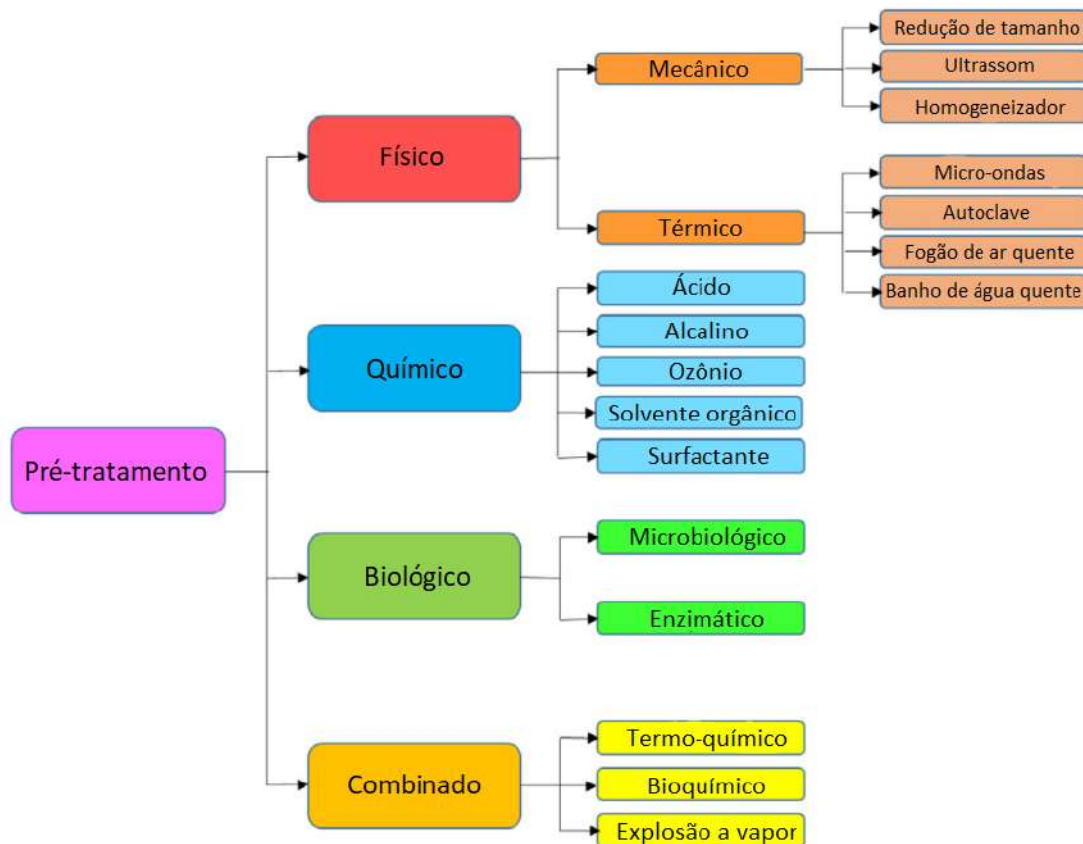


Fonte: de Oliveira (2020), adaptado de Pinasseau et al. (2018).

Na etapa de recepção, as características e quantidade da alimentação são registradas. O material recebido é pesado e passa por inspeções visuais de forma a descartar a possibilidade de haver material contaminante ao processo. Em seguida, o material é armazenado em *bunkers* ou tanques de armazenamento a depender do tipo de substrato e requerimentos de higiene e controle de poluição (PINASSEAU *et al.*, 2018).

Em seguida, materiais como plásticos, metais e outros componentes não biodegradáveis são separados do material a ser tratado por biodigestão. Nessa etapa também pode haver um processo de redução de tamanho, de forma a criar um material mais homogêneo e romper sacolas plásticas que podem estar fechadas armazenando material biodegradável. Essa operação pode ser realizada por meio de moagem, trituração, retalhamento, entre outros. Nesta etapa, também são realizados a remoção de materiais magnéticos e peneiramento para remoção de componentes com tamanho demasiadamente grande (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

**Figura 2 – Tipos de pré-tratamentos para substratos de biodigestão anaeróbia e suas classificações.**



Fonte: adaptado de Kumar e Samadder (2020).

A etapa de pré-tratamento tem como objetivo aprimorar o substrato para melhor decomposição na etapa de biodigestão. Os pré-tratamentos realizados podem ser físicos, químicos ou biológicos, ou podem ser utilizados pré-tratamentos combinados (Figura 2). Tais etapas de pré-tratamento podem ocorrer nos próprios biorreatores ou em unidades à montante específicas para o pré-tratamento, sendo a primeira alternativa comum em processos em batelada. Essa etapa também compreende a mistura com água de processo para ajuste do teor de sólidos, além de adição de co-substratos para aumentar o desempenho da digestão (KUMAR; SAMADDER, 2020; PINASSEAU *et al.*, 2018).

Os pré-tratamentos mecânicos e térmicos possuem vantagens de utilização no caso de substratos de difícil degradação, como lignocelulósicos, pois aumentam a degradação do material, ou com alto teor de sólidos, como é o caso do RSU, pois reduzem o tamanho de partícula. Além disso, os tratamentos térmicos são capazes de prover uma pré-sanitização do material e de reduzir o gasto de energia com aquecimento do reator de digestão. Tratamentos

químicos também são bastante utilizados na indústria devido à sua simplicidade, efetividade e baixo custo (KUMAR; SAMADDER, 2020; PANIGRAHI; DUBEY, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

Na etapa de digestão, ocorre a conversão da matéria orgânica do substrato em biogás e digestato, através de quatro etapas biológicas principais: hidrólise de carboidratos, proteínas e lipídeos gerando monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa; acidogênese destes monômeros, gerando ácidos graxos voláteis (AGVs); acetogênese, que gera acetato, hidrogênio e CO<sub>2</sub>; e por último a metanogênese, etapa na qual metano e CO<sub>2</sub> são gerados, resultando no biogás (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018). Este se trata de um processo bioquímico extremamente complexo, e requer uma população diversificada e equilibrada de micro-organismos, para que o processo se mantenha estável.

A etapa de digestão pode ser realizada utilizando diferentes condições operacionais e é usualmente distinguida baseada na temperatura (mesofílica ou termofílica) e teor de sólidos do digestor (processo em estado sólido, semissólido ou líquido). O regime de alimentação também pode ser variado, entre processo em batelada, contínuo ou semi-contínuo, usualmente associados a processos em estado sólido, semissólido ou líquido, respectivamente, em relação ao teor de sólidos no interior do digestor. O controle da viscosidade no biorreator é feito através do reciclo de digestato líquido (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

Na etapa de finalização, os produtos da digestão anaeróbia passam por processos para que se tornem mais refinados. O digestato é sanitizado (caso ainda não tenham sido utilizadas altas temperaturas), e maturado, se necessário, em uma etapa de degradação aeróbica posterior de forma a levar a matéria orgânica a uma mineralização completa, além de reduzir o teor de água e prevenir a formação de metano no digestato sólido (PINASSEAU *et al.*, 2018).

Já o biogás produzido é tratado de forma a assegurar o seu aproveitamento energético, tratamento este que pode ser realizado em diferentes níveis, a depender do uso pretendido para o gás. Para combustão direta, utilização em caldeiras a vapor, cocção e iluminação, apenas a secagem para remoção de água residual é necessária. Caso a destinação do biogás seja para uso industrial ou em processos de cogeração de energia térmica e elétrica (CHP), é necessário, além da água, remover o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) residual que pode estar presente devido à presença de enxofre na matéria-prima, processo também chamado de condicionamento (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

Além do condicionamento, o biogás pode ainda ser purificado, através de uma etapa extra de remoção de CO<sub>2</sub>, na qual o biogás produzido é aprimorado para biometano (*upgrading*). A purificação permite o aumento da concentração de CH<sub>4</sub> em teor acima de 90%,

necessário para que o gás produzido possa ser utilizado como combustível veicular ou inserido na rede de gás natural (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

### 2.1.2 Rota bioquímica e etapas metabólicas

O processo bioquímico de digestão anaeróbia envolve a decomposição de biomassa por amplos consórcios de grupos microbiológicos na ausência de oxigênio livre. Como já citado, a conversão de biomassa a biogás é um processo bioquímico complexo, compreendendo as etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Tal processo possui características sinérgicas, sendo os consórcios bacterianos altamente interdependentes e sintróficos. Assim, a compreensão dos mecanismos bioquímicos e das relações estabelecidas entre os grupos de micro-organismos, bem como as inibições causadas por determinadas substâncias são de grande importância para a determinação da estabilidade da produção de metano durante o processo (FERREIRA, 2019; LI *et al.*, 2018; PINASSEAU *et al.*, 2018).

A etapa de hidrólise, catalisada por enzimas extracelulares de bactérias hidrolíticas, é a primeira etapa do processo de metanização. Nela, moléculas complexas como carboidratos, proteínas e lipídeos são convertidas a monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa (AGCLs), respectivamente. No caso de resíduos com alto teor de sólidos, a hidrólise é considerada a etapa limitante, dada a menor área superficial das macromoléculas e ao fato de estas não estarem dissolvidas, o que reduz a taxa de degradação dos polímeros orgânicos pelas enzimas extracelulares (FERREIRA, 2019; PINASSEAU *et al.*, 2018).

Outra consideração a ser feita é a difícil degradação de compostos como lignina, celulose e hemicelulose na etapa de hidrólise, compostos que são comumente encontrados em RSU. Dessa forma, em se tratando da digestão anaeróbia da FORSU, de forma a evitar que a hidrólise seja a etapa limitante e acelerar o processo, é comum o investimento em tecnologias de pré-tratamento do substrato, de forma a ajustar a granulometria, conferindo maior área superficial. Outro objetivo dos pré-tratamentos é aumentar a biodegradabilidade ao assistir o acesso das enzimas a substratos de proveniência agrícola que contêm alto teor de moléculas estruturais de difícil degradação (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020; ZAMRI *et al.*, 2021).

A acidogênese se trata da fermentação dos monômeros gerados na etapa anterior (aminoácidos, monossacarídeos e AGCLs) por bactérias acidogênicas gerando compostos mais simples como ácidos graxos voláteis (AGVs),  $H^+$ ,  $H_2$  e  $CO_2$ . Dentre os principais AGVs gerados estão os ácidos acético, butírico, propiônico, valérico, húmico e láctico. Nessa etapa, também são gerados, em menor proporção, subprodutos como álcoois e cetonas. O acetato e o  $H_2$



(também produtos da etapa seguinte, acetogênese) gerados nessa etapa são expelidos no meio e servem de substrato para a última etapa do processo de biodigestão, a metanogênese, na qual o  $\text{CH}_4$  é gerado (FERREIRA, 2019).

As bactérias acidogênicas são as que mais se beneficiam da energia liberada na reação catabólica, além de possuírem elevada taxa de crescimento e duplicação. Dessa forma, caso as reações subsequentes ocorram a taxas muito mais baixas, pode haver o acúmulo dos ácidos gerados nessa etapa e consequente diminuição do pH. Caso o pH caia abaixo de determinado nível, o desenvolvimento das arqueias metanogênicas pode ser inibido prejudicando a última etapa da biodigestão, e levando ao colapso do processo, visto que a última reação deixa de acontecer, levando a um acúmulo cada vez maior dos intermediários ácidos (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020; LI *et al.*, 2018).

A acetogênese corresponde à conversão dos ácidos orgânicos e intermediários gerados na etapa anterior em acetato,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , sendo realizada por micro-organismos acetogênicos que são divididos em dois grupos metabólicos. O primeiro grupo é o de bactérias sintróficas acetogênicas que produzem ácido acético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  a partir dos AGVs, álcoois e cetonas gerados na etapa anterior. Já o segundo grupo é o de bactérias homoacetogênicas, anaeróbias estritas, responsáveis por produzir acetato a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , gerados nas outras reações do processo de biodigestão (FERREIRA, 2019).

Os micro-organismos acetogênicos são relativamente sensíveis e não se desenvolvem em ambientes com pH baixo. Logo, seu desenvolvimento depende de relação sintrófica com micro-organismos consumidores de hidrogênio, como bactérias homoacetogênicas, arqueias hidrogenotróficas e bactérias redutoras de sulfato, responsáveis por manter os níveis de  $\text{H}^+$  no meio equilibrados (FERREIRA, 2019; LI *et al.*, 2018).

A última etapa que ocorre neste processo bioquímico é a metanogênese, na qual  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  são gerados por arqueias metanogênicas que consomem os intermediários anteriores. As arqueias metanogênicas são altamente sensíveis ao pH do meio, e crescem de forma mais lenta que os outros grupos bacterianos. Isso torna a metanogênese a etapa mais sensível do processo de digestão, sendo necessário que as condições estabelecidas no reator levem a fatores cinéticos e termodinâmicos que favoreçam o crescimento ótimo das arqueias metanogênicas (FERREIRA, 2019).

Assim como a acetogênese, a metanogênese ocorre através de duas rotas metabólicas principais, hidrogenotrófica e acetoclástica, cujas taxas dependem principalmente da concentração de matéria orgânica no digestor. Na rota acetoclástica, o acetato é utilizado como substrato pelas arqueias em reação de redução, gerando  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Já na rota hidrogenotrófica,

ocorre a produção de  $\text{CH}_4$  a partir da redução do  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{H}_2$  como doador de elétrons, contribuindo para a manutenção do pH no meio. Em comparação com acetoclásticas, as arqueias hidrogenotróficas possuem maior taxa de crescimento específico e maior tolerância a concentrações elevadas de acetato (FERREIRA, 2019).

Como as arqueias são extremamente sensíveis à presença de componentes inibitórios no meio, é importante que haja, no biodigestor, uma grande abundância, diversidade e atividade metanogênica, de forma a assegurar sua estabilidade cinética e termodinâmica. No geral, em processos com alto teor de sólidos e intensa atividade hidrolítica e acidogênica, a rota hidrogenotrófica é favorecida, devido à maior concentração de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}^+$  no meio (FERREIRA, 2019).

### **2.1.3 Vantagens e desafios da digestão anaeróbia da FORSU**

A digestão anaeróbia foi originalmente desenvolvida para efluentes líquidos, como lodo de esgoto, efluentes de plantas de tratamento de água, resíduos agrícolas e esterco de animais. Entretanto, a tecnologia foi adaptada para a utilização, em escala industrial, de outros tipos de resíduos como substrato, em particular, resíduos sólidos, que possuem a principal vantagem de terem alto teor de sólidos voláteis, umidade adequada para o processo e boa disponibilidade (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Como já citado, outros benefícios do tratamento e recuperação da FORSU através da digestão anaeróbia são o potencial de redução de emissão de gases de efeito estufa e de substituição de combustíveis fósseis, visto que podem levar a uma redução significativa dos impactos ambientais que contribuem para o aquecimento global. Além disso, a redução do volume de rejeitos a serem dispostos em aterros se mostra como uma vantagem fundamental da tecnologia, pois estende a vida útil dos aterros, além de também reduzir a utilização de combustíveis no transporte desses rejeitos (KUMAR; SAMADDER, 2020). Essa vantagem é fundamental em se considerando a situação do Brasil, visto a crise dos aterros que o país vem enfrentando em grande parte de seus centros urbanos nesses últimos anos (FERREIRA, 2019).

Entretanto, o processo de biodigestão da FORSU apresenta, de forma geral, problemas de baixo rendimento de metano, devido à instabilidade do processo, parâmetros operacionais e qualidade do substrato. Um dos principais problemas reportados na literatura na digestão anaeróbia da FORSU é o acúmulo de intermediários como ácidos graxos voláteis (AGVs) e amônia, que podem levar à inibição dos micro-organismos e consequentemente a uma instabilidade e potencial colapso do processo (KUMAR; SAMADDER, 2020).

As características e qualidade da FORSU são extremamente variáveis, dependendo de características geográficas, sazonais, climáticas e do sistema de coleta utilizado. Como o *design* do processo é altamente dependente das características dos substratos, estas variações devem ser levadas em conta no desenvolvimento da tecnologia, de forma que o processo utilizado seja o mais robusto possível para lidar com estas variações (CAMPUZANO; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, 2016; FERREIRA, 2019; FISGATIVA; TREMIER; DABERT, 2016; ZAMRI *et al.*, 2021).

Além da dependência em relação ao substrato, o processo de digestão anaeróbia da FORSU é extremamente sensível a parâmetros base, como qualidade da alimentação, características químicas, físicas e biológicas da matéria no digestor, pré-tratamentos utilizados, temperatura, pH, teor de nitrogênio, umidade, granulometria, inóculo utilizado, presença de aditivos, mistura, entre outros. Esses parâmetros se mostram altamente correlacionados, o que torna difícil determinar um valor ou faixa ótima para um parâmetro apenas, sem considerar a variação dos outros (KUMAR; SAMADDER, 2020; ZAMRI *et al.*, 2021).

Assim, muitos resultados da literatura se mostram divergentes em relação a parâmetros operacionais ótimos e apresentam baixa reprodutibilidade, devido à variabilidade de características dos substratos. Dessa forma, mostra-se difícil traçar uma estratégia operacional ótima baseada apenas em resultados reportados na literatura, sendo o ideal tratar e avaliar cada caso de forma isolada (KUMAR; SAMADDER, 2020).

A FORSU também apresenta outras limitações para utilização, como substrato em processos de digestão, pois uma grande parcela do mesmo é composta de restos de alimentos, que comumente apresentam altas concentrações de sódio (principalmente em resíduos de origem marinha) e podem apresentar nitrogênio e enxofre em níveis excessivos devido à presença de proteínas. Outros problemas são o acondicionamento do RSU em sacolas plásticas, que precisam ser rompidas para acesso ao substrato, presença de lixiviado fresco em caminhões de coleta, ampla granulometria do RSU coletado, e a necessidade de utilização de material estrutural para sistemas de digestão em estado sólido (FERREIRA, 2019).

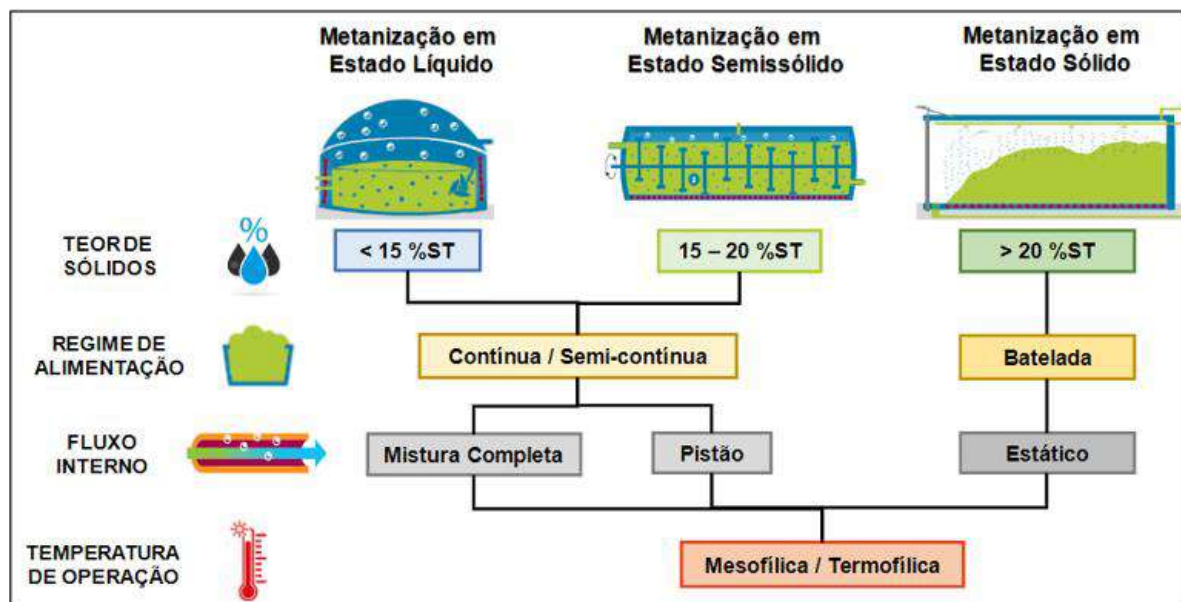
De forma a lidar com as dificuldades geradas pela utilização deste substrato, uma grande vertente nos estudos da biodigestão da FORSU é o desenvolvimento e avaliação de estratégias para a melhoria do rendimento de metano e redução de instabilidades do processo. Assim, diversas tecnologias para a condução do processo têm sido estudadas em relação a parâmetros do digestor, como configuração, temperatura, entre outros, assim como estratégias relacionadas à utilização de diferentes pré-tratamentos e co-digestão com diferentes substratos. Também vêm sendo estudadas diversas inovações como a combinação do processo bioquímico

com outros processos, como precipitação e esgotamento, separação do processo em dois ou mais estágios de acordo com a temperatura ou etapa do processo bioquímico, além da integração da planta com outras tecnologias de *Waste to Energy*, como incineração, pirólise e gaseificação (KUMAR; SAMADDER, 2020; ZAMRI *et al.*, 2021).

### 2.1.4 Tecnologias para digestão anaeróbia da FORSU

Dentre as formas de realizar a biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos estão a metanização em estado líquido (MEL), metanização em estado semissólido (MESS) e metanização em estado sólido em batelada (MESB). A escolha do tipo de tecnologia depende principalmente do teor de sólidos voláteis no interior do reator (Figura 3). Efluentes líquidos já se apresentam em condições ideais para o processo MEL, mas resíduos com alto teor de sólidos, como é o caso da FORSU, podem ser misturados a efluentes líquidos de forma a ajustar seu teor de sólidos e outras propriedades, como viscosidade, de forma a permitir utilização de qualquer das três tecnologias de processo (FERREIRA, 2019; STRIPPEL, 2016).

**Figura 3 – Possíveis tecnologias para condução do processo de biodigestão anaeróbia.**



Fonte: Ferreira (2019), adaptado de Strippel *et al.* (2016).

A metanização em estado líquido (MEL) corresponde à tecnologia de digestão anaeróbia desenvolvida originalmente na década de 1980 para o tratamento de efluentes líquidos, mas pode ser utilizada para o tratamento de efluentes sólidos, desde que haja a diluição do substrato de forma a se atingir um teor de sólidos totais abaixo de 15%. Usualmente é

carreada em reatores contínuos de tanque agitado (*Continuous Stirred Tank Reactor - CSTR*), mas também pode ser realizada em reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor – UASB*) (FERREIRA, 2019; STRIPPEL, 2016).

Características importantes de um reator CSTR para a realização da biodigestão são: mistura em taxa adequada, de forma a promover homogeneização completa da fase líquida, e transferência de massa entre substrato e micro-organismos, sem romper as células microbianas; controle da temperatura interna nas faixas mesófila ou termófila, de forma a garantir elevada eficiência de estabilização dos efluentes; e borbulhamento de biogás, de forma a promover maior contato entre as fases gás e líquido, aprimorando a transferência do metano para a fase gás (FERREIRA, 2019).

De forma geral, a MEL é uma tecnologia já bastante consolidada no mercado, tem elevado rendimento de  $\text{CH}_4$ , resultando em melhor controle de emissões, provê um processo estável e maior simplicidade de operação. Entretanto, tem alto custo de operação e exige pré-tratamentos para que o substrato esteja em condições adequadas para ser introduzido no biodigestor e pós-tratamentos do efluente líquido gerado (FERREIRA, 2019).

A metanização em estado semissólido (MESS) é aplicada a resíduos fluidos ou pastosos, com teor de sólidos entre 15 e 20%. Ela ocorre em reatores de fluxo pistonado, propiciado por tremonhas extrusoras ou pelo uso de bombas de pistão axial. Pode ser realizada com mistura no interior do reator, sendo esta promovida por equipamentos mecânicos ou pela injeção de biogás comprimido. Em comparação com reatores MEL, os reatores MESS permitem maior carga orgânica, geram menos efluentes líquidos e são mais compactos, apesar de ainda exigirem pós-tratamentos no lodo gerado (FERREIRA, 2019; STRIPPEL, 2016).

Na prática, a MESS é pouco utilizada e estudada devido a diversas complicações, como necessidade de resíduos em estado pastoso, o que requer água para diluição dos resíduos, pré-tratamentos complexos para permitir a introdução e o fluxo do substrato no reator, elevado custo operacional, pós-tratamento para estabilização e desidratação do lodo gerado. Além disso, ela apresenta limitações mecânicas, como a obstrução do equipamento devido ao acúmulo de material inerte no interior do reator, o que exige frequentes paradas para manutenção (FERREIRA, 2019).

Já a metanização em estado sólido por batelada (MESB) foi desenvolvida justamente para o tratamento de resíduos orgânicos com alto teor de sólidos (acima de 20%), sendo ideal para o tratamento da FORSU em um estado mais natural, não exigindo tantos pré-tratamentos para condicionamento do substrato. A MESB usualmente é promovida em reatores retangulares

(câmaras de digestão), com portas para estanqueidade, nos quais o substrato é empilhado para a digestão (FERREIRA, 2019; STRIPPEL, 2016).

De forma geral, o processo MESB é o que apresenta maior variedade de tecnologias para sua condução, de acordo com seu *design*, estratégias de inoculação e recirculação de lixiviado, pré-tratamentos do resíduo, pós-tratamentos do digestato e do biogás e estratégias de armazenamento. Apesar disso, devido ao seu teor maior de sólidos, é um processo mais suscetível a acúmulos de intermediários inibitórios e, conseqüentemente, mais instável. De forma a contornar isso, é fundamental controlar certos parâmetros operacionais como umidade, temperatura, pressão, pH e alcalinidade, de forma a garantir estabilidade do processo e boa eficiência de tratamento e produção de metano (FERREIRA, 2019; STRIPPEL, 2016). Outra questão a se considerar no processo MESB é a vazão de biogás e o teor de metano, variáveis ao longo da batelada, que pode ser contornada através da utilização de vários biorreatores de forma a resultar em produção semi-contínua (DEGUEURCE; TRÉMIER; PEU, 2016; FERREIRA, 2019).

### **2.1.5 Parâmetros e fatores operacionais que influenciam a etapa de digestão**

Dentre os fatores que influenciam o processo de biodigestão anaeróbia, os principais são teor de sólidos totais, tamanho de partícula, temperatura, pH, razão carbono/nitrogênio (C/N) e presença de substâncias inibitórias (KUMAR; SAMADDER, 2020; PANIGRAHI; DUBEY, 2019; ZAMRI *et al.*, 2021).

Conforme explicado anteriormente, o teor de sólidos totais (STs) é o principal fator de escolha da forma que o processo é conduzido. O resíduo pode ser caracterizado, de acordo com seu teor de sólidos totais em resíduo úmido (<10% ST), semisseco (10-20% ST) ou seco (>20% ST). A digestão em estado semissólido exige extensivo pré-tratamento e possui limitações mecânicas, sendo pouco utilizada em processos de larga escala. Entre processos em estado sólido e líquido, cada tipo possui suas vantagens e desvantagens, assim a escolha da tecnologia depende de outras circunstâncias, pois o rendimento de metano depende da correlação com outras variáveis como parâmetros de processo, substrato e requerimentos dos produtos (KUMAR; SAMADDER, 2020).

A digestão em estado líquido possui as vantagens de ser um processo mais rápido, com maior taxa de geração de biogás e possuir melhor desempenho econômico e equilíbrio de energia, mas gera maior volume de efluente líquido que precisa ser posteriormente tratado para estabilização ou desidratação. Além disso, no caso de substratos com alto teor de sólidos, como o caso do RSU, a escolha da tecnologia de digestão em estado líquido leva à necessidade da

mistura com água de processo ou efluente líquido para co-digestão, de forma a diminuir o teor de sólidos totais (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Já a digestão em estado sólido vem sendo bastante pesquisada como uma alternativa para o tratamento da FORSU, pois permite a introdução de uma alta taxa de carga orgânica no processo, lida bem com grandes volumes de material estrutural, permite um melhor manuseio do digestato, que já possui maior concentração de nutrientes, e, no geral, requer menos energia, menor volume de reator e menos investimentos com pré- e pós-tratamentos. Entretanto, conforme mencionado, processos em estado sólido são mais suscetíveis ao acúmulo de substâncias inibitórias, possuem limitações de escoamento e canalização, além de não permitirem um contato tão efetivo entre os microrganismos e substrato (FERREIRA, 2015; KUMAR; SAMADDER, 2020).

O pH é um fator que indica a estabilidade do sistema durante o processo de digestão, já que as bactérias metanogênicas são extremamente sensíveis a seu valor. Assim, durante o processo é necessário mantê-lo na faixa 6,5-8,5 para que as reações bioquímicas não sejam inibidas, levando ao colapso do processo. Como o processo de digestão engloba quatro etapas principais, o pH no reator depende de qual etapa está ocorrendo predominantemente (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Em processos em batelada, o pH varia ao longo do tempo: inicialmente a hidrólise de proteínas libera amônia, aumentando o pH, enquanto a acidogênese libera AGVs, o que pode reduzir o pH até a faixa ácida (4-5,5), gerando assim o colapso do processo. Entre as estratégias utilizadas para controlar o pH estão a co-digestão com substratos com características de tampão (como esterco de boi) e a adição de reagentes alcalinos ou tampões ao reator, como NaOH ou NaHCO<sub>3</sub>, de forma a tamponar o meio e/ou evitar a redução excessiva do pH devido à liberação de AGVs na acidogênese (KUMAR; SAMADDER, 2020).

O tamanho das partículas introduzidas no reator é de grande importância, sendo preferível a utilização de partículas mais finas através de pré-tratamentos capazes de ajustar a granulometria da alimentação. De forma geral, partículas mais finas evitam problemas com bombeamento e homogeneização da mistura no interior do reator, além de acelerar o processo, melhorando o rendimento de biogás. Isso ocorre devido à maior área superficial disponível para a etapa de hidrólise, o que aumenta o contato dos micro-organismos e enzimas extracelulares com o substrato (KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

Entretanto, a redução excessiva do tamanho pode levar a uma extrema aceleração da hidrólise e conseqüente acúmulo de AGVs e amônia, levando ao colapso do processo. Em processos batelada, a redução excessiva da granulometria também pode levar à colmatação do

leito, sendo necessária a adição de material estrutural inerte para manutenção dos espaços para percolação do lixiviado. Ademais, um fator importante a se considerar durante o ajuste da granulometria é o *trade-off* entre o gasto de energia para reduzir partículas e ganho de produção gerado em termos de energia devido ao aumento do volume de metano produzido (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020).

A razão C/N é de extrema importância para a manutenção dos processos bioquímicos, visto que carbono e nitrogênio são fontes de energia e nutrientes para o crescimento dos micro-organismos. No geral, na literatura são reportados níveis ideais de razão C/N entre 15 e 30. Razões C/N abaixo desses valores indicam excesso de nitrogênio presente no substrato, o que pode resultar na formação excessiva de compostos nitrogenados, levando à inibição da metanogênese. Já razões C/N altas indicam alto conteúdo orgânico no substrato, o que leva a uma rápida degradação do substrato nos estágios iniciais, causando acidificação excessiva, podendo reduzir a atividade metabólica dos micro-organismos e levar ao colapso do processo (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020).

A razão C/N é uma propriedade do substrato, sendo assim, seu valor depende principalmente do tipo de alimentação, por exemplo, substratos com alta carga de proteínas possuem C/N baixa. Dessa forma, a razão C/N pode ser ajustada por co-digestão de diferentes matérias-primas, uma rica em carbono e outra em nitrogênio, de forma a atingir a faixa ótima para manutenção do processo (KUMAR; SAMADDER, 2020). A presença de micronutrientes como vitaminas, enxofre e traços de minerais também é de grande importância para o crescimento dos micro-organismos e manutenção de seu metabolismo, sendo assim, também um fator a se considerar na avaliação do sistema de digestão (NORDLANDER, 2017).

Biodigestores costumam operar em faixas de temperatura termofílicas (em torno de 55°C) ou mesofílicas (em torno de 35°C). Há também a possibilidade de realizar o processo em condições psicofílicas (em torno de 20°C), porém tais processos são pouco comuns, sendo preferíveis em locais frios. Processos mesofílicos são mais estáveis, possuem menor tendência de acúmulo de AGVs, e requerem menos investimento em aquecimento. Já processos termofílicos apresentam maior rendimento de metano e redução de sólidos voláteis (SVs), melhor degradabilidade de materiais lignocelulósicos e com alto teor de gordura, além de já esterilizar o substrato e prover um tempo de digestão e *start-up* mais rápidos. Entretanto, são mais difíceis de controlar e geram mais perdas, pois demandam mais energia (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

De forma geral, não há consenso na literatura sobre qual a melhor forma de operar o processo em termos de temperatura, visto que há alta correlação com o tipo de alimentação e



outros parâmetros operacionais. Além disso, é difícil atingir estabilidade do processo, altos rendimentos de metano e qualidade de efluente com apenas uma temperatura, o que incentiva a utilização de sistemas com dois estágios de forma a otimizar o processo. Tais sistemas, chamados *temperature phased anaerobic digestion* (TPAD), geram melhores rendimentos de metano, ao utilizar uma configuração em dois estágios: um primeiro termofílico, no qual se realizam a hidrólise e acidogênese; e um segundo mesofílico, responsável pela etapa de metanogênese (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Tanto a presença de compostos primários quanto a formação de intermediários inibitórios são fatores de extrema importância no processo de biodigestão, visto que os micro-organismos são sensíveis a diversos compostos como AGVs, amônia, nitrato, metais pesados e sulfeto de hidrogênio (NORDLANDER, 2017). Tais compostos são observados como a principal causa de um desequilíbrio entre grupos de micro-organismos no digestor, podendo levar a instabilidades no processo. Os compostos inibitórios mais comuns são amônia e AGVs, justamente os intermediários produzidos nas reações do processo de biodigestão (KUMAR; SAMADDER, 2020).

A amônia é tóxica para micro-organismos metanogênicos, principalmente se está em altas concentrações e alto pH. Em reatores de biodigestão, a amônia está presente em duas formas principais: o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), que juntos são denominados amônia total ou nitrogênio inorgânico total. Dessas duas formas, a amônia livre é mais perigosa, devido à sua capacidade de penetrar a membrana celular dos micro-organismos, sendo mais presente em processos termofílicos e com pH acima de 7 (FERREIRA, 2019; KUMAR; SAMADDER, 2020).

Dessa forma, algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas de forma a contornar a inibição por amônia durante a biodigestão. Entre elas, estão a remoção de amônia por precipitação química, esgotamento ou nitrificação e a adição de elementos traço (selênio e cobalto) de forma a aumentar a atividade microbiana (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Os AGVs são formados na etapa de acidogênese, a segunda etapa do processo de digestão, e são consumidos na acetogênese e metanogênese. Caso estejam sendo formados a uma taxa maior do que a que são consumidos (o que não é incomum, visto a rapidez das reações de acidogênese), tendem a se acumular no reator, baixando o pH do sistema e inibindo a metanogênese. Devido a isso, o acúmulo depende significativamente do equilíbrio da população microbiana e da razão entre substrato e inóculo utilizados no processo (KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

Desse modo, a inibição por AGVs é mais comum em processos de um estágio, utilizando apenas um substrato (mono-digestão) e quando se utiliza substratos com alto conteúdo orgânico. A principal tecnologia utilizada para contornar a inibição por AGVs é a adição de compostos como  $\text{NaHCO}_3$  como tampão, ferro zero-valente, e cloreto de cálcio para precipitação dos AGVs. Ademais, as formas mais recomendadas na literatura para se lidar com o acúmulo de AGVs, também sendo utilizadas para evitar o excesso de amônia, são a realização de co-digestão com dois ou mais substratos e a utilização de processos em dois estágios (KUMAR; SAMADDER, 2020).

A depender do sistema utilizado para a biodigestão, outros fatores operacionais também entram em questão, como taxa de carga orgânica, tempo de retenção hidráulico, tempo de retenção de sólidos, volume e pressão do *headspace*, mistura, taxa de reciclo do inóculo, tipo de inóculo, potencial redutor e pré- e pós-tratamentos (FERREIRA, 2019; PANIGRAHI; DUBEY, 2019; ZAMRI *et al.*, 2021).

### 2.1.6 Co-digestão

A co-digestão é a estratégia mais utilizada em processos de metanização para melhorar o rendimento de metano, aumentar a estabilidade do processo e evitar a maioria das dificuldades encontradas durante a mono-digestão da FORSU, melhorando a eficiência econômica do processo. A co-digestão permite o ajuste das proporções de nutrientes, assim como a adição de outros nutrientes essenciais para as enzimas e micro-organismos envolvidos nas reações de digestão anaeróbia (KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

Através da utilização de co-substratos com efeitos sinérgicos, os processos de co-digestão possuem melhor capacidade de tamponamento. Ao utilizar mais de um substrato, ocorre a diluição dos intermediários produzidos, como amônia e AGVs, o que reduz os efeitos inibitórios destes compostos sobre os micro-organismos. Usualmente, as razões de mistura de substratos são otimizadas de forma a atingir uma diluição e composição de nutrientes ideal para os micro-organismos, o que pode ser feito através de simulações do processo de co-digestão (KARKI *et al.*, 2021; KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

A utilização da estratégia de co-digestão é especialmente importante para substratos de difícil implementação, como é o caso da FORSU. Dentre os co-substratos mais comumente utilizados em conjunto com a FORSU estão lodos de esgoto e efluentes líquidos, que acarretam em maior rendimento de metano, e esterco de boi ou porco, que possuem capacidade de tamponamento e contribuem para o balanço de nutrientes, sendo fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e limitam o excesso de  $\text{Na}^+$  (KUMAR; SAMADDER, 2020; NORDLANDER, 2017).

Entretanto, as desvantagens da co-digestão também devem ser consideradas na avaliação da tecnologia utilizada para a metanização. A utilização de co-digestão no processo leva à necessidade de manuseio e armazenamento extra para o substrato adicional, além de monitoramento e controle extra das correntes de processo resultantes da utilização de mais substratos. Ademais, a depender do co-substrato, a qualidade do digestato pode ser prejudicada, e novas dificuldades podem ser introduzidas na planta de processo, como, por exemplo, um aumento no desgaste de equipamentos (NORDLANDER, 2017).

Desta forma, tendo em vista a alta complexidade dos processos de mono- e co-digestão e a grande quantidade de parâmetros operacionais e correlações entre os mesmos, é de suma importância compreender as relações entre as variáveis de processo e como estas afetam a qualidade e eficiência do processo, usualmente avaliada através da produção ou rendimento de metano. Neste âmbito a modelagem matemática do processo de biodigestão se torna essencial, pois determina equações de forma a representar estas relações, levando a uma maior compreensão do processo e permitindo prever, otimizar ou monitorar o comportamento do mesmo (KUMAR; SAMADDER, 2020).

## 2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A modelagem de processos de biodigestão anaeróbia é de extrema importância, pois viabiliza a simulação, projeto, otimização, monitoramento e controle do processo, além de permitir um maior conhecimento e entendimento do processo e das variáveis que mais o afetam. Além disso, a compreensão de mecanismos e da cinética do processo é essencial para o dimensionamento de um biorreator no qual as condições de operação, vazão e composição do biogás, estabilidade do sistema e qualidade do digestato possam ser especificados (YU *et al.*, 2013). Desse modo, a partir do desenvolvimento de modelos matemáticos, a transição da escala de laboratório para piloto e então industrial é facilitada, o que permite o emprego da tecnologia a nível comercial.

De forma geral, modelos matemáticos para processos bioquímicos se propõem a descrever aspectos quantitativos e qualitativos das reações biológicas, hidrodinâmica, transferência de calor e massa e dinâmicas populacionais, considerando as possíveis configurações do biodigestor, parâmetros operacionais e condições do meio onde ocorrem as reações (YU *et al.*, 2013).

Entretanto, a modelagem matemática da biodigestão anaeróbia é considerada um desafio, devido à natureza complexa das reações envolvidas no processo, que é dinâmico e composto de vários estágios, e à sensibilidade da população microbiana, que é diversa e

composta de vários grupos bacterianos, a alterações do meio (KUNATSA; XIA, 2022; YU *et al.*, 2013).

A dificuldade de quantificar a biomassa celular em digestores contendo substratos insolúveis limita ainda mais o poder preditivo de modelos para processos de biodigestão anaeróbia, visto que se torna difícil determinar a composição da população bacteriana e suas limitações fisiológicas e metabólicas. Assim, muitos dos modelos utilizados para representar a digestão anaeróbia dependem de suposições que desconsideram não idealidades dos fenômenos reais que ocorrem no processo (YU *et al.*, 2013).

Thorin *et al.* (2012) argumentam que os modelos detalhados sobre o processo de digestão anaeróbia são demasiadamente complexos para uso prático em escala industrial e recomendam, em seu lugar, a utilização de uma combinação de modelos empíricos, físicos e biológicos de forma a simplificar a modelagem do processo.

Segundo Xie *et al.* (2016), os modelos matemáticos disponíveis para a representação, estudo e simulação do processo de biodigestão anaeróbia podem ser divididos em cinco categorias: (1) modelos cinéticos básicos, como a cinética de primeira ordem, abordagens de etapa limitante, modelo de Gompertz modificado e função logística; (2) modelos baseados em rotas metabólicas e relações físico-químicas, como o modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) e o “*Anaerobic Digestion Model nº 1*” (ADM1) (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002); (3) modelagens estatísticas, que inter-relacionam parâmetros principais com as saídas principais do processo; (4) modelos de CFD para configurações inovadoras de digestores; e (5) modelos do tipo “caixa preta” como redes neurais artificiais ou outros modelos de aprendizado de máquina (XIE *et al.*, 2016). Embora os modelos das categorias (3) e (5) poderiam ser considerados do mesmo tipo: como modelos baseados em dados e, neste sentido, uma quinta categoria poderia ser de modelos híbridos, que combinam as abordagens fenomenológicas com as abordagens baseadas em dados (SANSANA *et al.*, 2021). Além disso, a equação de Buswell, ou equação estequiométrica global, também é uma modelagem utilizada em estudos de biodigestão anaeróbia, pois provê uma estimativa da produção de biogás de acordo com os substratos utilizados (BUSWELL; MUELLER, 1952). A seguir, são revisados detalhes sobre a aplicação, bem como vantagens e desvantagens dos principais modelos para a digestão anaeróbia.

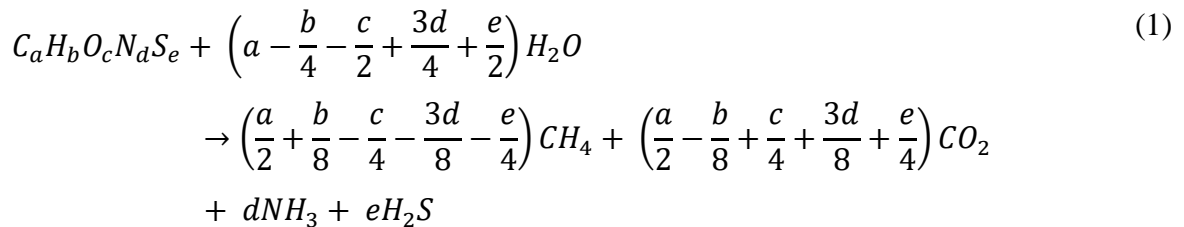
### **2.2.1 Equação de Buswell**

O objetivo da equação de Buswell é determinar o volume e a composição do biogás resultante ao final do processo de biodigestão anaeróbia. Buswell e Sollo (1948) estudaram

possíveis mecanismos para a fermentação anaeróbia do metano no processo de biodigestão anaeróbia e concluíram que o metano produzido nesta última etapa do processo é derivado principalmente do ácido acético (rota acetoclástica), com apenas uma pequena parcela proveniente do dióxido de carbono (rota hidrogenotrófica).

Entretanto, estudos posteriores referentes à fermentação de diferentes substratos levaram à conclusão de que, a depender do substrato, uma maior parcela do metano produzido pode ser resultante da rota hidrogenotrófica. Desse modo, a partir de dados experimentais, Buswell e Mueller (1952) desenvolveram uma equação química empírica que descreve a estequiometria dos principais gases produzidos em função da composição elementar do substrato.

Este equacionamento considera que a maioria dos substratos da biodigestão é composta de C, H, O, N e S em estruturas moleculares complexas, enquanto o biogás é descrito através das quantidades de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, desconsiderando outros gases e elementos traços. Além disso, esta equação é baseada em balanços de massa em estado estacionário, considerando que toda a biomassa presente no substrato é transformada em biogás, ou seja, considera um rendimento máximo de biogás (BUSWELL; MUELLER, 1952). A equação de Buswell para o volume de biogás é descrita na Equação 1.



em que a, b, c, d, e correspondem ao número de mols de cada elemento por kg de substrato, calculado pelo percentual mássico de cada elemento dividido pela massa atômica relativa de cada elemento Ar:

$$a = \frac{\%m/m \text{ de carbono}}{Ar_C} \quad (2)$$

$$b = \frac{\%m/m \text{ de hidrogênio}}{Ar_H} \quad (3)$$

$$c = \frac{\%m/m \text{ de oxigênio}}{Ar_O} \quad (4)$$

$$d = \frac{\%m/m \text{ de nitrogênio}}{Ar_N} \quad (5)$$

$$e = \frac{\%m/m \text{ de enxofre}}{Ar_S} \quad (6)$$

Assim, os coeficientes estequiométricos nos dão quantos mols de cada gás são produzidos por cada kg de substrato:

$$CH_4 = \frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} \quad (7)$$

$$CO_2 = \frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4} \quad (8)$$

$$NH_3 = d, \quad e \quad H_2S = e \quad (9) \text{ e } (10)$$

Enfim, a partir da massa total de substrato introduzida no processo  $M_{\text{substrato}}$  considerando condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e admitindo gás ideal, o volume total de biogás produzido pode ser determinado por:

$$V (m^3) = (22,4 \times 10^3) (CO_2 + NH_3 + H_2S + CH_4) M_{\text{substrato}} \quad (11)$$

em que vale observar que  $(CO_2 + NH_3 + H_2S + CH_4) = a + d + e$ , ou seja, o número total de mols de C, N e S definem o volume total de biogás.

Como mencionado anteriormente, a equação de Buswell considera rendimento máximo de biogás, o que não corresponde à realidade já que parte da matéria orgânica permanece na fase líquida/sólida na forma de digestato. Desse modo, é utilizado um fator de conversão de 0,8, de forma a obter valores mais representativos do real volume de biogás produzido:

$$V_B = 0,8 V \quad (12)$$

A equação de Buswell para volume de biogás também pode ser utilizada para otimização de processos de co-digestão com dois ou mais substratos, de forma a determinar a melhor razão entre os co-substratos. Considerando que cada substrato possui composição elementar diferente, a composição do biogás produzido por cada substrato também será diferente. Assim, determinam-se os coeficientes (a, b, c, d, e) e a expressão da equação química para cada substrato. Ao final, a determinação do volume total é feita através da soma dos volumes específicos produzidos a partir de cada substrato (KUNATSA; XIA, 2022).

Kunatsa e Xia (2022) estudaram a realização de tal otimização de forma a maximizar o volume de biogás produzido através da variação das razões de mistura de co-substratos. Outra abordagem, considerando que o produto de maior interesse no biogás é o metano, seria otimizar

a razão de co-substratos de forma a favorecer o volume de biogás e a fração de metano no produto final.

A equação de Buswell permite uma fácil estimativa da produção de biogás a partir apenas do conhecimento da composição elementar do substrato. Entretanto, ela não fornece informações sobre a cinética do processo e possíveis inibições por intermediários ou elementos tóxicos que podem estar presentes no substrato. Além disso, a otimização da co-digestão a partir apenas da equação de Buswell não leva em conta as principais vantagens da co-digestão, que são os efeitos sinérgicos gerados pelas misturas de substratos, maior estabilidade e robustez do processo, e melhor qualidade do digestato produzido (KARKI *et al.*, 2021). Portanto, seu uso deve ser moderado, apenas de forma a prover uma estimativa inicial do resultado do processo.

### 2.2.2 Modelos cinéticos básicos

Diversas abordagens para a modelagem matemática do processo de biodigestão anaeróbia buscam uma representação do processo de forma dinâmica, ou seja, se tratam de modelagens da cinética do processo. Tais abordagens são vantajosas, pois além da produção total de biogás, informam também a velocidade com a qual o processo ocorre e também sobre alguns parâmetros que podem influenciar esta taxa.

Algumas das principais expressões aplicadas a cinéticas do processo de digestão anaeróbia estão representadas na Tabela 1.

De maneira geral, os modelos cinéticos básicos são baseados nas taxas de crescimento microbiano e de consumo de substrato, que dependem especificamente da concentração de um substrato/reagente limitante. Desta forma, estes modelos levam em conta apenas este substrato limitante, e consideram que nutrientes e demais substratos estão presentes em quantidade suficiente para suprir as funções metabólicas da população microbiana e demais processos físico-químicos. Ademais, efeitos de intermediários ou substratos inibitórios também podem ser considerados através de expressões cinéticas específicas (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

A cinética de primeira ordem tem sido amplamente aplicada tanto como uma simplificação do processo quanto para taxas de reações específicas em modelos baseados em rotas metabólicas. Por exemplo, no modelo ADM1 tanto a etapa de hidrólise quanto o decaimento endógeno da população microbiana são modelados através da cinética de primeira ordem. Outros modelos como o de Gompertz e o modelo “*dual pooled*” também têm sido bastante utilizados de forma a avaliar a produção de metano de forma geral. Nesse quesito, o modelo “*dual pooled*” se mostra especialmente vantajoso para substratos com alto teor inicial de ácidos graxos voláteis ou com frações de diferentes substratos, visto que ele considera a

separação do substrato em uma fração rapidamente degradável e outra lentamente degradável (XIE *et al.*, 2016).

**Tabela 1 – Expressões cinéticas para o processo de biodigestão anaeróbia.**

Modelo	Expressão
Modelo cinético de primeira ordem	$\frac{dS}{dt} = -K_{s,max}S$ $M(t) = M_m(1 - e^{-kt})$
Modelo cinético de Monod	$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y} \frac{XS}{K_s + S}$
Modelo cinético de Contois	$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y} \frac{XS}{K_x X + S}$
Modelo cinético de Haldane	$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y} \frac{XS}{K_s + S + S \left(\frac{S}{K_I}\right)^n}$
Modelo de Chen e Hashimoto	$M(t) = M_m \left(1 - \frac{K_{CH}}{TRH \mu_m + K_{CH} - 1}\right)$
Modelo de Gompertz modificado	$M(t) = M_m \exp \left[ -\exp \left[ \frac{R_{max}}{M_m} e (\lambda - t) + 1 \right] \right]$
Cinética de primeira ordem “dual pooled”	$M(t) = M_m [1 - \alpha e^{-K_f t} - (1 - \alpha) e^{-K_L t}]$
Equação gaussiana	$M(t) = M_m \exp \left[ -0.5 \left( \frac{t - t_0}{\mu} \right)^2 \right]$
Função logística	$M(t) = \frac{M_m}{1 + \exp \left( 4 \frac{k}{M_m} (\lambda - t) + 2 \right)}$
Modelo de função de transferência	$M(t) = M_m \left[ 1 - \exp \left[ \frac{R_{max}}{M_m} (t - \lambda) \right] \right]$
Modelo de Cone	$M(t) = \frac{M_m}{1 + (kt)^{-nc}}$

Fonte: Nielfa *et al.* (2015); Xie *et al.* (2016); Yu *et al.* (2013); Zahan, Othman e Muster (2018)

O modelo de Monod é bastante aplicado para a modelagem de consumo de substratos em processos biológicos, e considera que a taxa específica de crescimento dos microorganismos é uma função da concentração do substrato limitante. No caso específico da biodigestão anaeróbia, o modelo de Monod costuma ser utilizado para descrever as etapas de



acidogênese, acetogênese e metanogênese (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013). A expressão para o modelo de Monod também suporta adaptações, gerando modelos derivados como: Haldane, que considera a adição de um termo para representação de inibição por substrato; e Contois, que se trata de uma adaptação do modelo de Monod para substratos insolúveis, considerando a aderência de parte dos micro-organismos às partículas de substrato, o que diminui o acesso ao substrato para aqueles que permanecem na fase líquida (WANG; LI, 2014).

A equação Gaussiana parte da hipótese de que as taxas de produção de biogás e a cinética de crescimento e decaimento microbiano seguem a distribuição normal ao longo do período de digestão. Já a função logística ajusta a cinética de produção de biogás através de um crescimento inicial exponencial e uma estabilização final em um nível de produção máximo (NIELFA *et al.*, 2015; PRAMANIK *et al.*, 2019).

O modelo de função de transferência permite a predição da produção máxima de metano baseado apenas na produção de metano acumulada ao longo do tempo. Ele analisa o processo de digestão anaeróbia como um sistema que recebe entradas e gera saídas, e possui a vantagem de poder ser adaptado considerando demais ordens de processo (ZAHAN; OTHMAN; MUSTER, 2018).

Já o modelo de Cone, também denominado modelo de fator de forma, é mais flexível e já foi reportado como um bom ajuste para a produção de metano em processos de co-digestão. Entretanto, possui a desvantagem de não incluir um tempo morto em sua modelagem, o que dificulta principalmente a modelagem de substratos lentamente degradáveis (KARKI *et al.*, 2021; ZAHAN; OTHMAN; MUSTER, 2018).

Apesar da simplicidade, os modelos cinéticos básicos possuem dificuldade em lidar com alterações em condições e parâmetros de processo, justamente por conta de sua forma simplificada. Como são aplicados ao processo de biodigestão anaeróbia por completo, eles estão ajustados apenas a um determinado sistema, portanto caso haja mudanças em parâmetros como tipo de reator, temperatura, substrato, TRH, o modelo deixa de ser representativo e seus parâmetros devem reestimados de acordo com novos dados experimentais. Além disso, essa modelagem é muito aplicada para dados de laboratório, não sendo diretamente transferível para escala industrial, devido, principalmente, a questões de transferência de massa que pode ocorrer de forma diferente em escalas maiores.

#### 2.2.2.1 Modelo dinâmico de primeira ordem

Dentre as modelagens cinéticas, a mais simples é o modelo dinâmico de primeira ordem, que se trata de uma modelagem empírica que simplifica toda a sequência de reações do

processo de biodigestão por uma dinâmica de primeira ordem. Dessa forma, a partir de dados experimentais em batelada da concentração de sólidos voláteis e volume de biogás produzido ao longo do tempo pode-se ajustar um modelo de primeira ordem a estas variáveis, permitindo a fácil previsão de volumes de biogás produzidos pelo sistema em batelada ao longo do tempo (KUNATSA; XIA, 2022; YUSUF; DEBORA; OGHENERUONA, 2011). A expressão para este modelo é dada a seguir nas Equações 25 e 26.

$$\frac{M_m}{M_m - M(t)} = \frac{C_o}{C(t)} = e^{kt} \quad (25)$$

$$M(t) = M_m(1 - e^{-kt}) \quad (26)$$

A constante cinética de primeira ordem  $k$  é o único parâmetro a ser determinado para identificação do modelo e é diretamente proporcional à taxa de remoção de frações biodegradáveis do substrato. Como a cinética de primeira ordem é uma simplificação dos reais processos e mecanismos envolvidos na digestão anaeróbia, a constante cinética  $k$  se trata de um parâmetro empírico, que varia a cada vez que condições do processo são alteradas. De maneira geral, a constante  $k$  inclui o efeito cumulativo de vários processos e parâmetros que influenciam as taxas das reações como pH, temperatura, quantidade e qualidade do substrato, taxa de remoção das frações biodegradáveis e taxas de inibição por outros componentes ou intermediários (YUSUF; DEBORA; OGHENERUONA, 2011).

O modelo dinâmico de primeira ordem é bastante utilizado para avaliar a biodegradabilidade do substrato, pois dá informativos sobre as frações imediatamente e moderadamente biodegradáveis do substrato. Para esse propósito, a Equação 26 pode ser derivada em relação ao tempo, resultando em:

$$\frac{dM(t)}{dt} = kM_me^{-kt} \quad (27)$$

Com a aplicação do logaritmo natural é possível determinar a expressão de uma reta, com variável independente  $1/t$  e variável dependente  $\ln(dM(t)/dt)/t$ :

$$\ln\left(\frac{dM(t)}{dt}\right) = (\ln M_m + \ln k) - kt \quad (28)$$

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{dM(t)}{dt}\right) = \frac{1}{t} (\ln M_m + \ln k) - k \quad (29)$$

Assim,  $(-k)$  representa o intercepto da reta, enquanto o termo  $(\ln M_m + \ln k)$  representa o coeficiente angular. Este último termo é denominado *short term anaerobic biodegradability index* (STABI), pois representa uma medida da disponibilidade de frações imediatamente e moderadamente biodegradáveis no substrato. Isso ocorre devido ao tempo limitado de realização da maioria dos testes de biodegradabilidade, o que leva à não degradação de frações pouco degradáveis ou recalcitrantes. Assim, a determinação da cinética de primeira ordem e do índice STABI é especialmente vantajosa para processos com baixo tempo de retenção, pois nestes apenas as frações imediatamente e moderadamente biodegradáveis são volatilizadas (YUSUF; DEBORA; OGHENERUONA, 2011).

Apesar das desvantagens de ser um modelo simplificado, cujo parâmetro precisa ser reestimado a cada mudança de configuração/condição do processo, o modelo dinâmico de primeira ordem permite uma predição simples e rápida da resposta do sistema e das variações de energia e volumes produzidos ao longo do tempo. Além disso, possui vantagens como a fácil identificação, controle e otimização de variáveis do processo, assim como a avaliação e comparação de estratégias de controle de processos (KUNATSA; XIA, 2022).

#### 2.2.2.2 Modelo de Gompertz modificado

Assim como o modelo cinético de primeira ordem, o modelo de Gompertz modificado vem sendo amplamente utilizado na modelagem empírica da biodigestão anaeróbia de forma a avaliar a biodegradabilidade de substratos. Muitos estudos comparando modelagens cinéticas simplificadas reportam o modelo de Gompertz modificado como o melhor ajuste dentre as cinéticas simples disponíveis para dados experimentais de biodigestão e co-digestão em batelada em escala de laboratório (NIELFA *et al.*, 2015; PRAMANIK *et al.*, 2019; SEDIGHI *et al.*, 2022; ZAHAN; OTHMAN; MUSTER, 2018).

O modelo de Gompertz modificado se provou um bom modelo empírico de regressão não linear, que informa a concentração de células metanogênicas durante o período de crescimento bacteriano, suposto como exponencial. Seu equacionamento parte da observação de que a taxa de produção de biogás é diretamente proporcional ao crescimento dos microrganismos metanogênicos. Além disso, ele também considera o tempo morto da geração de biogás em relação a este crescimento do consórcio bacteriano, devido ao tempo de aclimatação do inóculo a um novo substrato (KUNATSA; XIA, 2022; NIELFA *et al.*, 2015; PRAMANIK *et al.*, 2019; ZAHAN; OTHMAN; MUSTER, 2018).

Através da Equação 29, o modelo de Gompertz modificado informa a produção cumulativa de metano a partir do potencial de produção, da taxa de produção máxima e do tempo morto.

$$M(t) = M_m \exp \left[ - \exp \left[ \frac{R_{max} e}{M_m} (\lambda - t) + 1 \right] \right] \quad (29)$$

É importante ressaltar que, apesar de muito utilizado, o modelo de Gompertz pode ser inadequado para a determinação da cinética de reação em determinados casos como para substratos com frações de diferentes níveis de biodegradabilidade, como é o caso de substratos com alta taxa de ácidos graxos voláteis, ou quando se faz co-digestão de dois ou mais co-substratos com velocidades de degradação muito diferentes entre si. Nesses casos, a presença de uma fração rapidamente biodegradável e outra lentamente biodegradável leva a uma produção de biogás com dois picos, que o modelo de Gompertz, assim como a cinética de primeira ordem, é incapaz de prever. Além disso, essa modelagem é feita considerando a etapa de metanogênese, podendo não ser representativa em casos nos quais a etapa de hidrólise é a limitante, como processos com alta carga de sólidos (KARKI *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2016).

### 2.2.2.3 Abordagens cinéticas de etapa limitante

De forma a contornar a alta complexidade do mecanismo da biodigestão anaeróbia, um artifício que pode ser utilizado é a consideração de que uma das etapas é mais lenta que as outras e que a cinética de todo o processo pode ser descrita por esta etapa. Esta etapa é então chamada de etapa limitante, etapa controladora ou etapa determinadora da taxa. Assim, a consideração de que há uma etapa limitante capaz de representar a cinética do processo resulta em modelos mais simples, com menos parâmetros, o que leva a uma fácil identificação e implementação dos modelos, permitindo uma rápida predição da resposta do sistema (YU *et al.*, 2013).

Como as bactérias acidogênicas possuem alta taxa de crescimento e duplicação, a acidogênese é, em geral, a etapa mais rápida do processo de biodigestão anaeróbia e, portanto, não é considerada como a etapa limitante. Dentre as demais etapas, a mais comumente considerada como etapa limitante é a hidrólise, seguida da metanogênese e, raramente, a acetogênese (YU *et al.*, 2013).

A hidrólise é considerada como etapa limitante principalmente em sistemas em batelada e/ou com grande presença de material orgânico particulado complexo. Como a etapa de hidrólise envolve a atuação de enzimas extracelulares, o processo de hidrólise se torna mais

lento, pois depende da excreção, transporte de enzimas no meio líquido e subsequente transporte dos compostos solubilizados para o interior das células microbianas. Além disso, o fato de as macromoléculas que compõem o material particulado possuírem menor área superficial e não estarem dissolvidas, o contato das enzimas com o substrato também é dificultado, contribuindo ainda mais para a menor velocidade desta etapa (FERREIRA, 2019).

O processo hidrolítico usualmente é descrito por meio de um dos seguintes mecanismos: os micro-organismos secretam enzimas extracelulares no meio líquido, que adsorvem em partículas ou reagem com substratos solúveis; ou os micro-organismos aderem a uma partícula e consomem produtos solúveis de reações catalisadas pelas enzimas que estes produzem localmente. Assim, a depender do mecanismo considerado, além de características do substrato, como tamanho de partícula, biodegradabilidade e solubilidade, diferentes expressões para a taxa cinética de hidrólise podem ser utilizadas (YU *et al.*, 2013).

A forma mais comum de modelar a cinética da reação de hidrólise de lipídeos, proteínas e carboidratos é através de uma cinética de primeira ordem. Usualmente, esta expressão é realizada em termos da concentração de material orgânico degradável, ou seja, considera como substrato apenas os sólidos voláteis. Por ser uma modelagem comum, os coeficientes cinéticos da taxa de primeira ordem da hidrólise de diferentes substratos são facilmente encontrados na literatura. Apesar de amplamente utilizada, a cinética de primeira ordem para hidrólise desconsidera processos relacionados à biodegradabilidade e é aplicável apenas quando a limitação é devido à superfície das partículas de substrato (YU *et al.*, 2013).

Para substratos solúveis, o conjunto das etapas de desintegração, solubilização e hidrólise enzimática pode ser descrito através da expressão cinética de Michaelis-Menten. Já a hidrólise de substratos complexos, ou seja, compostos por uma fração não degradável, pode ser modelada através da adição de um termo referente a esta fração não degradável na expressão da cinética de primeira ordem, que também pode ser modificada para n-ésima ordem caso represente melhor o processo (YU *et al.*, 2013).

Por fim, para a hidrólise de materiais particulados, costuma ser utilizado um modelo de duas fases com cinética relacionada à superfície (função de Langmuir), de forma a considerar a colonização das partículas de substrato pelas bactérias hidrolíticas. Além disso, a aderência de parte dos micro-organismos a partículas de substrato fazem com que estes sejam capazes de consumir produtos solúveis resultantes de reações catalisadas por enzimas produzidas localmente. Assim, a cinética de saturação do substrato pela biomassa pode ser modelada através do modelo de Contois citado anteriormente (WANG; LI, 2014; YU *et al.*, 2013).

As etapas de acidogênese e metanogênese tendem a ser consideradas como etapas limitantes em processos de alta carga com substratos complexos. Usualmente, considera-se a metanogênese como etapa limitante devido à alta sensibilidade e baixa taxa de crescimento dos micro-organismos metanogênicos. Processos com alta carga de alimentação tendem a possuir altas concentrações de ácidos graxos voláteis, que inibem a etapa de metanogênese, tornando-a a etapa limitante. Tanto para acidogênese quanto para a metanogênese, aplicam-se as mesmas expressões cinéticas citadas para a abordagem de hidrólise limitante. Para a metanogênese, usualmente se considera a rota acetoclástica, na qual uma das cinéticas mais utilizadas é a cinética de Monod com substrato inibitório (YU *et al.*, 2013).

Apesar de a metanogênese realmente poder ser considerada a etapa limitante em determinadas condições de processo, a modelagem baseada na etapa de metanogênese é de difícil validação experimental e implementação, devido à dificuldade em determinar dados cinéticos da conversão de acetato a metano, que também apresentam alta variação devido à sensibilidade dessa etapa a todos os outros fatores do processo. Dessa forma, a maioria dos estudos de abordagem de etapa limitante considera a modelagem da etapa de hidrólise em detrimento da metanogênese ou acetogênese (YU *et al.*, 2013).

Apesar de possuir a vantagem de resultar em modelos simples e facilmente utilizáveis, a abordagem cinética de etapa limitante se trata de uma simplificação do processo. Isto ocorre porque várias condições de operação são difíceis de manter constante, podendo mudar ao longo do processo, o que afetaria a taxa da etapa limitante, que passa a ter um valor diferente do estimado através dos experimentos (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

Além disso, essa abordagem não leva em conta e não permite acompanhar ou estimar a concentração de produtos intermediários, que são importantes devido à inibição que trazem ao processo. Devido ao seu caráter inibitório, a concentração dos produtos intermediários é frequentemente utilizada para a determinação da capacidade e da estabilidade dos digestores, informando em quais condições e/ou volumes o processo se torna instável. Assim, estes limites de estabilidade não podem ser previstos por modelos que consideram a existência de uma etapa limitante, pois não há informação da concentração de intermediários (YU *et al.*, 2013).

Por fim, para a utilização dessa abordagem, é necessário em primeiro lugar definir qual das quatro etapas do processo de biodigestão anaeróbia é a etapa limitante. Essa identificação é muitas vezes de difícil realização, pois a etapa limitante pode depender de diferentes parâmetros e condições de operação, como temperatura, concentração e características do substrato, configuração do reator, carga de alimentação, entre outros (YU *et al.*, 2013). Assim,

a mudança de alguma dessas variáveis pode introduzir a mudança na etapa limitante, o que pode afetar bruscamente as características cinéticas do processo.

### 2.2.3 Modelos com rotas metabólicas

O processo de biodigestão anaeróbia compreende uma sequência de quatro etapas metabólicas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), realizadas por diferentes grupos de micro-organismos, cada uma com características específicas ótimas, como taxa de reação, substâncias inibitórias, pH e temperatura, entre outros. Tendo em vista esta complexidade do processo e o conhecimento cada vez mais aprofundado sobre as relações entre as variáveis de processo e os grupos bacterianos responsáveis pelo processo de digestão, a literatura vem desenvolvendo modelos complexos para a representação das reações metabólicas que ocorrem durante a conversão de substrato a biogás e digestato (YU *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de tais modelos parte da necessidade de contornar a aplicação limitada e específica dos demais tipos de modelos, que são demasiadamente específicos, pois uma vez determinados, são aplicáveis apenas às condições de processo para as quais foram determinados. Assim, ao representar a maior parte das variáveis, substâncias e reações influentes no processo, os modelos de rotas metabólicas se mostram mais amplamente aplicáveis para fins de simulação, pois são mais genéricos e permitem maior flexibilidade e extrapolação. Sua principal desvantagem é a alta complexidade, o que pode tornar tais modelos inadequados para fins de controle e otimização de processos, além de dificultar o processo de identificação de parâmetros (YU *et al.*, 2013).

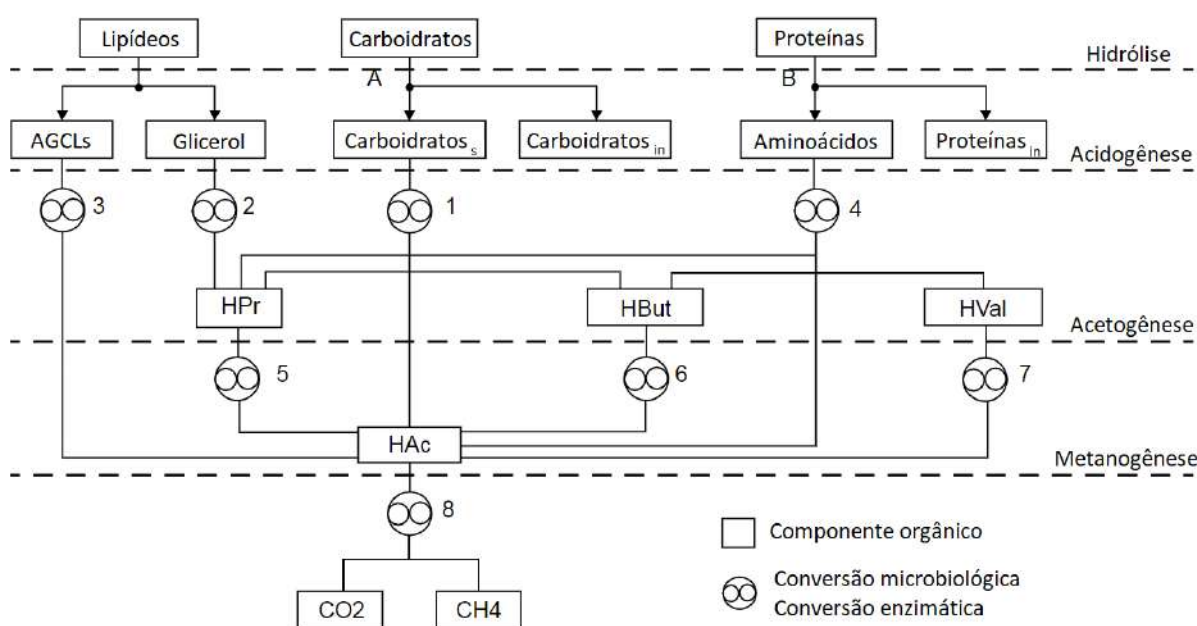
É importante ressaltar que, de forma a manter tais modelos genéricos, a caracterização dos substratos é feita de forma simplificada, definida através de composições gerais de seis componentes orgânicos básicos como proteínas, carboidratos, lipídeos, celulose, hemicelulose e lignina. Desse modo, contorna-se a necessidade de identificar a composição de substratos complexos que podem estar sujeitos à sazonalidade e variabilidade regional. Assim, a partir dessas seis substâncias, são definidas relações estequiométricas que representam as etapas metabólicas de consumo de substrato e crescimento bacteriano. Acopladas a relações físico-químicas de ionização e de transferência de massa, tais relações estequiométricas visam modelar a produção de biogás a partir dos substratos utilizados no processo (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002; YU *et al.*, 2013).

#### 2.2.3.1 Modelo para bioconversão anaeróbia

Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) desenvolveram um modelo dinâmico abrangente detalhando as rotas de geração e degradação de intermediários a partir das principais substâncias consideradas para caracterização do substrato. Nesse modelo, o substrato é caracterizado pela composição de componentes orgânicos básicos (carboidratos, lipídeos e proteínas), concentração de intermediários como ácidos graxos voláteis (AGVs) e ácidos graxos de cadeia longa (AGCLs), e componentes inorgânicos como amônia, fosfato, cátions e ânions. Assim, o modelo permite a previsão da resposta dinâmica do processo a mudanças de entradas como composição do substrato, além de outras variáveis de processo (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

O modelo considera que carboidratos e proteínas são compostos de frações degradáveis e não degradáveis, ou seja, parte de proteínas e carboidratos insolúveis, substratos para reações de hidrólise. Além dessas duas etapas de hidrólise enzimática, o modelo também inclui oito reações metabólicas homogêneas (Figura 4), equivalentes a oito grupos bacterianos. São estes: (1) micro-organismos acidogênicos fermentadores de glicose, (2) bactérias lipolíticas, (3) micro-organismos acetogênicos degradadores de AGCL, (4) micro-organismos acidogênicos degradadores de aminoácidos, micro-organismos acetogênicos degradadores de (5) propionato, (6) butirato, (7) valerato, e (8) micro-organismos metanogênicos acetoclásticos (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

**Figura 4 – Estrutura do modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) para bioconversão anaeróbia.**



Fonte: adaptado de Yu *et al.* (2013).



O modelo também inclui descrições detalhadas de temperatura e pH, e envolve 19 compostos no total, dos quais amônia, acetato, AGVs e AGCLs são os principais fatores modulares, ou seja, componentes que são considerados inibitórios. De forma a atingir acurácia adequada sem requerer a realização de experimentos físicos, parte-se da hipótese de que a composição do substrato é generalizada através das frações de carboidratos, lipídeos e proteínas que são simplificadas por fórmulas genéricas, e são decompostos através das rotas/micro-organismos citados, enquanto a biomassa resultante das reações é representada através da fórmula empírica  $C_5H_7NO_2$ . A biomassa celular morta é considerada no modelo, e supõe-se que esta decai gradualmente a carboidratos e proteínas, se tornando nova fonte de substratos (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

Para carboidratos, a fórmula empírica utilizada é  $C_6H_{10}O_5$ , que representa a unidade que se repete em polímeros de glicose. O modelo classifica os carboidratos entre solúveis, insolúveis e inertes. Na etapa de hidrólise, os carboidratos insolúveis são hidrolisados dando origem às frações solúveis e inertes. Em seguida, os carboidratos solúveis são degradados a acetato, propionato e butirato em uma etapa representando uma reação acidogênica. Propionato e butirato são novamente degradados, desta vez a acetato, em suas respectivas reações acetogênicas. Por último, a etapa de metanogênese é modelada através de três reações: duas reações de metanogênese hidrogenotrófica, partindo do hidrogênio produzido na acetogênese do butirato e propionato, respectivamente; e uma reação de metanogênese acetoclástica, que parte de todo o acetato produzido, quebrando-o em metano e  $CO_2$  (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

Para lipídeos, o modelo parte da observação de que oleato ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) é o tipo mais abundante de AGCL em óleos vegetais, modelando, portanto, os lipídeos como glicerol trioleato ( $C_{57}H_{104}O_6$ ). A primeira reação de degradação, correspondente à etapa de hidrólise, é a lipólise dos lipídeos em glicerol e oleato. O glicerol é então convertido à biomassa e propionato em uma reação acidogênica. Já o oleato é convertido a acetato, em uma sequência de duas reações acetogênicas, a primeira degradando o oleato e a segunda utilizando o hidrogênio produzido nesta primeira e  $CO_2$  e  $NH_3$  do meio para gerar mais acetato. O propionato e o acetato produzido integram as mesmas reações acetogênica e metanogênicas definidas para a degradação de carboidratos (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

As proteínas são representadas neste modelo através da fórmula da gelatina ( $CH_{2,03}O_{0,6}N_{0,3}S_{0,001}$ ), dado que esta proteína possui uma composição de aminoácidos mediana,

sendo assim representativa de conjuntos de proteínas animais. Assim como os carboidratos, as proteínas também são consideradas como possuintes de fração degradável, correspondente aos aminoácidos, e fração não degradável, que são geradas em uma reação de hidrólise. Em uma única reação de acidogênese, os aminoácidos são decompostos em AGVs, ou seja, acetato, propionato, butirato e valerato. A decomposição do valerato foi determinada experimentalmente e pode ser descrita em uma reação de acidogênese, na qual são gerados biomassa, acetato, propionato e CH<sub>4</sub>. Acetato, propionato e butirato são igualmente decompostos até biogás através das reações descritas para a degradação de carboidratos (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

Para as cinéticas específicas de cada uma das onze reações da rota metabólica, os autores partiram da hipótese de que todas as reações heterogêneas, ou seja, da etapa de hidrólise seguem a cinética de primeira ordem, incluindo inibição por AGVs como acetato, propionato, butirato e valerato. Já para as reações homogêneas intracelulares (acidogênese, acetogênese e metanogênese), supõe-se uma cinética de crescimento de Monod em relação ao substrato primário de cada reação. Além disso, em todas as reações se considera os efeitos da temperatura, pH e concentração de amônia nas taxas de reação/crescimento dos micro-organismos (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999; YU *et al.*, 2013).

A rota metabólica proposta por este modelo é simplificada, entretanto ela foi validada pelos autores que a propuseram, através da predição bem sucedida de dados experimentais de co-digestão de esterco com gelatina em escala laboratório e de uma planta de co-digestão de esterco com efluente em escala industrial (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999). Entretanto, é importante ressaltar que o modelo supõe um sistema de mistura perfeita com volume constante, podendo não ser aplicável em outros casos (YU *et al.*, 2013).

### 2.2.3.2 Modelo “Anaerobic Digestion Model nº1 (ADM1)

Em 1997, a International Water Association (IWA) estabeleceu um grupo de modelagem formado por especialistas em diversas disciplinas relacionadas às tecnologias de biodigestão anaeróbia, com a finalidade de desenvolver um modelo generalizado para o processo. A proposta de criação de um novo modelo, mais generalizado, foi motivada pelo fato de que os modelos que vinham sendo desenvolvidos na época eram demasiado simplificados e/ou específicos para determinadas condições de processo, sendo assim inviáveis para aplicações mais amplas (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002; YU *et al.*, 2013).

Tais esforços culminaram, em 2002, no *Anaerobic Digestion Model nº 1 (ADM1)*, que até hoje é o modelo mais amplamente aplicado e validado para a biodigestão anaeróbia de

diversos substratos como efluentes industriais e de tratamento de águas, lodos de esgoto, além de resíduos sólidos como esterco, FORSU, resíduos alimentares, resíduos agroindustriais, entre outros (KUNATSA; XIA, 2022; YU *et al.*, 2013). Assim como o modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999), o ADM1 é um modelo baseado em rotas metabólicas, detalhando as etapas do processo com suas respectivas reações bioquímicas, além de equações para descrição de processos físico-químicos (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

Dentre as principais vantagens de se utilizar um modelo generalizado estão a maior aplicabilidade do modelo para projeto, operação e otimização de plantas em escala industrial, a possibilidade de desenvolvimentos de estudos de validação e de modelos adicionais a partir do modelo base, e o suporte de transferência de tecnologia da área de pesquisa para a industrial (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002). Assim, o ADM1 se mostra um recurso importante no suporte para a aplicação industrial da tecnologia de biodigestão anaeróbia, visto que modelos mais específicos e simplificados, desenvolvidos em escala de laboratório, não permitem o *scale-up* do processo.

De forma a permanecer o mais genérico possível, o ADM1 desconsidera especificidades ou peculiaridades de certos processos. Assim, ele é usualmente utilizado como um modelo base, que pode ser adaptado para diferentes sistemas, através de modificações, adições, simplificações ou refinamentos referentes ao processo no qual se visa utilizá-lo (YU *et al.*, 2013).

De acordo com o sistema que se deseja representar, o modelo ADM1 pode sofrer diferentes tipos de modificações, de modo a adequá-lo ao sistema estudado. Entre os principais tipos de modificações feitas ao modelo estão:

- Simplificações, com a desconsideração de determinados processos, redução de expressões e adoção de hipóteses simplificadoras adicionais;
- Adição de reações ou equações para representação de processos bioquímicos ou físico-químicos extras, ou de substratos além do principal;
- Troca de expressões cinéticas para expressões baseadas em diferentes fenômenos ou hipóteses;
- Adaptações para diferentes configurações de reatores ou processos, como processos em dois ou mais estágios, de volume variável, etc.;
- Realização de análises de sensibilidade ou estatísticas de forma a determinar expressões e parâmetros mais influentes, simplificando outros aspectos do modelo quando possível.

Como se trata de um modelo genérico, o ADM1 precisa ter seus principais processos e parâmetros identificados para o sistema em questão a ser modelado. Há, na literatura, diversos estudos voltados a esta identificação e/ou adaptação para diferentes substratos, configurações e condições de processo. Além disso, também existem estudos dedicados à simplificação e/ou adaptação do modelo de forma a melhorar a aplicabilidade prática para simulação e controle do processo (YU *et al.*, 2013).

O ADM1 simula os principais processos envolvidos na conversão de substratos orgânicos complexos a metano, CO<sub>2</sub> e subprodutos inertes. Ele considera dois tipos principais de reações: reações bioquímicas, catalisadas por enzimas intra e extracelulares, e reações físico-químicas, que correspondem às reações não mediadas por micro-organismos, isto é, reações de associação e dissociação de íons e a transferência de massa entre as fases gás e líquido. A precipitação também corresponde a uma reação físico-química, que não foi incluída na versão original do ADM1, mas pode ser adicionada para processos em que ela seja significativa. Além disso, o modelo também suporta a adição de cátions e ânions de forma a representar a influência de ácidos ou bases fortes alimentados ao processo (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

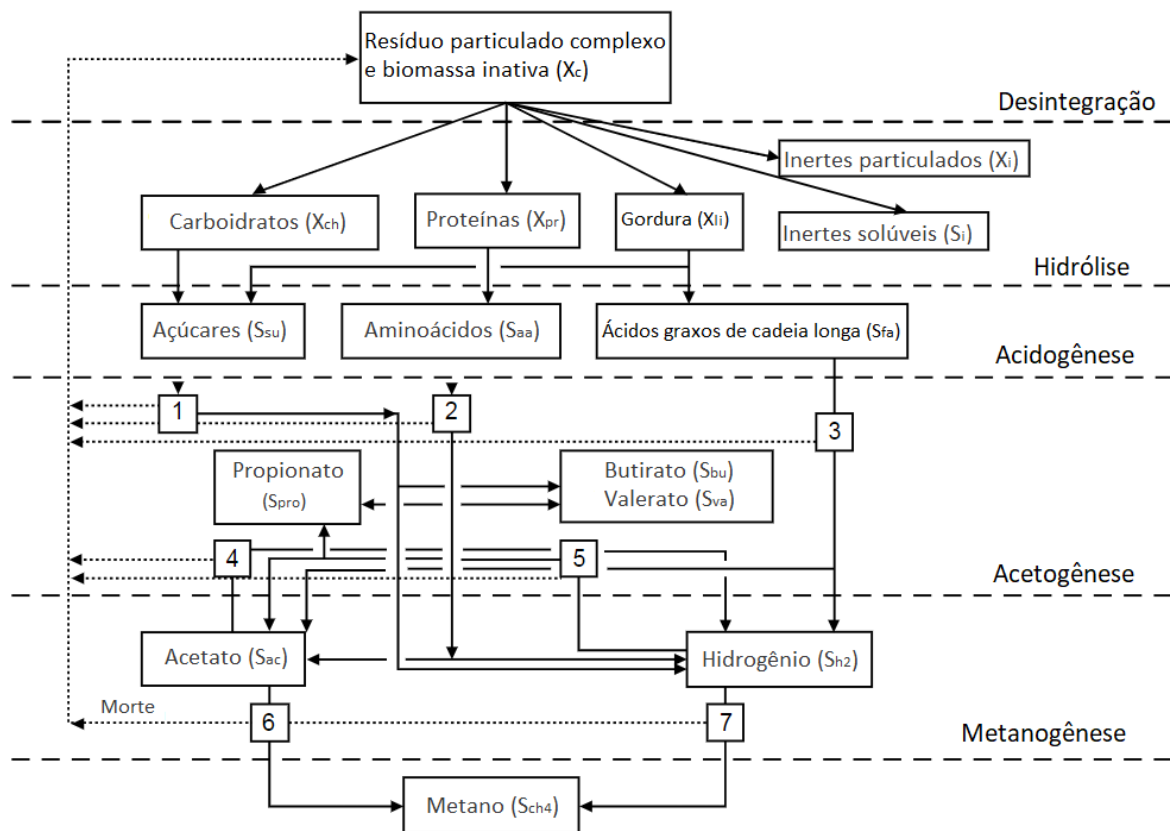
As reações bioquímicas correspondem à degradação de material orgânico biologicamente disponível mediada pelos micro-organismos através das enzimas intra e extracelulares. Além das quatro etapas do processo de biodigestão anaeróbia, o modelo ADM1 considera a desintegração de sólidos complexos previamente à hidrólise enzimática (Figura 5). Estas duas primeiras etapas são consideradas extracelulares e, portanto, têm sua cinética modelada a partir de uma lei cinética de primeira ordem empírica, de forma a aglomerar os diversos processos que ocorrem nestas etapas. Já as reações de acidogênese, acetogênese e metanogênese são realizadas no interior da célula, e seguem uma cinética de Monod para o consumo de substrato, que é convertido em crescimento de biomassa celular. O modelo também considera o decaimento da biomassa bacteriana, que se incorpora ao substrato para degradação, sendo este modelado através de uma cinética de primeira ordem (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

A etapa de desintegração corresponde à degradação de partículas complexas e de biomassa inativa em carboidratos, proteínas, lipídeos, partículas inertes e componentes solúveis inertes. Esta é uma característica importante do modelo, visto que ele distingue entre substrato disponível para degradação e a demanda química de oxigênio (DQO) total introduzida no processo, fazendo com que a etapa de hidrólise considere apenas a fração biodegradável como reagente (YU *et al.*, 2013). Como essa etapa também incorpora a degradação de biomassa inativa, ela se trata de um apanhado de diversos processos como lise, decaimento não

enzimático, separação de fases e ruptura mecânica das células (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

Na etapa de hidrólise, carboidratos, proteínas e lipídeos são levados a açúcares, aminoácidos e AGCL mais açúcar, respectivamente. Já na etapa de acidogênese, são considerados dois grupos de micro-organismos acidogênicos, responsáveis por degradar, respectivamente, monossacarídeos e aminoácidos em ácidos orgânicos (propionato, butirato e valerato), hidrogênio e  $\text{CO}_2$ . Em seguida, na etapa de acetogênese, os ácidos orgânicos são convertidos a acetato por três grupos de micro-organismos acetogênicos: um para degradação dos AGCLs derivados dos lipídeos; um para butirato e valerato; e um para propionato. Por último, na etapa de metanogênese são consideradas ambas as rotas acetoclástica e hidrogenotrófica (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002; YU *et al.*, 2013).

**Figura 5 – Estrutura do modelo ADM1.**



Fonte: adaptado de Yu *et al.* (2013).

De forma a complementar as reações bioquímicas, são adicionadas funções para a representação das inibições às quais os diferentes grupos de micro-organismos podem estar sujeitos. A primeira inibição considerada é a inibição por pH, referente a todos os grupos de

micro-organismos. Inibição por intermediários, como a inibição de grupos acetogênicos por hidrogênio e a inibição de micro-organismos metanogênicos acetoclásticos por amônia livre, também são consideradas. O modelo também leva em conta a inibição de crescimento quando as quantidades de nitrogênio inorgânico são limitadas, além do consumo competitivo de butirato e valerato pelo grupo comum de bactérias acetogênicas que degradam estes intermediários (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

Apesar de ser possível representar o sistema de biodigestão anaeróbia através apenas de reações bioquímicas, para que o efeito do estado físico-químico do ambiente nestas reações possa ser representado, é necessário incluir reações físico-químicas no modelo. A utilização de reações físico-químicas na modelagem de sistemas de biodigestão anaeróbia é de grande importância, pois permite a previsão de fatores inibitórios como concentrações de gases dissolvidos, ácidos e bases livres e pH. Além disso, importantes variáveis de desempenho, como vazão de gás e alcalinidade, dependem de estimativas corretas dessas transformações físico-químicas (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

As reações físico-químicas correspondem a processos não mediados pelos micro-organismos, geralmente classificados em processos que ocorrem na fase líquida, como as reações de ionização, que são de natureza rápida; processos gás-líquido, como a transferência de massa ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$ ) entre as fases gás e líquido, de natureza rápida a média; e processos sólido-líquido, como a precipitação e solubilização de íons, que são de natureza lenta a média. Usualmente, reações de precipitação e solubilização são desconsideradas em processos de biodigestão devido a sua difícil implementação. Entretanto, essas reações podem ter efeito significativo em sistemas com alta concentração de cátions, principalmente aqueles que formam precipitados de carbonato, como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

Como as reações físico-químicas são de natureza rápida, estas podem ser representadas no modelo através de equações algébricas ou de equações de taxas cinéticas. Assim, o ADM1 pode ser implementado de duas formas, como um sistema de equações algébrico-diferenciais (SEAD) ou como um sistema rígido de equações diferenciais ordinárias (SEDO). A primeira opção requer um método para a resolução do SEAD, enquanto a segunda opção requer um método implícito para resolução de SEDO. No SEAD, o modelo possui 26 variáveis de estado diferenciais (concentrações) e 8 variáveis algébricas implícitas por reator ou elemento. No SEDO, o modelo possui 32 variáveis de estado diferenciais (concentrações) (BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002).

Devido ao número de componentes e reações considerados no modelo, este possui uma grande quantidade de variáveis e parâmetros. A grande quantidade de parâmetros introduz

dificuldade para a identificação do modelo, já que acarreta correlações entre os parâmetros e a estimação de todos requer grande quantidade de dados experimentais. Desse modo, a referência original disponibiliza um conjunto padrão de valores para os parâmetros, havendo, na literatura, estudos para a identificação e estimação dos parâmetros mais influentes para diferentes sistemas (ATALLAH *et al.*, 2014; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2002; FATOLAH; ARAB; RAZAVIARANI, 2020; TRUCCHIA; FRUNZO, 2021; YU *et al.*, 2013).

Apesar de ser um modelo bem acurado para a simulação do processo de biodigestão, a alta complexidade do ADM1 introduz limitações ao seu uso na otimização e controle de processos. Além disso, o modelo parte da hipótese de volume constante e mistura ideal, o que pode não ser aplicável em sistemas de grande escala, prejudicando a capacidade preditiva do modelo (YU *et al.*, 2013).

#### **2.2.4 Modelagem cinética da co-digestão**

A realização do processo de biodigestão com dois ou mais co-substratos normalmente resulta em dois picos na curva de produção de biogás, correspondentes, respectivamente, à biomassa imediatamente biodegradável e à fração lentamente biodegradável. Os modelos cinéticos convencionais previamente citados descrevem acumulação em apenas um estágio típica de mono-digestão, se mostrando inadequados à modelagem de processos de co-digestão (KARKI *et al.*, 2021).

Desse modo, há modelos cinéticos que vêm sendo desenvolvidos especificamente para a descrição do comportamento típico de processos de co-digestão. A abordagem mais comum é a utilização de modelos superimpostos, na qual se utilizam modelos acoplados, como, por exemplo, o modelo de Gompertz modificado e a equação cinética de primeira ordem, de forma a representar os dois picos observados. Diferentes combinações de modelos cinéticos convencionais podem ser utilizadas, de forma a obter o melhor ajuste à curva de produção de biogás, como, por exemplo, a utilização de Gompertz para introdução do tempo morto ou utilização de cinética de segunda ordem no lugar de uma de primeira ordem (KARKI *et al.*, 2021).

Outro exemplo de modelagem da co-digestão é o modelo exponencial de duas fases, que separa a constante cinética em dois termos na equação dinâmica, com constantes cinéticas rápida e lenta, relacionadas respectivamente à fração imediatamente biodegradável e à fração lentamente biodegradável. Apesar de promissor, esse tipo de modelo tem sido pouco estudado, e alguns resultados reportam um mau ajuste e acurácia do modelo em relação aos dados experimentais quando comparados aos modelos cinéticos convencionais (KARKI *et al.*, 2021).

Assim, observa-se a necessidade do desenvolvimento de mais modelos que considerem as duas constantes cinéticas além do tempo morto, de forma a ajustar adequadamente a produção observada na co-digestão resultante dos efeitos sinérgicos entre os co-substratos. Além disso, tais modelos de dois estágios também podem ser acoplados às modelagens cinéticas de rotas metabólicas como o ADM1, de forma a melhorar a capacidade preditiva do modelo (KARKI *et al.*, 2021).

### 2.2.5 Modelos fluidinâmicos

Apesar de as configurações de CSTR e *Plug Flow Reactor* (PFR) serem as mais comumente utilizadas para a realização da biodigestão, há linhas de pesquisa que visam explorar configurações de digestores inovadoras, capazes de aumentar a estabilidade do processo e geração líquida de energia, melhorar a economia do processo e simplificar o *design* e a operação dos digestores. Nesses casos, a hipótese de mistura ideal na fase líquida deixa de ser válida, e os modelos para a representação da fluidodinâmica do processo passam a ser mais complexos (YU *et al.*, 2013).

Alguns exemplos são o reator UASB, reatores com chicanas, reatores de leito fluidizado, reatores de leito móvel e reatores de leito de RSU com reciclo de lixiviado. Neste último caso, a passagem do lixiviado através do leito de RSU pode ser modelado pelo escoamento de fluido através de meio poroso. A modelagem dos demais reatores pode ser feita através da discretização dos reatores em regiões que podem ser aproximadas pelas modelagens mais simples equivalentes a CSTRs ou PFRs (YU *et al.*, 2013).

Em certos casos, pode-se ser necessária ou vantajosa a utilização de modelos de fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) para a representação da fluidodinâmica no interior dos reatores. O uso de modelos de CFD permite a previsão de perfis de velocidade, taxas de dissipação de energia, concentrações, linhas de fluxo e zonas estagnadas ou de alta mistura no interior dos digestores, a partir da geometria, pontos de alimentação e retirada, propriedades físicas e condições de operação (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

Os modelos de CFD se mostram especialmente vantajosos em sistemas não convencionais ou nos quais se deseja estudar os efeitos da mistura, como tanques rasos ou lagoas facultativas. Além disso, sistemas com alto teor de sólidos heterogêneos, sistemas multifásicos com fluidos de reologia não newtoniana ou com fenômenos de agregação e segregação de sólidos também se beneficiam da utilização de modelos de CFD para a simulação do processo de biodigestão (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).



Apesar de serem utilizados para a simulação do comportamento hidrodinâmico em processos de biodigestão, os modelos de CFD ainda são pouco utilizados para a modelagem do processo de forma acoplada aos modelos cinéticos, devido aos desafios e complexidades adicionais que são introduzidos ao acoplar modelos cinéticos complexos com modelos de CFD (XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

### 2.2.6 Modelos tipo “Caixa Preta”

Devido à alta complexidade e não linearidade do processo biológico de digestão anaeróbia há, na literatura, diversas propostas para a modelagem do processo através de algoritmos do tipo “caixa preta”, como redes neurais artificiais (ANN – *Artificial Neural Network*) ou *Adaptive Network Based Fuzzy Inference Systems* (ANFIS). Essas abordagens se mostram vantajosas, pois permitem contornar a necessidade de conhecer as inter-relações entre parâmetros e variáveis do processo para determinação de um modelo matemático. Assim, essas abordagens, em especial a de redes neurais artificiais, têm sido bastante utilizadas na literatura para prever, modelar, otimizar e controlar a produção de biogás a partir de diferentes substratos (ALMOMANI, 2020; KUNATSA; XIA, 2022; XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

As ANN permitem a predição de informações de sistemas complexos com um grande número de variáveis de entrada. A especificação da estrutura da rede e o acesso a uma quantidade adequada, consistente e variada de dados para o treinamento da rede são suficientes para a criação de um modelo de ANN capaz de ser aplicado na previsão do comportamento cinético do processo de biodigestão anaeróbia com acurácia satisfatória. Assim, esta abordagem baseada em dados é capaz de reduzir de forma significativa o tempo e recursos matemáticos e analíticos necessários para a modelagem dos processos de biodigestão e co-digestão (ALMOMANI, 2020; XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

Diversos autores foram capazes de gerar e treinar modelos bem sucedidos de ANN considerando conjuntos de poucas variáveis de entrada, sendo capazes de prever indicadores do processo. Dentre as saídas mais comumente consideradas estão índice de desempenho de biogás, potencial e/ou taxa de produção de biogás, tanto durante *start-up* quanto operação contínua, volume e/ou composição do biogás e características do efluente. As variáveis de entrada podem corresponder a características dos substratos como teor de sólidos voláteis ou suspensos, DQO, DBO, pH ou a outras características do processo como temperatura de operação, TRH, carga de alimentação ou frações de co-substratos, no caso de co-digestão (ALMOMANI, 2020; GONÇALVES NETO *et al.*, 2021; OLOKO-OBA *et al.*, 2018; SAGHOURI *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013).

Apesar de serem de simples e da prática aplicação sem o conhecimento específico dos mecanismos de reação, tais abordagens baseada em dados possuem a desvantagem de requerer grande quantidade e variedade de dados reais para que a otimização ou estrutura da rede represente de forma adequada a operação do processo. Além disso, as ANN não consideram os fenômenos físicos do processo, impedindo a otimização de parâmetros físicos do sistema, sendo assim inadequadas quando os objetivos são o projeto do digestor e *scale-up* do processo (KUNATSA; XIA, 2022; YU *et al.*, 2013).

Os modelos expostos possuem vantagens e desvantagens, e sua escolha dependerá principalmente do objetivo da utilização do modelo, relacionado principalmente ao nível de detalhamento desejado, disponibilidade de dados e capacidades ou limitações computacionais (XIE *et al.*, 2016). As principais categorias de modelos avaliadas e suas vantagens e limitações estão representadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Vantagens e limitações dos principais tipos de modelos.**

Categorias de modelos	Vantagens	Limitações
Equação de Buswell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rápida estimativa da produção de biogás</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não provê informações sobre a cinética do processo</li> <li>• Não leva em consideração possíveis inibições por intermediários</li> </ul>
Modelos cinéticos básicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil implementação</li> <li>• Identificação da constante da taxa de hidrólise</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sobresimplificação da dinâmica das etapas que limitam a taxa</li> <li>• Não provê conhecimento prático direto para implementação em larga escala</li> </ul>
Modelos baseados em rotas metabólicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modelos mais amplamente aplicados e reconhecidos na literatura</li> <li>• Modelos baseados em mecanismos, permitindo extensões e modificações de forma a ampliar suas capacidades</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer melhorias relacionadas à praticidade</li> <li>• Caracterização do substrato é árdua</li> <li>• Conversão e distribuição de S, P e N são pouco desenvolvidas</li> </ul>
Modelos fluidodinâmicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Análise visual dos resultados efetiva e intuitiva</li> <li>• Analisa os efeitos de mistura em processos de co-digestão</li> <li>• Provê um <i>design</i> hidráulico ótimo para sistemas não convencionais</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simulação numérica complexa</li> <li>• Instabilidade do modelo quando o processo físico é acoplado ao processo biológico</li> </ul>
Modelos tipo “Caixa Preta”	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não exige conhecimento dos mecanismos de reação e medidas experimentais dos parâmetros durante o processo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pouca flexibilidade para o <i>design</i> e escalonamento do reator</li> <li>• Requer dados complexos e diversos de relações entre entradas e saídas de forma a treinar o algoritmo para cenários reais</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Xie *et al.* (2016).

Assim, considerando estes tipos de modelos comumente utilizados para processos de biodigestão, pode-se avaliar quais são o(s) modelo(s) mais adequados para a representação do processo a ser estudado, de acordo com o escopo do trabalho, uso final do modelo implementado, nível de detalhamento desejado, substratos utilizados, tecnologia de processo, entre outros fatores. Tal avaliação, o processo de decisão e o detalhamento do modelo escolhido para o presente estudo são descritos no Capítulo 3, a seguir.

### 3 METODOLOGIA

Considerando as informações da literatura expostas no Capítulo 2 e o objetivo do trabalho de modelar matematicamente um biodigestor para fins de projeto e escalonamento de biodigestores, decidiu-se por utilizar um modelo baseado no ADM1, tendo em vista seu detalhamento e alta disponibilidade na literatura. De forma a validar a implementação do modelo no simulador EMSO, buscou-se na literatura um artigo com dados de entradas e saídas de uma planta de biodigestão de FORSU e um respectivo modelo ADM1 estimado para os co-substratos e demais parâmetros de processo utilizados.

Dessa forma, o artigo escolhido como base, com dados e modelo que se adequassem às especificações estipuladas foi o artigo de Nordlander, Thorin e Yan (2017), cujo objetivo foi investigar a aplicabilidade do ADM1 para uma planta de biogás em escala industrial com FORSU, lodo de caixa de gordura e silagem de pasto. O artigo fornece dados de entrada sobre quantidade de sólidos voláteis, composição e vazões de alimentação dos co-substratos, além de dados de saída como vazão de biogás, teor de metano, nitrogênio amoniacal, pH, teor de AGV, SVs e STs.

Outras características que justificam a escolha desse artigo para o estudo são a utilização de dados de planta de 12 meses para ajuste do modelo, a medição e disponibilização de parâmetros de processo importantes como pH, AGVs e nitrogênio amoniacal, utilização de condições mesofílicas e mistura no biodigestor.

A partir de dados de processo ao longo de um ano, Nordlander, Thorin e Yan (2017) identificaram parâmetros de um modelo derivado do ADM1, proposto por Zaher *et al.* (2009), cuja principal adaptação é a implementação de entradas de dois co-substratos, com etapas e parâmetros de hidrólise separados. Cada substrato é representado em termos de carboidratos, proteínas, lipídeos, substâncias inertes e nitrogênio inorgânico. Dessa forma, é possível diferenciar a degradação dos dois substratos em um sistema de co-digestão, estendendo a aplicação do ADM1.

#### 3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZADA

O modelo utilizado é uma adaptação simples do ADM1, cuja estrutura, parâmetros e variáveis são descritas nesta seção. As alterações realizadas no modelo são citadas na seção seguinte.

As unidades de concentração do ADM1 são descritas em termos de kgDQO/m<sup>3</sup> para componentes orgânicos e em base molar (M) para componentes inorgânicos como carbono e

nitrogênio inorgânicos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ ), entre outros. As demais unidades utilizadas no modelo são representadas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Variáveis e unidades de medida do modelo ADM1.**

<b>Medida</b>	<b>Unidade</b>
Concentração	kgDQO/m <sup>3</sup>
Concentração (não-DQO)	kmolC/m <sup>3</sup>
Concentração (nitrogênio não-DQO)	kmolN/m <sup>3</sup>
Pressão	bar
Temperatura	K
Distância	m
Volume	m <sup>3</sup>
Energia	J
Tempo	d (dia)

Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

**Tabela 4 – Características das variáveis de estado dinâmicas.**

Nome	Índice na matriz estequiométrica	Descrição	Unidade	Massa molar	gDQO /mol	Teor de carbono (Ci)	Teor de nitrogênio (Ni)
X <sub>c</sub>	13	Compósitos		varia	varia	varia	varia
X <sub>ch</sub>	14	Carboidratos		varia	varia	0.0313	0
X <sub>pr</sub>	15	Proteínas		varia	varia	varia	varia
X <sub>li</sub>	16	Lipídeos		806	2320	0.0220	0
X <sub>I</sub>	24	Inertes particulados		varia	varia	varia	varia
S <sub>I</sub>	12	Inertes solúveis		varia	varia	varia	varia
S <sub>su</sub>	1	Monossacarídeo		180	192	0.0313	0
S <sub>aa</sub>	2	Aminoácidos		varia	varia	varia	varia
S <sub>fa</sub>	3	AGCLs totais		256	736	0.0217	0
S <sub>va</sub>	4	Valerato total		102	208	0.0240	0
S <sub>bu</sub>	5	Butirato total		88	160	0.0250	0
S <sub>pro</sub>	6	Propionato total		74	112	0.0268	0
S <sub>ac</sub>	7	Acetato total		60	64	0.0313	0
S <sub>h2</sub>	8	Hidrogênio		2	16	0	0
S <sub>ch4</sub>	9	Metano		16	64	0.0156	0
S <sub>IC</sub>	10	Carbono inorgânico	kmol/m <sup>3</sup>	44	0	1	0
S <sub>IN</sub>	11	Nitrogênio inorgânico	kmol/m <sup>3</sup>	17	0	0	1
X <sub>su-h2</sub>	17-23	Biomassa		113	160	0.0313	0.00625
S <sub>cat</sub>		Cátions	kmol/m <sup>3</sup>	varia	0	0	0
S <sub>an</sub>		Ânions	kmol/m <sup>3</sup>	varia	0	0	0

Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

Na implementação na forma de um SEAD, utilizado neste trabalho, o modelo possui 26 variáveis de estado diferenciais (Tabela 4), que representam as concentrações das diferentes

substâncias consideradas no modelo, incluindo substrato composto, material inerte, biomassa, intermediários e produtos orgânicos e inorgânicos, cátions e ânions. Assim, dadas as taxas de reação/processos, configuração do processo, entradas e a condição inicial, o estado do sistema em um tempo  $t$  é completamente definido através dos valores dessas 26 variáveis.

### 3.1.1 Processos bioquímicos

A estrutura geral do modelo com intermediários e processos bioquímicos considerados é representada na Figura 5. A matriz contendo os coeficientes estequiométricos de cada um dos 12 componentes solúveis e dos outros 12 insolúveis e as taxas de cada um dos 19 processos bioquímicos está representada nas Figuras 6 e 7.

Conforme citado na revisão bibliográfica, o modelo considera inicialmente a etapa de desintegração (1) do substrato particulado em carboidratos, proteínas e lipídeos, além de substâncias inertes particuladas e solúveis. Como o substrato também inclui biomassa inativa, a etapa de desintegração também contempla etapas como lise celular, decaimento não enzimático, separação de fases e cisalhamento das células. Esta etapa de desintegração é modelada através de uma cinética de primeira ordem, assim como os processos de decaimento dos grupos de micro-organismos considerados (13-19). Apesar da recomendação de uso de cinética de superfície para substratos sólidos, a etapa de hidrólise (2-4) também é modelada por uma cinética de primeira ordem, visto que esta é a abordagem utilizada no ADM1 original, sendo também a mais utilizada na literatura.

Os demais processos de conversão têm cinética baseada em consumo, em contrapartida às cinéticas de crescimento comumente utilizadas em processos bioquímicos. Isso é feito no modelo com o objetivo de desacoplar o crescimento do consumo, permitindo rendimentos variáveis dos processos, tanto em relação à geração de biomassa microbiana, quanto aos produtos do catabolismo. Assim, os processos têm suas taxas representadas por cinéticas com expressão do tipo Monod, em função dos parâmetros cinéticos correspondentes, da concentração de micro-organismos responsáveis pelo processo e de funções de inibição, quando pertinentes. Já os rendimentos são utilizados nos coeficientes estequiométricos dos produtos de cada processo.

Figura 6 – Matriz estequiométrica do modelo ADM1 para componentes solúveis.

Componente → Processo ↓	<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taxa ( $\rho_p$ , kg COD.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )
<i>j</i>		$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{ic}$	$S_{in}$	$S_i$	
1	Desintegração													$f_{sl,xc}$
2	Hidrólise de carboidratos	1												$k_{dis} X_c$
3	Hidrólise de proteínas		1											$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4	Hidrólise de lipídeos	$1-f_{fa,li}$		$1-f_{fa,li}$										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
5	Consumo de açúcares	-1				$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$		$k_{hyd,li} X_{li}$
6	Consumo de aminoácidos		-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} / I_1$
7	Consumo de AGCLs			-1				$(1-Y_{fa}) 0.7$	$(1-Y_{fa}) 0.3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$		$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / I_1$
8	Consumo de valerato				-1		$(1-Y_{c4}) 0.54$	$(1-Y_{c4}) 0.31$	$(1-Y_{c4}) 0.15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / I_2$
9	Consumo de butirato					-1		$(1-Y_{c4}) 0.8$	$(1-Y_{c4}) 0.2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} I_2$
10	Consumo de propionato						-1	$(1-Y_{c4}) 0.8$	$(1-Y_{c4}) 0.2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}} I_2$
11	Consumo de acetato							-1	$(1-Y_{pro}) 0.57$	$(1-Y_{pro}) 0.43$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$		$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / I_2$
12	Consumo de hidrogênio								-1		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / I_3$
13	Decaimento de $X_{su}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / I_1$
14	Decaimento de $X_{aa}$													$k_{dec,Xsu} X_{su}$
15	Decaimento de $X_{fa}$													$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
16	Decaimento de $X_{c4}$													$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
17	Decaimento de $X_{pro}$													$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
18	Decaimento de $X_{ac}$													$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
19	Decaimento de $X_{h2}$													$k_{dec,Xac} X_{ac}$
														$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
		Monossacarídeos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Aminoácidos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Ácidos graxos de cadeia longa (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Valerato total (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Butirato total (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Propionato total (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Acetato total (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Gás hidrogênio (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Gás metano (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Carbono inorgânico (kmol C.m <sup>-3</sup> )	Nitrogênio inorgânico (kmol N.m <sup>-3</sup> )	Inertes solúveis (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Fatores de inibição: $I_1 = \frac{\rho_H}{\rho_H} \frac{[N]}{[N]_{lim}}$ $I_2 = \frac{\rho_H}{\rho_H} \frac{[N]}{[N]_{lim}} \frac{1}{1 + I_{h2}}$ $I_3 = \frac{\rho_H}{\rho_H} \frac{[N]}{[N]_{lim}} \frac{1}{1 + I_{h3}} \frac{X_{ac}}{X_{ac}}$

Fonte: Adaptado de Batstone e Angelidaki (2002).

Figura 7 – Matriz estequiométrica do modelo ADM1 para componentes insolúveis.

Componente → Processo ↓	<i>i</i>	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa (p <sub>j</sub> , kg COD.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )
<i>j</i>		X <sub>c</sub>	X <sub>ch</sub>	X <sub>pr</sub>	X <sub>li</sub>	X <sub>su</sub>	X <sub>aa</sub>	X <sub>fa</sub>	X <sub>c4</sub>	X <sub>pro</sub>	X <sub>ac</sub>	X <sub>h2</sub>	X <sub>I</sub>	
1	Desintegração	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$									$f_{xl,xc}$
2	Hidrólise de carboidratos		-1											$k_{dis} X_c$
3	Hidrólise de proteínas			-1										$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4	Hidrólise de lipídeos				-1									$k_{hyd,pr} X_{pr}$
5	Consumo de açúcares					$Y_{su}$								$k_{hyd,li} X_{li}$
6	Consumo de aminoácidos						$Y_{aa}$							$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} I_1$
7	Consumo de AGCLS							$Y_{fa}$						$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_1$
8	Consumo de valerato								$Y_{c4}$					$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_2$
9	Consumo de butirato									$Y_{c4}$				$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{c4} I_2}$
10	Consumo de propionato										$Y_{pro}$			$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{c4} I_2}$
11	Consumo de acetato											$Y_{ac}$		$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_2$
12	Consumo de hidrogênio												$Y_{h2}$	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_3$
13	Decaimento de X <sub>su</sub>	1				-1								$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
14	Decaimento de X <sub>aa</sub>	1					-1							$k_{dec,Xsu} X_{su}$
15	Decaimento de X <sub>fa</sub>	1						-1						$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
16	Decaimento de X <sub>c4</sub>	1							-1					$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
17	Decaimento de X <sub>pro</sub>	1								-1				$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
18	Decaimento de X <sub>ac</sub>	1									-1			$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
19	Decaimento de X <sub>h2</sub>	1										-1		$k_{dec,Xac} X_{ac}$
														$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
		Compostos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Carboidratos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Proteínas (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Lipídeos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Degradadores de açúcar (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Degradadores de aminoácidos (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Degradadores de AGCLS (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Degradadores de valerato e butirato (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Deg. de propionato (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Deg. de acetato (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Deg. de hidrogênio (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Inertes particulados (kgDQO.m <sup>-3</sup> )	Fatores de inibição: I <sub>1</sub> = 1 / (1 + pH / (NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> )) I <sub>2</sub> = 1 / (1 + pH / (NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> )) I <sub>3</sub> = 1 / (1 + pH / (NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> ))

Fonte: Adaptado de Batstone e Angelidaki (2002).



As expressões para inibições utilizadas no modelo estão representadas na Tabela 5. A primeira função de inibição considerada é a inibição não competitiva, por ser a forma mais comumente utilizada na literatura. No ADM1, esta função é utilizada para modelar a inibição de grupos acetogênicos (7-10) pela presença de hidrogênio, levando em conta a concentração de hidrogênio na fase líquida. Este mesmo formato de expressão também é utilizado para modelar a inibição dos micro-organismos metanogênicos acetoclásticos (11) pela presença de amônia livre.

A inibição por pH, utilizada na regulação de todos os processos intracelulares (5-12) é implementada como uma dentre duas funções empíricas, com diferentes parâmetros para os diferentes grupos de micro-organismos. A primeira expressão corresponde a casos em que os micro-organismos são inibidos tanto por valores de pH altos quanto por valores baixos. Assim,  $pH_{LL}$  e  $pH_{UL}$  correspondem aos limites inferior e superior nos quais o grupo de micro-organismos é 50% inibido, respectivamente. Este tipo de inibição não deve ser utilizado em conjunto com a inibição por amônia livre. Já a segunda expressão corresponde a casos em que o grupo de micro-organismos é inibido apenas quando o pH está abaixo de certo valor. Neste caso,  $pH_{UL}$  e  $pH_{LL}$  correspondem aos pontos em que os micro-organismos não são inibidos e no qual eles são completamente inibidos, respectivamente.

O ADM1 também utiliza funções que não são essencialmente inibições, mas são incluídas de forma a manter a completude do modelo. Uma destas expressões consideradas é a cinética de Monod com substrato secundário, utilizada em todas as etapas intracelulares (5-12) para modelar a inibição de crescimento quando as quantidades de nitrogênio inorgânico (amônia total) são limitadas. A segunda corresponde ao consumo competitivo de butirato e valerato (8-9) pelo grupo comum de bactérias acetogênicas que degradam estes intermediários.

**Tabela 5 – Expressões para inibições consideradas no modelo ADM1.**

Descrição	Equação	Usada para
Inibição não-competitiva	$I = \frac{1}{1 + S_I/K_I}$	Inibição por hidrogênio Inibição por amônia livre
Limitação de substrato	$I = \frac{S_I}{S_I + K_I}$	Limitação de crescimento por amônia total/nitrogênio inorgânico
Empírica	$I = \frac{1 + 2 \times 10^{0.5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$	Inibição por pH quando há inibição por pH alto e baixo
	$I = \exp\left(-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right), \quad \text{se } pH < pH_{LL}$ $I = 1, \quad \text{se } pH \geq pH_{LL}$	Inibição por pH quando há apenas inibição por pH baixo

Fonte: Adaptado de Batstone e Angelidaki (2002).

Considerando todas as etapas e equações listadas nesta seção, o modelo ADM1 possui, no total, 55 parâmetros bioquímicos, sendo 17 parâmetros estequiométricos e 38 parâmetros cinéticos bioquímicos, cujos valores recomendados estão listados nas Tabelas 6 e 7. Tais tabelas também possuem notas relacionadas à variabilidade e importância dos parâmetros para tipos de sistemas específicos.

**Tabela 6 – Parâmetros estequiométricos base do ADM1.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Variabilidade</b>
$f_{sl,xc}$	Inertes solúveis a partir de compósitos	0.1	2
$f_{xl,xc}$	Inertes particulados a partir de compósitos	0.25	2
$f_{ch,xc}$	Carboidratos a partir de compósitos	0.20	2
$f_{pr,xc}$	Proteínas a partir de compósitos	0.20	2
$f_{li,xc}$	Lipídeos a partir de compósitos	0.25	2
$N_{xc}, N_I$	Conteúdo de nitrogênio de compósitos e inertes	0.002	2
$f_{fa,li}$	Ácidos graxos a partir de lipídeos	0.95	1
$f_{h2,su}$	Hidrogênio a partir de açúcares	0.19	3
$f_{bu,su}$	Butirato a partir de açúcares	0.13	3
$f_{pro,su}$	Propionato a partir de açúcares	0.27	3
$f_{ac,su}$	Acetato a partir de açúcares	0.41	3
$f_{h2,aa}$	Hidrogênio a partir de aminoácidos	0.06	2
$N_{aa}$	Nitrogênio em aminoácidos e proteínas	0.007	2
$f_{va,aa}$	Valerato a partir de aminoácidos	0.23	2
$f_{bu,aa}$	Butirato a partir de aminoácidos	0.26	2
$f_{pro,aa}$	Propionato a partir de aminoácidos	0.05	2
$f_{ac,aa}$	Acetato a partir de aminoácidos	0.40	2

1- Varia muito pouco entre processos;

2- Varia entre processos e substratos;

3- Varia dinamicamente em um mesmo processo.

Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

Os parâmetros estequiométricos foram determinados utilizando dados médios de substratos, mas variam de acordo com o substrato considerado, sendo fortemente recomendado que sejam reestimados ao se estudar um conjunto de substratos específico. Tais parâmetros indicam as frações de produtos a partir do reagente (intermediário catabolizado) em cada reação, denominadas como rendimento catabólico. Esses rendimentos da catálise são considerados como parâmetros apenas em processos nos quais os substratos possuem composição variável, ou seja, nos processos de desintegração de compósitos, hidrólise de lipídeos e consumo de monossacarídeos e aminoácidos. Vale ressaltar que para as reações subsequentes tais valores de rendimentos não são considerados parâmetros, visto que os

substratos são específicos e possuem composição bem definida, sendo a proporção entre os produtos constante e determinada através de cálculos estequiométricos.

Já os parâmetros cinéticos recomendados são listados para três diferentes condições: sistemas mesofílicos de alta taxa; sistemas mesofílicos com substratos sólidos; e sistemas termofílicos com substratos sólidos. Como já ressaltado, as etapas de hidrólise, desintegração e decaimento são modeladas através de cinéticas de primeira ordem, havendo apenas um parâmetro cinético para cada um desses processos. São listados também os parâmetros de inibição de consumo por nitrogênio inorgânico/amônia total e de inibição por valores baixos de pH, sendo os limites inferior e superior considerados iguais para todos os processos de acidogênese e acetogênese.

Em seguida, para cada um dos sete grupos bacterianos envolvidos nas etapas de acidogênese (2 grupos), acetogênese (3 grupos) e metanogênese (2 grupos), são listados os valores de rendimento de biomassa (crescimento) em relação ao substrato e os parâmetros da cinética do tipo Monod, ou seja, taxa de consumo máximo e constante de meia saturação.

Nos três grupos responsáveis pelas reações de acidogênese também é incluída a constante de inibição por presença de  $H_2$ , utilizada na expressão da inibição não competitiva, pois tais grupos bacterianos dependem de relação sintrófica com consumidores de hidrogênio. Vale ressaltar que tal valor é diferente para cada um dos três grupos.

Para as reações de metanogênese acetoclástica e hidrogenotrófica também são consideradas inibições por pH, com a mesma expressão, porém valores de limite inferior e superior diferente daqueles reportados para etapas de acidogênese e acetogênese, e diferentes entre si. Além disso, para a metanogênese acetoclástica também é necessária a determinação do valor da constante de inibição por amônia livre, utilizada na expressão da inibição não competitiva.

É importante notar que, apesar de terem sido testados em conjuntos de dados para validação, tais valores são arbitrários e devem ser levados apenas como recomendações, podendo não ser adequados para casos específicos. Assim, para casos específicos, como o considerado neste trabalho, os parâmetros mais influentes são re-identificados, de forma a adequar o modelo aos dados experimentais.

**Tabela 7 – Parâmetros cinéticos do ADM1 e valores recomendados.**

Parâmetro	Mesofílico alta taxa (nom 35°C)	Mesofílico sólidos (nom 35°C)	Termofílico sólidos (nom 55°C)	Notas
$k_{dis}$ ( $d^{-1}$ )	0.4	0.5	1.0	1
$k_{hyd\_CH}$ ( $d^{-1}$ )	0.25	10	10	2
$k_{hyd\_PR}$ ( $d^{-1}$ )	0.2	10	10	2
$k_{hyd\_LI}$ ( $d^{-1}$ )	0.1	10	10	2
$t_{res,X}$ (d)	40	0	0	
$k_{dec\_all}$ ( $d^{-1}$ )	0.02	0.02	0.04	3
$K_{S\_NH3\_all}$ ( $kmol/m^3$ )	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	
$pH_{UL\ acet/acid}$	5.5	5.5	5.5	4
$pH_{LL\ acet/acid}$	4	4	4	4
$k_{m\_su}$ (DQO/DQO d)	30	30	70	
$K_{S\_su}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.5	0.5	1	
$Y_{su}$ (DQO/DQO)	0.1	0.1	0.1	
$k_{m\_aa}$ (DQO/DQO d)	50	50	70	
$K_{S\_aa}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.3	0.3	0.3	
$Y_{aa}$ (DQO/DQO)	0.08	0.08	0.08	
$k_{m\_fa}$ (DQO/DQO d)	6	6	10	
$K_{S\_fa}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.4	0.4	0.4	
$Y_{fa}$ (DQO/DQO)	0.06	0.06	0.06	
$K_{I,H2\_fa}$ ( $kgDQO/m^3$ )	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	n/a	
$k_{m\_c4+}$ (DQO/DQO d)	20	20	30	
$K_{S\_c4+}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.3	0.2	0.4	
$Y_{c4+}$ (DQO/DQO)	0.06	0.06	0.06	
$K_{I,H2\_c4+}$ ( $kgDQO/m^3$ )	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	
$k_{m\_pro}$ (DQO/DQO d)	13	13	20	
$K_{S\_pro}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.3	0.1	0.3	
$Y_{pro}$ (DQO/DQO)	0.04	0.04	0.05	
$K_{I,H2\_pro}$ ( $kgDQO/m^3$ )	$3.5 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	
$k_{m\_ac}$ (DQO/DQO d)	8	8	16	
$K_{S\_ac}$ ( $kgDQO/m^3$ )	0.15	0.15	0.3	
$Y_{ac}$ (DQO/DQO)	0.05	0.05	0.05	
$pH_{UL\ ac}$	7	7	7	5
$pH_{LL\ ac}$	6	6	6	5
$K_{I\_NH3}$ ( $kmol/m^3$ )	0.0018	0.0018	0.011	
$k_{m\_h2}$ (DQO/DQO d)	35	35	35	
$K_{S\_h2}$ ( $kgDQO/m^3$ )	$2.5 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	
$Y_{h2}$ (DQO/DQO)	0.06	0.06	0.06	
$pH_{UL\ h2}$	6	6	6	5
$pH_{LL\ h2}$	5	5	5	5

1- De importância principalmente em digestores sólidos.

2- De importância principalmente para substratos sólidos puros ou semi-separados. Quando usados em digestores de lodo ativado,  $k_{dec}$  limita a taxa.

3- Taxas de decaimento podem ser definidas como iguais para uma estimativa inicial. Em certos casos,  $k_{dec}$  pode ser dobrado para certos grupos, como acidogênicos e metanogênicos acetoclásticos.

4- Fatores de inibição para todos os micro-organismos acidogênicos e acetogênicos. A forma 2 é utilizada (apenas inibição por pH baixo).

5- Fatores de inibição para metanogênicos. A forma 2 é utilizada.

Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

### 3.1.2 Processos físico-químicos

Além dos processos bioquímicos, o modelo inclui os processos físico-químicos, não mediados por micro-organismos, importantes para a previsão de pH, concentração de gases, ácidos e bases livres e vazão de gás. Os processos físico-químicos considerados no ADM1 são processos de associação e dissociação de íons na fase líquida e os processos de transferência de massa entre as fases gás e líquido.

Os processos de associação e dissociação de íons são processos de equilíbrio, ou seja, processos rápidos, e, portanto, são representados através de um conjunto de equações algébricas implícito. Os pares ácido-base considerados importantes para o processo e seus respectivos coeficientes de equilíbrio ( $pK_a$ ) são listados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Constantes de equilíbrio ácido-base do ADM1.**

Par ácido/base	$pK_a$ (298K)	$\theta$ ( $= \Delta H^\circ / (RT_1^2)$ ); $T_1 = 298K$
CO <sub>2</sub> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.35	0.010
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9.25	0.070
H <sub>2</sub> S/HS	7.05	0.029
H <sub>2</sub> O/(OH <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> )	14.00	0.076
HAc/Ac <sup>-</sup>	4.76	n/a
HPr/Pr <sup>-</sup>	4.88	n/a
n-HBu/Bu <sup>-</sup>	4.82	n/a
i-HBu/Bu <sup>-</sup>	4.86	n/a
n-HVa/HVa <sup>-</sup>	4.86	n/a
i-HVa/HVa <sup>-</sup>	4.78	n/a

Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

A modelagem das reações ácido-base através de equações algébricas é feita através de um balanço de cargas (Equação 30), no qual S representa a concentração equivalente de cada íon, ou seja, sua valência multiplicada pela concentração molar. Como componentes orgânicos têm sua concentração em unidades de kgDQO/m<sup>3</sup>, são utilizados, no denominador, fatores de conversão para converter a concentração para molar, equivalentes ao conteúdo de DQO em gramas por carga. Também são considerados no balanço quaisquer outros cátions ou ânions provenientes de ácidos ou bases fortes adicionados ao processo.

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 \quad (30)$$

Além do balanço de cargas, de forma a prover completude ao modelo, para cada par ácido-base, deve haver duas equações: uma expressando a concentração total do par, caracterizada como a variável dinâmica equivalente utilizada nas expressões da matriz estequiométrica; e a outra expressando o equilíbrio ácido-base, a partir dos valores de  $pK_a$  da Tabela 8. Exemplos destas duas equações para o par  $CO_2/HCO_3^-$  são mostradas a seguir:

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0 \quad (31)$$

$$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0 \quad (32)$$

Desse modo, na implementação dos equilíbrios como equações algébricas, a forma livre (ex:  $S_{CO_2}$ ) e a forma iônica (ex:  $S_{HCO_3^-}$ ) são somadas de forma a representar uma única variável de estado dinâmica (ex:  $S_{IC}=S_{I0}$ ). No ADM1, apenas  $S_{CO_2}$  e  $S_{NH_3}$  precisam ter suas formas livres calculadas, visto que são os únicos componentes cujas formas livres são usadas em outras equações no modelo.

Os processos de transferência de massa entre as fases gás e líquido são modelados levando em conta apenas  $CH_4$ ,  $H_2$  e  $CO_2$ , visto que estes foram os gases avaliados como tendo efeitos significativos nos processos biológicos ou nas saídas do processo. A amônia não é considerada neste processo visto sua alta solubilidade, enquanto  $H_2S$  não é considerado visto que o modelo não inclui a redução de sulfatos.

Usualmente, para gases com baixa solubilidade como os considerados, utiliza-se a lei de Henry para representar o equilíbrio gás-líquido. Entretanto, a velocidade dessa transferência é de ordem similar aos processos biológicos, requerendo, portanto, a representação destes processos na forma dinâmica, através de equações para a taxa de transferência de massa de componentes da fase gás para a fase líquida (Equação 33).

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_H p_{gas,i}) \quad (33)$$

Assim, além das 19 taxas equivalentes aos processos biológicos, são adicionadas ao modelo estas três taxas equivalentes à transferência destes três componentes para a fase gasosa. Para fins de simplicidade, no ADM1 considera-se que o  $k_L a$  é o mesmo para os três gases, sendo determinado de acordo com o sistema de digestão modelado, enquanto os valores de  $K_H$  estão representados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Constantes de equilíbrio gás-líquido do ADM1.**

<b>Gás</b>	<b>K<sub>H</sub> (298K) (kmol/m<sup>3</sup>)<sub>liq</sub>/bar<sub>gas</sub></b>	<b>θ (= ΔH<sup>o</sup>/(RT<sub>1</sub><sup>2</sup>)); T<sub>1</sub> = 298K</b>
H <sub>2</sub>	0.00078 <sup>1</sup>	-0.00566
CH <sub>4</sub>	0.0014 <sup>1</sup>	-0.01929
CO <sub>2</sub>	0.035	-0.02629

1- Multiplicar por fatores de 16 (H<sub>2</sub>) e 64 (CH<sub>4</sub>) para mudar K<sub>H</sub> de M/bar para kgDQO/m<sup>3</sup>bar  
 Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

Tanto nos processos ácido-base quanto em os processos de transferência gás-líquido, o equilíbrio é influenciado pela temperatura do sistema. Dessa forma, os valores das constantes de equilíbrio K<sub>a</sub> e K<sub>H</sub> devem ser corrigidos para a temperatura do sistema através da Equação 34. É importante ressaltar que a influência da temperatura nas taxas dos processos bioquímicos é pouco significativa, não sendo necessária correção nos valores das constantes deste tipo de processo.

$$K_2 = K_1 e^{\theta(T_2 - T_1)} \quad (34)$$

De posse das relações de equilíbrio e taxas dos processos bioquímicos e de transferência de massa, pode-se partir para o equacionamento dos balanços de massa por componente, além do balanço de massa global. A implementação do modelo em um processo CSTR de um estágio é esquematizada na Figura 8.

Para cada componente, o balanço de massa na fase líquida pode ser descrito pela Equação 35, no caso de reatores CSTR, batelada ou semi-batelada.

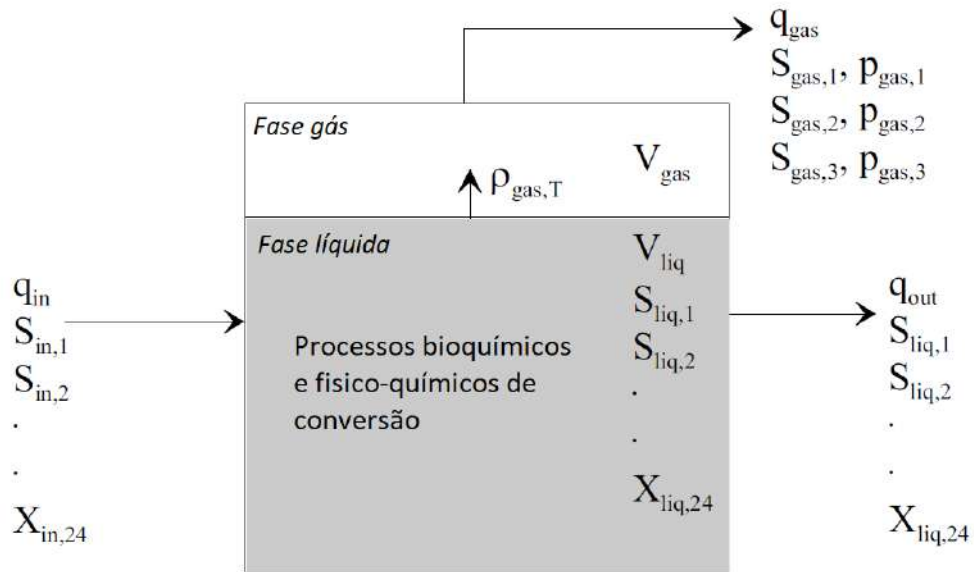
$$\frac{dV_{liq}S_{liq,i}}{dt} = q_{in}S_{in,i} - q_{out}S_{liq,i} + V_{liq} \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (35)$$

A depender da configuração do sistema, esse balanço pode ser simplificado. Caso se considere a hipótese de volume constante, o que corresponde ao sistema considerado, o balanço de massa global não possui acúmulo e, considerando fluidos incompressíveis, resulta na Equação 36. Deste modo, a expressão para o balanço de massa por componente é simplificada, sendo descrita pela Equação 37.

$$q_{in} = q_{gas} + q_{out} \quad (36)$$

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in}S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out}S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (37)$$

**Figura 8 – Esquematização do modelo ADM1 para implementação em CSTR.**



Fonte: Adaptado de IWA Task Group (2002).

### 3.1.3 Alterações e parâmetros considerados

A planta modelada por Nordlander, Thorin e Yan (2017) é representada na Figura 9. Neste processo, um biodigestor de 4000m<sup>3</sup>, com um *headspace* de 525m<sup>3</sup>, opera sob condições mesofílicas, co-digerindo FORSU (15.000 t/ano), lodo de caixa de gordura (2.000 t/ano) e silagem de pasto (2.800 t/ano). No artigo, apenas o biodigestor, representado na Figura 9 pelo retângulo vermelho, foi modelado.

A silagem de pasto é moída e entra diretamente no biodigestor, enquanto os outros co-substratos passam por pré-tratamentos. A FORSU é inicialmente misturada com água de processo (digestato líquido reciclado) e passa por uma etapa de separação para remoção de materiais inadequados como plástico e areia. Então, o lodo de caixa de gordura é adicionado à corrente, que é então direcionado a um tanque pulmão utilizado para a alimentação do biodigestor.

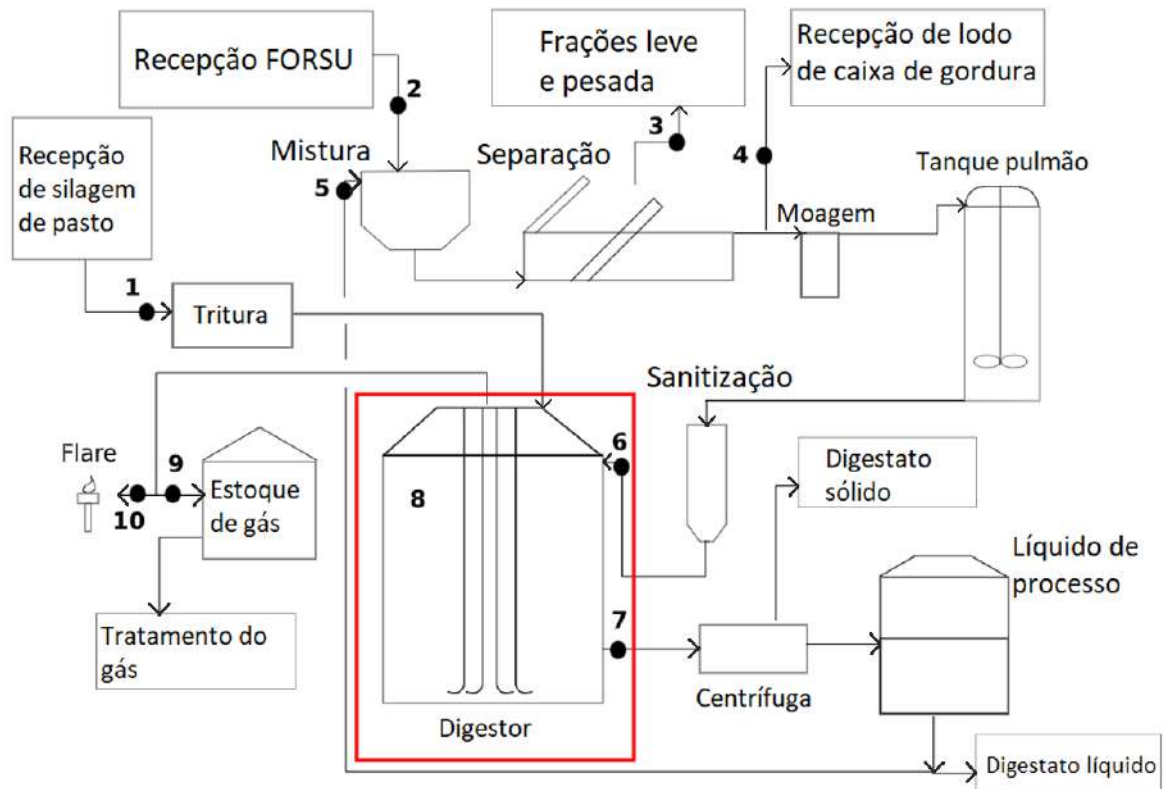
Após a etapa de digestão, o biogás é armazenado para ser purificado, enquanto o digestato é separado em fases sólida e líquida através de centrífugas. A fase líquida proveniente do digestato é recirculada e misturada à FORSU. A mistura do biodigestor é garantida através da recirculação de biogás cru através da fase líquida no reator.

Os pontos numerados de 1 a 10 correspondem aos pontos de coleta de dados na planta. Os dados *online* considerados importantes para a modelagem cinética do processo são a vazão de entrada de silagem de pasto (1), a vazão de biogás produzido e o teor de metano deste biogás (9,10) e a vazão de substrato misturado adicionado ao biodigestor (6). Além das medições



online, dados referentes às entradas e ao conteúdo do biodigestor, como teor de amônia, pH, teor de AGVs, STs e SVs, foram analisados e coletados para o uso no ajuste do modelo de Nordlander, Thorin e Yan (2017).

**Figura 9 – Fluxograma de processo da planta de co-digestão de FORSU com lodo de caixa de gordura e silagem de pasto.**

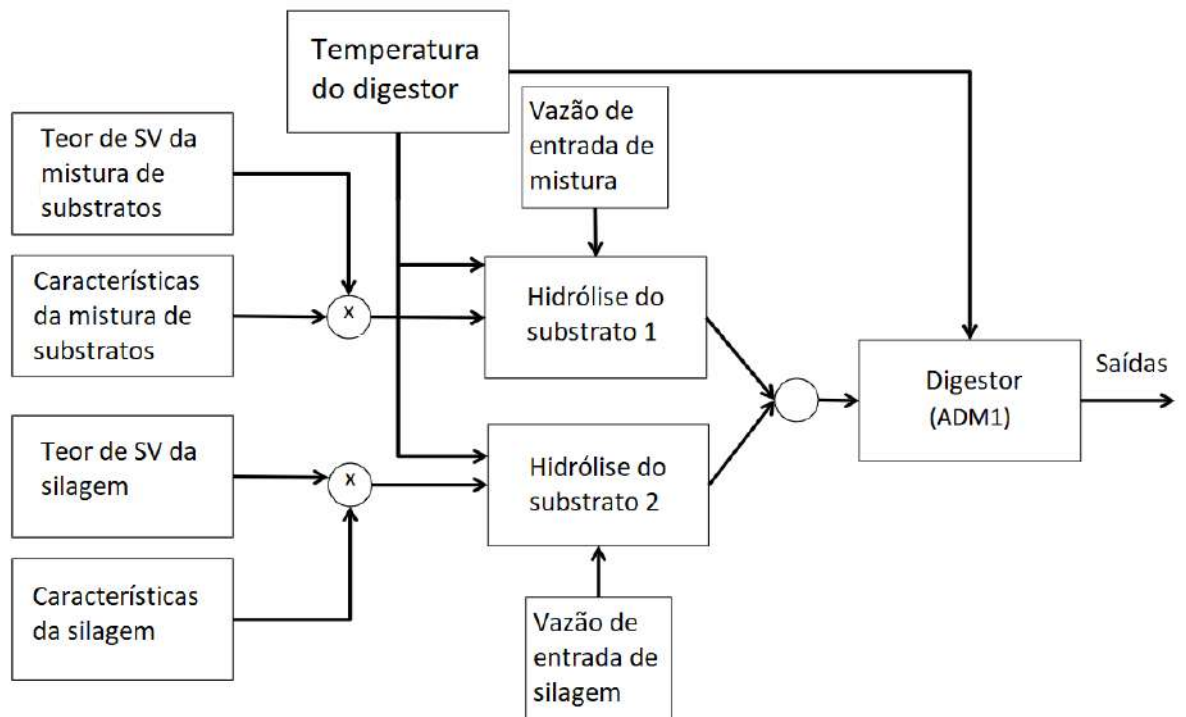


Fonte: Adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).

O modelo ADM1 foi originalmente concebido para processos de mono-digestão, enquanto a planta modelada por Nordlander, Thorin e Yan (2017) se trata de uma planta de co-digestão. Desse modo, algumas adaptações são feitas à estrutura do modelo de forma que este represente adequadamente os dados da planta. A estrutura desse modelo adaptado é representada na Figura 10.

As entradas do modelo são a vazão, teor de SVs e características (teor de carboidratos, proteínas, lipídeos, inertes particulados e nitrogênio inorgânico) de cada uma das duas correntes de alimentação, além da temperatura do processo. Já as saídas correspondem às variáveis previstas ao longo do tempo pelo modelo dinâmico. As de maior interesse são aquelas que também são medidas na planta, de forma a avaliar a adequabilidade do modelo ao processo.

**Figura 10 – Estrutura do modelo ADM1 adaptado para co-digestão de FORSU com lodo de caixa de gordura e silagem de pasto**



Fonte: Adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).

As principais alterações feitas por Nordlander, Thorin e Yan (2017) em relação ao modelo ADM1 original, provenientes de características do processo considerado, são as seguintes:

- como o principal co-substrato do processo se trata da FORSU, o conjunto de parâmetros recomendado do ADM1 utilizado como base é o conjunto relativo a um sistema mesofílico com alta carga de sólidos.
- Como a temperatura está na faixa mesofílica, as constantes de equilíbrio e pressões parciais dos gases utilizadas na modelagem dos processos físico-químicos devem ser corrigidas para a temperatura do biodigestor. Apesar de a temperatura ser medida, o artigo não informa os dados desta medição, portanto, considera-se, para fins de cálculos, o valor de  $T=35^{\circ}\text{C}$ . Conforme identificado no livro do ADM1 (IWA TASK GROUP, 2002), partindo da hipótese de que a temperatura é controlada e não flutua além de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , a modelagem pode ser feita desprezando os efeitos da variação de temperatura, mas os valores dos parâmetros devem ser ajustados para a temperatura de operação.
- Adaptação do modelo para um sistema com dois co-substratos. Como a FORSU é misturada homogeneamente ao lodo de caixa de gordura antes da entrada no reator, esta

mistura é considerada como apenas um substrato, sendo caracterizada na alimentação do reator. O segundo co-substrato corresponde à silagem de pasto.

- d) Apesar da recomendação de uso de cinética de superfície heterogênea para substratos sólidos, a etapa de hidrólise é modelada por uma cinética de primeira ordem, visto que esta é a abordagem utilizada no ADM1 original, sendo também a mais utilizada na literatura.
- e) Consideração de apenas uma constante de hidrólise para cada substrato, ou seja,  $k_{\text{hyd,subs}} = k_{\text{hyd,subs,carb}} = k_{\text{hyd,subs,pro}} = k_{\text{hyd,subs,lip}}$ .
- f) Não há adição de ácidos ou bases fortes, ou seja,  $S_{\text{cat}} = S_{\text{an}} = 0$ .
- g) Hipótese de volume constante para implementação em CSTR.  $V = 4.000 \text{ m}^3$  e  $V_{\text{gas}} = 525 \text{ m}^3$ . Apesar de haver variações nas vazões de alimentação, tais dados não são informados ao longo do tempo, estando disponíveis apenas as vazões médias ao longo do tempo de coleta de dados.
- h) Como há recirculação de biogás no digestor para promover agitação e melhor transferência de massa da fase líquida para gás, o valor de  $k_{\text{LA}}$  utilizado é o mesmo para os três gases, sendo definido pelo valor 200/d, uma ordem de grandeza mais alto que o processo bioquímico mais rápido, de forma a garantir pseudo-equilíbrio.
- i) Re-estimação dos parâmetros cinéticos tidos como mais influentes após análise de sensibilidade e redefinição de parâmetros estequiométricos de desintegração baseados na caracterização das matérias-primas.
- j) Substratos caracterizados de acordo com teor de nitrogênio inorgânico, carboidratos, proteínas, lipídeos e inertes. Isso significa que os compósitos servem apenas como repositório de células mortas, e não há constante de desintegração para os substratos do processo.

Os valores de parâmetros re-estimados para o processo considerado estão listados a seguir. A Tabela 10 representa o teor de carboidratos, lipídeos, proteínas, inertes e carbono inorgânico determinados para os substratos, enquanto a Tabela 11 representa os parâmetros cinéticos bioquímicos re-estimados.

**Tabela 10 – Composição dos co-substratos, correspondentes às entradas do modelo.**

<b>Parâmetro de entrada</b>	<b>Descrição</b>	<b>Mistura de substratos</b>	<b>Silagem de pasto</b>
$S_{IN}$	Nitrogênio inorgânico	2.05 kmol/m <sup>3</sup> /SV	0.19 kmol/m <sup>3</sup> /SV
$X_{ch}$	Carboidratos	14.6%	60.3%
$X_{pr}$	Proteínas	18.1%	15.7%
$X_{li}$	Lipídeos	18.3%	0%
$X_I$	Inertes particulados	49.0%	24.1%

Fonte: Adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).

**Tabela 11 – Valores re-estimados dos parâmetros cinéticos bioquímicos determinados como mais influentes do ADM1.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor padrão no ADM1</b>	<b>Valor calibrado</b>	<b>Unidade</b>
$k_{m,ac}$	Taxa de consumo específica máxima de Monod para o acetato	8	8	DQO/DQO.d
$K_{S,ac}$	Valor de meia saturação para o acetato	0.15	0.21	kgDQO/m <sup>3</sup>
$k_{m,h2}$	Taxa de consumo específica máxima de Monod para o hidrogênio	35	21	DQO/DQO.d
$K_{S,h2}$	Valor de meia saturação para o hidrogênio	$7 \times 10^{-6}$	$9.8 \times 10^{-6}$	kgDQO/m <sup>3</sup>
$K_{hyd,ms}$	Coefficiente de primeira ordem da hidrólise da mistura de substratos	10	3	d <sup>-1</sup>
$K_{hyd,sp}$	Coefficiente de primeira ordem da hidrólise da silagem de pasto	10	3	d <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).

Desta forma, de posse de um modelo adequado à co-digestão de FORSU, e após um detalhamento e compreensão aprofundada de sua estrutura, hipóteses e limitações, é possível partir para a construção de ferramentas para simulação do processo de co-digestão, a partir da implementação dos modelos descritos no presente capítulo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo ADM1 original foi implementado parcialmente em ambiente Microsoft Excel e de forma completa em ambiente EMSO. De forma a permitir a simulação de um processo de co-digestão, a versão do ADM1 adaptada por Nordlander, Thorin e Yan (2017) também foi implementada em ambiente EMSO. A seguir são detalhadas tais implementações, ressaltando hipóteses consideradas e limitações de cada ferramenta.

### 4.1 IMPLEMENTAÇÃO NO MICROSOFT EXCEL

Para maior compreensão das relações entre parâmetros, variáveis e equações, a estrutura cinética do modelo ADM1 original foi implementada em ambiente Microsoft Excel. Tal implementação possui duas planilhas, uma responsável pela correção de propriedades de acordo com a temperatura, e a segunda responsável pela determinação de taxas e vazões a partir de um estado de concentrações determinado pelo usuário.

Na primeira planilha (Figura 11), é realizada a correção dos valores das constantes de equilíbrio ácido-base e equilíbrio gás-líquido, de acordo com a temperatura desejada, através da Equação 34. Além disso, a pressão de vapor da água, utilizada no cálculo da pressão e da vazão de biogás, também é corrigida de acordo com a temperatura. A entrada da planilha (célula em azul) corresponde à temperatura do reator, enquanto as saídas (células em amarelo) são os valores ajustados das constantes. Desse modo, através da variação do valor de entrada, os valores das propriedades são automaticamente ajustados e transferidos para a segunda planilha, responsável pelo cálculo das taxas.

Na segunda planilha, são representados todos os parâmetros e variáveis necessários para o cálculo das taxas de reação e transferência de massa, vazões, e coeficientes estequiométricos. Além disso, são utilizadas as expressões das equações algébricas de equilíbrio e inibições consideradas para determinados processos do modelo.

Nesta segunda planilha, primeiramente são listados os parâmetros cinéticos e estequiométricos do modelo, definidos anteriormente nas Tabelas 6 e 7, além dos coeficientes de equilíbrio ácido-base e de transferência de massa entre as fases gás e líquido, com seus valores já ajustados de acordo com a temperatura considerada para o reator, ou seja, correspondentes às saídas da planilha da Figura 11.

**Figura 11 – Planilha para correção das propriedades de acordo com a temperatura.**

Componente	T <sub>1</sub> (K)	298	T' (K)	308	
<b>Gases</b>		<b>K<sub>H</sub> (298K) [M/bar]</b>	<b>θ (=ΔH<sup>0</sup>/RT<sub>1</sub><sup>2</sup>); T<sub>1</sub> = 298K</b>	<b>K<sub>H</sub> (T') [M/bar]</b>	
H2		0.00078	-0.00566	0.00074	
CH4		0.0014	-0.01929	0.00115	
CO2		0.035	-0.02629	0.02691	
<b>Pares ácido/ base</b>	<b>pKa (298K)</b>	<b>Ka (298K)</b>	<b>θ (=ΔH<sup>0</sup>/RT<sub>1</sub><sup>2</sup>); T<sub>1</sub> = 298K</b>	<b>Ka (T')</b>	
CO2/HCO3-		6.35	4.46684E-07	0.010	4.93662E-07
NH4+/NH3		9.25	5.62341E-10	0.070	1.13242E-09
H2S/HS		7.05	8.91251E-08	0.029	1.19109E-07
H2O/(OH- + H+)		14	1E-14	0.076	2.13828E-14
HAc/Ac-		4.76	1.7378E-05	0	1.7378E-05
HPr/Pr-		4.88	1.31826E-05	0	1.31826E-05
n-HBu/Bu-		4.82	1.51356E-05	0	1.51356E-05
i-HBu/Bu-		4.86	1.38038E-05	0	1.38038E-05
n-HVa/Va-		4.86	1.38038E-05	0	1.38038E-05
i-HVa/Va-		4.78	1.65959E-05	0	1.65959E-05

Componente	p <sub>v</sub> (298K) [bar]	ΔH <sup>0</sup> <sub>vap</sub> /R	p <sub>g,h2o</sub> (T') [bar]
Água	0.0313	5290	0.055699506

A planilha permite a modificação dos valores tanto de parâmetros estequiométricos quanto de parâmetros cinéticos, para casos em que seja feita uma análise química ou bromatológica mais detalhada do substrato utilizado, resultando na determinação de valores específicos relativo àquele substrato.

Uma limitação dessa planilha é que, apesar de se basear nos valores padrões dos parâmetros reportados no documento detalhado sobre o ADM1, ela considera apenas os parâmetros cinéticos para processos mesofílicos e com alto teor de sólidos. Dessa forma, caso as condições de processo mudem para um processo termofílico ou se possua um teor mais baixo de sólidos, os parâmetros cinéticos devem ser ajustados de acordo (Tabela 7).

Após a listagem dos parâmetros, são listados os processos físico-químicos pertinentes, ou seja, transferência de massa da fase líquida para a fase gás e equilíbrios ácido-base. Além disso, também há uma tabela para preenchimento e determinação de variáveis do sistema como volume do reator, volume e pressão do *headspace* e vazão de biogás (Figura 12).

Assim como na planilha anterior, as células em azul claro correspondem a entradas nesta ferramenta, cujos valores devem ser inseridos pelo usuário. Dessa forma, na Tabela “FASE GÁS” são inseridas as concentrações equivalentes em kgDQO/m<sup>3</sup> dos componentes gasosos, que são utilizadas para o cálculo das pressões parciais (Tabela “TRANSFERÊNCIA DE MASSA”) e da vazão total de biogás, a partir do valor de k<sub>La</sub> e dos coeficientes definidos anteriormente, além da temperatura e volumes do sistema.

A Tabela “SISTEMA DE EQUAÇÕES ALGÉBRICAS” corresponde ao sistema de 10 equações e 10 variáveis, resultante dos processos de associação e dissociação de íons, que,

por serem rápidos, são representados através de equilíbrio em vez de taxas. Na implementação no *software* EMSO para simulação, essas equações são resolvidas em conjunto com o sistema de equações diferenciais definido pelas taxas, requerendo um *solver* para SEADs.

**Figura 12 – Planilha para determinação de processos físico-químicos.**

FASE GÁS		SISTEMA DE EQUAÇÕES ALGÉBRICAS		
Componente	S <sub>gas,i</sub> [kgDQO/m <sup>3</sup> ]	Variável	Valor	Equilíbrio (meta = 0)
H2		S_H+	0.0000001	-0.085573586
CH4		S_OH-	0	-2.13828E-07
CO2		S_Va-	0.0993464	0
		S_Bu-	0.0993136	0
		S_Pro-	0.0992471	0
		S_Ac-	0.0994279	0
		S_HCO3-	0.0831554	0
		S_NH4+	0.0011197	0
		S_CO2	0.0168446	0
		S_NH3	0.0988803	-5.89806E-17
R (bar/M K)	8.31E-02	pH	7	
T (K)	308			
TRANSFERÊNCIA DE MASSA				
	kLa [/d]	pp [bar]		
H2	500	0.00E+00		
CH4	500	0.00E+00		
CO2	500	0.00E+00		
SISTEMA				
Vt (m <sup>3</sup> )	4000			
Vliq (m <sup>3</sup> )	3475			
Vgas (m <sup>3</sup> )	525			
Pgas (bar)	1.013			
Qgas [m <sup>3</sup> /d]	8.85E+05			

A resolução de tal sistema no Excel envolve procedimentos complexos, sendo preferível realizar a simulação do processo no *software* EMSO. De qualquer forma, as equações e variáveis algébricas implícitas foram representadas na tabela, de forma a prover completude à ferramenta e permitir a verificação da consistência entre as variáveis. Como as equações são escritas de forma homogênea no modelo, tais expressões foram substituídas na coluna “Equilíbrio”. Assim, para que um conjunto de valores de concentrações de cátions, ânions e componentes inorgânicos seja fisicamente consistente, ou seja, todos os equilíbrios ácido-base e balanço de carga sejam respeitados, os valores da coluna “Equilíbrio” devem ser todos iguais a zero.

A seção seguinte da planilha (Figuras 13 e 14) corresponde às tabelas com concentração, teor de carbono e teor de nitrogênio de cada componente, matriz estequiométrica, balanços de DQO, carbono e nitrogênio (para conferir a consistência do modelo) e a tabela para determinação dos fatores de inibição.

**Figura 13 – Planilha com propriedades e concentrações dos componentes e matriz estequiométrica (parte 1).**

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nome	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4	Sic	Sin	Si
Valor (concentração)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl (kmol/kgDQO)	0.0313	0	0.0217	0.024	0.025	0.0268	0.0313	0	0.0156	1	0	0
Ni (kmol/kgDQO)	0	0.007	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0.002

MATRIZ ESTEQUIOMÉTRICA		Monômeros			Ácidos orgânicos			Gases			N inorg.	Inerte sol.	
Composto (i)	Processo (j)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4	Sic	Sin	Si
Desintegração	1	Desintegração											
Hidrólise	2	Hidrólise de Carboidratos											
	3	Hidrólise de Proteínas											
	4	Hidrólise de Lipídeos											
Acidogênese	5	Consumo de açúcares											
	6	Consumo de aminoácidos											
Acetogênese	7	Consumo de AGCLs											
	8	Consumo de valerato											
	9	Consumo de butirato											
Metanogênese	10	Consumo de propionato											
	11	Consumo de acetato											
Decaimento	12	Consumo de hidrogênio											
	13	Decaimento de Xsu											
	14	Decaimento de Xaa											
	15	Decaimento de Xfa											
	16	Decaimento de Xc4											
	17	Decaimento de Xpro											
	18	Decaimento de Xac											
Transferência para gás	T8	Transferência de H2											
	T9	Transferência de CH4											
	T10	Transferência de CO2											
<b>Taxa total de geração/consumo</b>		0.5505	-0.24875	0.94994	0.2639031	0.35681	0.178763	0.595135	-8.33949	-46.6688	-8.50784	0.006479	0.005

Valores que dependem das células em laranja

Valores que dependem de kla

Monossacarídeos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Aminoácidos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

AGCLs (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Valerato total (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Butirato total (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Propionato total (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Acetato total (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Gas hidrogênio (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Gas metano (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Carbono inorgânico (kmol/m<sup>3</sup>)

Nitrogênio inorgânico (kmol/m<sup>3</sup>)

Inertes solúveis (kgDQO/m<sup>3</sup>)

**Figura 14 – Planilha com propriedades e concentrações dos componentes e matriz estequiométrica (parte 2) e cálculo dos fatores de inibição.**

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi	Scat	San
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
0.0313	0.0313	0	0.022	0.0313	0.0313	0.0313	0.0313	0.0313	0.0313	0.0313		0	0
0.00625	0	0.007	0	0.00625	0.00625	0.00625	0.00625	0.00625	0.00625	0.00625	0.0186	0	0

Valores encontrados de forma a zerar o balanço de IN

Valores variáveis que influenciam nos coeficientes estequiométricos do carbono inorgânico

Composto	Polímeros				Microorganismos							Inerte p.	Taxa (ρi [kg DQO/m <sup>3</sup> d])	Balanco COO	Balanco IC	Balanco IN
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Xi				
Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi					
-1	0.2	0.2	0.25									0.25	0.05	0	0	0
	-1												1	0	0	0
		-1											1	0	0	0
			-1										1	0	0	0
				0.1									0.4995005	0	0	0
					0.08								1.248751249	1.8E-16	0	0
						0.06							5.99101E-05	-1.1E-16	0	0
							0.06						0.000332668	0	0	0
								0.06					0.000332668	0	0	0
									0.04				0.000227193	-9E-17	0	0
										0.05			0.049231971	0	0	0
											0.06		3.494057656	-5.6E-17	0	0
1				-1									0.002	0	0	0
1					-1								0.002	0	0	0
1						-1							0.002	0	0	0
1							-1						0.002	0	0	0
1								-1					0.002	0	0	0
1									-1				0.002	0	0	0
1										-1			0.002	0	0	0
													5.00E+00	0	0	0
													5.00E+01	0	0	0
													8.42E+00	0	0	0
	-0.036	-0.99	-0.99	-0.9875	0.04795	0.0979	-0.002	-0.00196	-0.00159	0.000462	0.207643	0.0125				

Compostos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Carboidratos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Proteínas (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Lipídeos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de açúcar (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de aminoácidos (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de AGCLs (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de valerato e butirato (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de propionato (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de acetato (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Degradadores de hidrogênio (kgDQO/m<sup>3</sup>)

Inertes particulados (kgDQO/m<sup>3</sup>)

INIBIÇÃO (1: não inibido; 0: inibição total)				
pH	IN	H2	NH3	Total
1	0.999001			0.999001
1	0.999001			0.999001
1	0.999001	0.00049975		0.000499
1	0.999001	0.000999001		0.000998
1	0.999001	0.000999001		0.000998
1	0.999001	0.000349878		0.00035
1	0.999001		0.154004	0.15385
1	0.999001			0.999001



Novamente, nesta região da planilha, células em azul claro correspondem a entradas, no caso a concentração dos 24 componentes, além de cátions e ânions para representação da adição de ácidos ou bases fortes. Na matriz estequiométrica, as expressões apresentadas nas Figuras 6 e 7 são substituídas, assim, os coeficientes estequiométricos já estão definidos numericamente, em função dos parâmetros estequiométricos e rendimentos de biomassa a partir dos substratos.

Um aspecto importante do modelo ADM1 é a geração de carbono e nitrogênio inorgânicos (colunas em cinza), importantes para a determinação do teor de CO<sub>2</sub> do biogás e da concentração de amônia em solução, respectivamente. Como tais componentes são inorgânicos, eles são comumente gerados ou consumidos nas reações bioquímicas, e seus rendimentos variam consideravelmente a depender do substrato e sua composição de carbono e nitrogênio, além da extensão das reações. Dessa forma, os coeficientes estequiométricos destes dois componentes são determinados a partir de um balanço de átomos conforme a Equação 37. Tal balanço de carbono/nitrogênio é utilizado como coeficiente estequiométrico em todas as reações bioquímicas das quais estes elementos participam.

$$v_{10,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \quad (37)$$

Além disso, de forma a conferir a consistência dos valores dos parâmetros estequiométricos e a conservação de massa de DQO, são feitos balanços, somando os coeficientes estequiométricos de cada reação, soma esta que deve resultar em valor nulo. A conservação de átomos de carbono e nitrogênio também é checada através da soma da multiplicação, componente a componente, entre teor de carbono/nitrogênio e coeficiente estequiométrico.

Originalmente, alguns valores de teor de nitrogênio (células em verde) não haviam sido informados, entretanto, a utilização do balanço de nitrogênio para checagem permitiu a determinação destes valores de forma a zerar tal balanço. O mesmo ocorre no caso do carbono, cujo teor em compósitos foi determinado de forma a zerar o balanço de carbono. Entretanto, certos valores de teor de carbono permaneceram em aberto, pois o balanço não foi suficiente para determiná-los. Dessa forma, faz-se necessário determinar esses valores através de análises realizadas com a matéria-prima ou utilizar valores médios da literatura, a depender da disponibilidade e necessidade da aplicação.

Após análise da influência das variáveis, observou-se que apenas as células em cinza escuro seriam afetadas pelos valores faltantes de teor de carbono, representados em laranja na planilha. Dessa forma, como se trata de apenas 3 dos 12 processos bioquímicos envolvendo

geração/consumo de carbono, decidiu-se prosseguir com o estudo sem a determinação de tais parâmetros, partindo da hipótese de que esses 3 processos/coeficientes não teriam influência tão alta nas taxas totais de geração de CO<sub>2</sub>.

Após zerados os balanços de DQO, carbono e nitrogênio, confirma-se a consistência de valores da matriz estequiométrica, sendo possível passar para a última coluna da tabela, correspondente às taxas de cada processo bioquímico. Conforme explicado anteriormente e explicitado nas Figuras 6 e 7, as etapas extracelulares de desintegração e hidrólise seguem cinética de primeira ordem, assim como o decaimento. Já as etapas subsequentes, por serem intracelulares, são modeladas através de cinética do tipo Monod para consumo de substrato, considerando diferentes fatores de inibição a depender do processo específico.

De forma a determinar o fator de inibição a ser utilizado em cada taxa das reações intracelulares, foi criada uma tabela para os fatores de inibição, considerando os quatro parâmetros que causam inibição, conforme a Tabela 5. A multiplicação dos fatores referentes a cada reação leva a determinação de um fator de inibição total, a ser multiplicado pela taxa da reação. Dessa forma, um fator de inibição igual a 1 demonstra que o processo não está sendo inibido, enquanto fatores próximos a 0 demonstram alto teor de inibição.

O pH baixo se mostra como inibição para todas as etapas intracelulares, apesar de seu limite considerado baixo ser variável de acordo com o grupo de micro-organismos considerado. Já o nitrogênio inorgânico é considerado como fator de inibição para todos os processos intracelulares, de forma a representar substrato secundário e limitar o consumo na ausência de nitrogênio, elemento essencial para o desenvolvimento e multiplicação das células microbianas.

O terceiro fator de inibição é relacionado à presença de H<sub>2</sub> no meio líquido, o que prejudica o metabolismo das bactérias acetogênicas, que dependem de relação sintrófica com micro-organismos consumidores deste H<sub>2</sub>. Já a inibição por amônia livre é considerada apenas no caso da arqueias metanogênicas acetoclásticas, que são extremamente sensíveis à presença deste intermediário no meio.

Além das 19 taxas de processos bioquímicos, as taxas de transferência de componentes da fase líquida para a fase gás são representadas como três linhas adicionais na matriz estequiométrica. Tal representação é importante de forma a determinar as taxas resultantes de geração/consumo dos componentes que são transferidos para a fase gás (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e carbono inorgânico na forma de CO<sub>2</sub>). Nesses três processos, o balanço para conferência da conservação de massa não é realizado, pois as concentrações na fase gás não são representadas nas colunas da matriz, mas sim na tabela da Figura 12, já mostrada anteriormente.

Desse modo, ao realizar a soma da multiplicação elemento a elemento de determinada coluna da matriz estequiométrica pela coluna de taxas, obtém-se a taxa total de geração/consumo do componente referente a esta coluna, resultado de todos os processos nos quais tal componente participa (Equação 38). Essas taxas totais são representadas como uma linha extra, abaixo da matriz estequiométrica, e são elas que serão multiplicadas pelo volume de líquido de forma a representar o termo de geração/consumo no balanço de massa da fase líquida.

$$r_i = \sum_j v_{i,j} \rho_j \quad (38)$$

Uma limitação de tal implementação, é o valor de  $k_{LA}$ , que, por ser um parâmetro empírico do reator que engloba diversos fenômenos em um só coeficiente, varia muito de sistema para sistema. Assim, seu valor não é informado na documentação do ADM1 original, sendo utilizado na planilha, portanto, um limite superior, a partir da hipótese já mencionada, de que a transferência de massa é bem efetiva, configurando pseudo-equilíbrio. Dessa forma, as células cujos valores são dependentes do parâmetro  $k_{LA}$  foram demarcadas através da cor azul escura, de forma a ressaltar que seus valores podem estar em ordens de grandeza excessivas, devido à utilização do limite superior do  $k_{LA}$ .

Apesar de representar as variáveis de estado do sistema (concentrações dos componentes), taxas de processos bioquímicos e de transferência de massa, equilíbrios de dissociação, propriedades da fase gás e propriedades físicas do sistema, tal ferramenta implementada no Excel não é capaz de realizar simulações dinâmicas. Os balanços de massa com seus respectivos acúmulos não foram representados, em primeiro lugar pela necessidade de possuir um sistema com hipóteses bem definidas para a determinação do equacionamento de tal balanço, por exemplo, a hipótese de mistura perfeita ou a definição de correntes de entrada e saída do reator.

Um segundo motivo é a falta de motivação para tal, visto que mesmo que se escolhesse limitar a tabela a determinado sistema, sendo o mais comum um CSTR com duas saídas e uma entrada (mono-digestão), ainda assim os cálculos dinâmicos não são possíveis de serem realizados no Excel. Assim, as taxas de acúmulo serviriam apenas como uma forma de possuir mais valores de forma a conferir a consistência de valores do modelo, e não se optou por tal, já que somente as variáveis de estado já são suficientes para checagem dessa consistência.

Assim, esta ferramenta desenvolvida no Excel apresenta duas contribuições principais. A primeira, a nível educacional, é a melhor compreensão de como os diversos elementos do modelo se conectam, através do fácil rastreamento da correlação entre células, que pode ser

verificado de forma visual através das funções “rastrear precedentes” e “rastrear dependentes”. Além disso, a coloração das células e utilização de bordas ajuda a classificar e agrupar variáveis com características específicas, o que facilita a compreensão, visto a alta complexidade do modelo.

A segunda contribuição dessa ferramenta é a validação de implementações em outros ambientes, através de um “*double-check*” de valores. Nessa tabela, as variáveis de estado, ou seja, concentrações dos componentes, temperatura, volume e pressão, são consideradas como entradas. Assim, ao se utilizar dados provenientes uma simulação dinâmica ou de um sistema experimental, os valores dessas variáveis de estado podem ser introduzidos na planilha de forma a conferir sua consistência, através da verificação da condição de equilíbrio e comparação dos valores das taxas e saídas do modelo como vazão de gás.

Caso haja discrepâncias no caso de dados experimentais, isto indica a não adequação do modelo ao sistema, sendo necessária a re-estimação de parâmetros influentes do modelo, quer sejam estes estequiométricos ou cinéticos. Por outro lado, caso esta discrepância seja existente em relação à implementação do mesmo modelo em outro ambiente, isto indica algum erro durante tal implementação, podendo esta ser validada através da ferramenta desenvolvida.

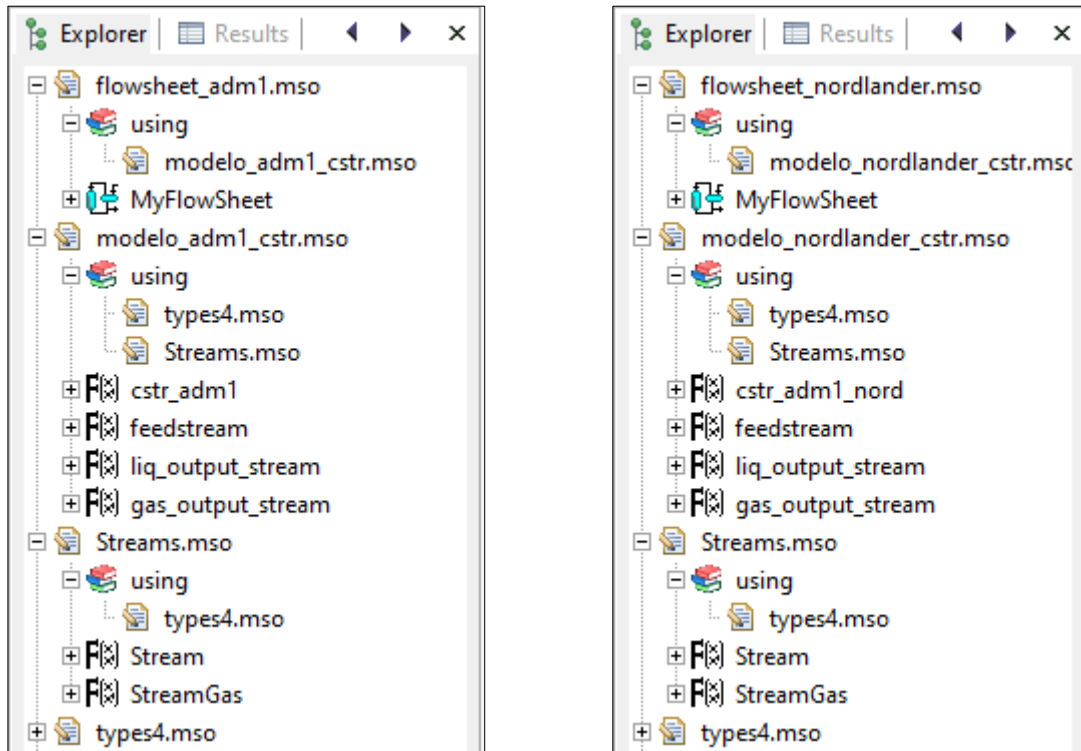
## 4.2 IMPLEMENTAÇÃO NO EMSO

O modelo ADM1 e sua adaptação a um sistema de co-digestão de FORSU descritos anteriormente também foram implementados no simulador EMSO, de forma a permitir a simulação dinâmica do processo de biodigestão. Para implementação no *software*, foram criadas dois conjuntos de quatro códigos, referentes ao ADM1 original e sua adaptação, respectivamente, os quais serão descritos a seguir e apresentados no Anexo 1.

O conjunto de arquivos utilizados para representar o ADM1 e seu modelo adaptado no simulador EMSO e suas estruturas estão representado na Figura 15. Como pode ser observado, ambos os modelos seguem a mesma estrutura, possuindo os mesmos modelos “Streams.mso” e “types4.mso” como base para a definição de correntes e unidades de medida, respectivamente. Além disso, cada um dos modelos possui um modelo para a definição do reator CSTR, e um *flowsheet*, para a conexão dos *devices* referentes à simulação e definição de valores iniciais.

O arquivo “types4.mso” é um arquivo baseado no modelo *built-in* do EMSO “types.mso”, utilizado para a definição de diversos tipos de variáveis e suas respectivas unidades. O motivo da criação de um código derivado deste código *built-in* é a necessidade da redefinição das unidades de determinadas variáveis como pressão, vazão e concentrações.

**Figura 15 – (a) Arquivos e estrutura de códigos para implementação do ADM1 original.**  
**(b) Arquivos e estrutura de códigos para implementação do modelo adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).**



Assim, seguindo a base de unidades explicitada na Tabela 3, no documento “types4.mso”, a unidade de pressão é definida como “bar”, a unidade de volume como “m<sup>3</sup>”, a unidade de vazão volumétrica é definida como “m<sup>3</sup>/d”, a unidade de tempo é definida como “d”, e as unidades de concentração mássica e molar são definidas como “kg/m<sup>3</sup>” e kmol/m<sup>3</sup>”, respectivamente. O arquivo “types4.mso” é utilizado por todos os outros arquivos dos modelos, de forma a prover consistência de unidades entre os diferentes códigos.

O arquivo “Streams.mso” é utilizado para a definição dos modelos das correntes. Nele estão presentes dois modelos: “Stream”, utilizado para a criação de correntes líquidas; e “StreamGas”, utilizado para a criação de correntes gasosas (Figura 16).

Nesse modelo, correntes líquidas são representadas de acordo com sua vazão e composição relativa aos 26 componentes considerados no ADM1. Não se optou por determinar temperatura e pressão de correntes líquidas, visto que estas não influenciam qualquer processo ou reação da etapa de biodigestão anaeróbia. Entretanto, essas variáveis podem ser facilmente adicionadas ao código de forma a estender sua aplicabilidade.

É importante ressaltar a diferença de tipo de variável utilizada para a definição de S\_IC, S\_IN, S\_cat e S\_an. Como estas concentrações são referentes a compostos inorgânicos,

não faz sentido expressá-las em termos de DQO, pois resultariam em valor nulo. Assim, estas quatro variáveis são definidas como concentrações molares, em contrapartida às outras 20, que são definidas como concentrações mássicas em termos de DQO.

**Figura 16 – Código implementado no arquivo “Streams.mso”.**

```

using "types4";
Model Stream
  VARIABLES
    Q as flow_vol          (Brief="Volumetric flow of the stream");
    S_su as conc_mass      (Brief="Monosaccharides concentration");
    S_aa as conc_mass      (Brief="Aminoacids concentration");
    S_fa as conc_mass      (Brief="Long chain fatty acids concentration");
    S_va as conc_mass      (Brief="Valerate concentration");
    S_bu as conc_mass      (Brief="Butyrate concentration");
    S_pro as conc_mass     (Brief="Propionate concentration");
    S_ac as conc_mass      (Brief="Acetate concentration");
    S_h2 as conc_mass      (Brief="Hydrogen concentration");
    S_ch4 as conc_mass     (Brief="Methane concentration");
    S_IC as conc_mol       (Brief="Inorganic carbon concentration");
    S_IN as conc_mol       (Brief="Inorganic nitrogen concentration");
    S_I as conc_mass       (Brief="Soluble inerts concentration");
    X_c as conc_mass       (Brief="Composites concentration");
    X_ch as conc_mass      (Brief="Carbohydrates concentration");
    X_pr as conc_mass      (Brief="Proteins concentration");
    X_li as conc_mass      (Brief="Lipids concentration");
    X_su as conc_mass      (Brief="Sugar degraders concentration");
    X_aa as conc_mass      (Brief="Aminoacid degraders concentration");
    X_fa as conc_mass      (Brief="LCFA degraders concentration");
    X_c4 as conc_mass      (Brief="Valerate and butyrate degraders concentration");
    X_pro as conc_mass     (Brief="Propionate degraders concentration");
    X_ac as conc_mass      (Brief="Acetate degraders concentration");
    X_h2 as conc_mass      (Brief="Hydrogen degraders concentration");
    X_I as conc_mass       (Brief="Particulate inerts concentration");
    S_cat as conc_mol      (Brief="Added cations concentration");
    S_an as conc_mol       (Brief="Added anions concentration");
  end

Model StreamGas
  VARIABLES
    Q as flow_vol          (Brief="Volumetric flow of the stream", Lower = -1000);
    P as pressure          (Brief="Pressure of the gas stream", Default=1.013);

    Sg_h2 as conc_mass     (Brief="Hydrogen concentration on the gas phase");
    Sg_ch4 as conc_mass    (Brief="Methane concentration on the gas phase");
    Sg_co2 as conc_mol     (Brief="Carbon dioxide concentration on the gas phase");

    p_h2 as pressure       (Brief="Hydrogen partial pressure");
    p_ch4 as pressure      (Brief="Methane partial pressure");
    p_co2 as pressure      (Brief="Carbon dioxide partial pressure");
    p_h2o as pressure      (Brief="Water vapor pressure", Default=0.0313);
  end

```

No modelo para correntes gasosas, de forma a simplificar o código, foram implementadas apenas as concentrações referentes aos componentes considerados como em concentrações significativas na fase gasosa, isto é, hidrogênio, metano e dióxido de carbono. Entretanto, como se trata de uma fase gasosa, além das concentrações e vazão, torna-se importante definir a pressão da corrente, visto sua maior compressibilidade. A pressão da corrente é, por sua vez, relacionada às pressões parciais dos componentes, além da pressão de vapor da água. Portanto, estas também são definidas como variáveis características da corrente.

Todas as equações, expressões e parâmetros relacionados aos processos cinéticos e de equilíbrio que ocorrem no reator são explicitadas nos modelos dos CSTRs, enquanto os *flowsheets* são responsáveis por conectar o reator às correntes de entrada e saída, realizar as especificações das condições operacionais e definir os valores iniciais para a realização de uma simulação dinâmica. As hipóteses e estrutura de tais arquivos são descritos nas seções a seguir, de forma separada para o ADM1 original e sua versão adaptada, enquanto os códigos, por serem demasiadamente grandes são apresentados no Anexo 1.

#### 4.2.1 Modelo ADM1

No arquivo “modelo\_adm1\_cstr.mso” são definidos 4 modelos, representando os 4 *devices* que fazem parte do fluxograma deste processo. O modelo “feedstream”, responsável por representar a alimentação, possui apenas uma saída para conexão, que é definida como um objeto da classe “Stream”, pois a alimentação do reator é feita na fase líquida. O modelo “liq\_output\_stream”, como é responsável por representar a corrente de saída de efluente líquido do reator, possui uma entrada para conexão, definida como um objeto da classe “Stream”. Já o modelo “gas\_output\_stream” é responsável por representar a corrente de saída de biogás, possuindo, portanto, uma entrada para conexão, que é definida como um objeto da classe “StreamGas” (Figura 17).

O último *device* pertencente ao arquivo em questão é o modelo “cstr\_adm1”, responsável por representar o próprio reator CSTR, no qual são implementados balanços, taxas, relações estequiométricas e de equilíbrio descritos anteriormente. O código completo dessa implementação está apresentado no Anexo 1, e esta seção foca em explicar a estrutura implementada no código, ou seja, como os elementos envolvidos na modelagem matemática são separados nas seções pertencentes a um modelo do EMSO, a saber, “PARAMETERS”, “SET”, “VARIABLES” e “EQUATIONS”.

Em primeiro lugar, na seção “PARAMETERS”, são definidos inicialmente a constante dos gases, em unidade compatível com as unidades do modelo, e os parâmetros do digestor, a saber, volumes de líquido, de gás e total. Em seguida os teores de carbono e nitrogênio de cada um dos 24 componentes são definidos na unidade kmol/kgDQO, compatível com demais unidades do modelo.

**Figura 17 – Modelos para os tipos de fontes e sumidouros do fluxograma, pertencentes ao arquivo “modelo\_adm1\_cstr.mso”.**

```

▼Model feedstream
  ATTRIBUTES
  Pallette      = true;
  Icon          = "icon/feedstream";
  Brief        = "Feedstream inlet";

  VARIABLES
  out feed as Stream (Brief = "Feed");

end

▼Model liq_output_stream
  ATTRIBUTES
  Pallette      = true;
  Icon          = "icon/liq_output_stream";
  Brief        = "Liquid stream outlet";

  VARIABLES
  in liq_out as Stream (Brief = "Liquid output");

end

▼Model gas_output_stream
  ATTRIBUTES
  Pallette      = true;
  Icon          = "icon/gas_output_stream";
  Brief        = "Gas stream outlet";

  VARIABLES
  in gas_out as StreamGas (Brief = "Gas output");

end

```

Para estes parâmetros foi utilizado como padrão (*default*) o conjunto de valores reportado na literatura, complementado pelos valores encontrados através da planilha em Excel para zerar os balanços de átomos de carbono e nitrogênio. Entretanto, o teor de carbono de aminoácidos, proteínas e inertes solúveis e insolúveis é reportado como variável, e seus valores típicos não foram encontrados. Portanto, no código, tais parâmetros são definidos como 0, o que afeta alguns dos coeficientes estequiométricos e pode limitar a capacidade preditiva do modelo.

A seguir, são definidos os parâmetros estequiométricos e cinéticos com os valores default equivalentes aos reportados pela literatura. Os parâmetros estequiométricos, por serem adimensionais, são criados como objetos da classe “Real”, enquanto os parâmetros cinéticos possuem, cada um, sua unidade específica, sendo definidos de acordo. Por exemplo, limites de pH e rendimentos de biomassa a partir do substrato são definidos como “Real”, enquanto constantes de meia saturação e inibição têm unidade de concentração, e a taxa de consumo máximo tem unidade de frequência.



A seguir, é criada uma matriz de forma a representar a matriz estequiométrica com valores *default* 0, que será preenchida posteriormente. Também são definidos como parâmetros o  $k_{LA}$  e os coeficientes de equilíbrio dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico. O restante dos coeficientes de equilíbrio e da lei de Henry não são definidos como parâmetros, pois dependem da temperatura, sendo, portanto, variáveis, e devem ser definidos como tal na estrutura do modelo.

Na seção “SET” são definidos, um a um, os coeficientes não nulos da matriz estequiométrica, através das expressões explicitadas nas Figuras 6 e 7, em função dos rendimentos de biomassa e catabolismo, e balanços de carbono e nitrogênio para definição dos coeficientes do carbono inorgânico e nitrogênio inorgânico. Além disso, é definida a relação entre os volumes de líquido, de gás e total, já que a implementação leva em conta a hipótese de volume constante. Caso se desejasse considerar volumes variáveis, estes deveriam ser definidos na seção “VARIABLES” e esta relação explicitada na seção “EQUATIONS”.

Na seção “VARIABLES”, são definidas a temperatura do reator, as três conexões para entrada e saídas, as concentrações das fases líquidas, correspondentes aos 24 componentes, cátions e ânions, e mais 10 concentrações relacionadas às formas dissociadas de determinados componentes, utilizadas no cálculo das relações de equilíbrio. Assim como no modelo para as correntes, as concentrações de componentes orgânicos são definidas em base mássica, enquanto componentes inorgânicos são representados em base molar. Também são definidas as concentrações e pressões da fase gás, da mesma forma que nos modelos para corrente gás.

Também são definidas como variáveis os coeficientes de equilíbrio dependentes da temperatura, as taxas dos 19 processos bioquímicos e 3 processos de transferência de massa, e as taxas totais de geração/consumo de cada um dos 24 componentes. Além disso, são definidos o pH e os diferentes fatores de inibição que são utilizados nas expressões para as taxas dos processos bioquímicos.

Na seção “EQUATIONS” são explicitadas todas as equações já explicadas, implementadas na planilha em Excel, como ajustes de coeficientes de equilíbrio e pressão de vapor da água em relação à temperatura, expressões para cálculo dos fatores de inibição, taxas dos processos bioquímicos e de transferência de massa, taxas totais de geração/consumo dos componentes e equações de equilíbrio.

Além disso, são implementadas 27 equações diferenciais, de forma a representar os balanços de massa por componentes dos 24 componentes na fase líquida e dos 3 componentes na fase gás. A equação para o balanço de massa global também é implementada, além das equações para o cálculo da pressão e da vazão de saída do gás. Por fim, as concentrações e

pressões das saídas são definidas como sendo iguais às no interior do reator, devido às hipóteses de mistura perfeita e equilíbrio mecânico.

No arquivo “flowsheet\_adm1.mso”, mostrado em parte na Figura 18, são criados os quatro *devices* que fazem parte do fluxograma, ou seja, o reator, a corrente de entrada e as duas correntes de saída. As três correntes são conectadas ao reator, e o volume do reator e de seu *headspace* são definidos. Também é necessário especificar as características da alimentação como vazão e concentrações, além da temperatura do reator.

**Figura 18 – Parte inicial do código implementado no arquivo “flowsheet\_adm1.mso”.**

```

FlowSheet MyFlowSheet

DEVICES
CSTR1 as cstr_adm1;
substrate as feedstream;
digestate as liq_output_stream;
biogas as gas_output_stream;

CONNECTIONS
substrate.feed to CSTR1.feed;
CSTR1.liq_out to digestate.liq_out;
CSTR1.gas_out to biogas.gas_out;

SET
CSTR1.V = 4000*'m^3';
CSTR1.Vg = 525*'m^3';

SPECIFY
substrate.feed.S_su = 0*'kg/m^3';
substrate.feed.S_aa = 0*'kg/m^3';
substrate.feed.S_fa = 0*'kg/m^3';
substrate.feed.S_va = 0*'kg/m^3';

```

Como o sistema se trata de um sistema dinâmico, com 27 equações diferenciais, é necessário informar as condições iniciais para cada uma das variáveis destas equações, ou seja, as concentrações na fase gás e fase líquida no interior do reator. É de suma importância que tal condição inicial seja consistente, de forma a permitir a convergência numérica da simulação. Entretanto, como o ADM1 é um modelo genérico, sem ser baseado em dados reais, tal determinação de condições iniciais deve ser feita coerentemente, ou deve se utilizar, alternativamente, dados de condições estacionárias de uma planta de processo que seja representada pelo modelo.

#### 4.2.2 Modelo adaptado para co-digestão

A estrutura do modelo determinado por Nordlander, Thorin e Yan (2017) implantada no simulador EMSO é bastante similar à explicitada para o ADM1, visto que as principais

adaptações são a existência de duas correntes de entrada e a consideração da hidrólise de dois substratos diferentes. Dessa forma, são explicitadas, nesta seção, as adaptações feitas ao código e às equações do modelo de forma a torná-lo adequado para a representação de uma planta de co-digestão.

Como informado, a primeira modificação feita ao modelo é a presença de mais uma corrente de alimentação, cada uma com suas concentrações específicas. No modelo considerado por Nordlander, Thorin e Yan (2017), os substratos são caracterizados através de seus teores de nitrogênio inorgânico, carboidratos, proteínas, lipídeos e inertes, e não passam pelo processo de desintegração, indo direto para hidrólise. Desse modo, os compósitos servem apenas como repositório para células em decaimento bioquímico, sendo os únicos compostos para os quais a etapa de desintegração é considerada.

Como as duas correntes de alimentação se juntam ao entrar no reator, é necessário reformular os balanços de massas. Nesse cálculo, são determinadas 4 concentrações diferentes para carboidratos, lipídeos e proteínas, totalizando 12 concentrações. Para cada um desses três componentes são determinadas a concentração proveniente do substrato 1, concentração proveniente do substrato 2, a concentração proveniente da desintegração de compósitos, e a concentração total, que é equivalente à soma das três primeiras. Assim, são necessárias expressões para o cálculo da concentração total, que é convertida na concentração de saída. Também é realizado para concentrações resultantes de cátions e ânions, utilizados para representar adição de ácidos ou bases fortes no reator (Figura 19).

**Figura 19 – Ajuste das concentrações devido à presença de duas correntes de alimentação.**

```
#Recalculating concentrations from 2 streams
S_cat = (feed1.S_cat*feed1.Q + feed2.S_cat*feed2.Q)/(feed1.Q + feed2.Q);
S_an = (feed1.S_an*feed1.Q + feed2.S_an*feed2.Q)/(feed1.Q + feed2.Q);
X_ch_T = X_ch_C + X_ch_1 + X_ch_2;
X_pr_T = X_pr_C + X_pr_1 + X_pr_2;
X_li_T = X_li_C + X_li_1 + X_li_2;
```

Desse modo, para cada substrato, através dessas quatro concentrações é possível calcular três taxas de hidrólise diferentes: a proveniente do substrato 1, a proveniente do substrato 2 e a proveniente dos compósitos. Já a concentração total é utilizada para determinar a concentração da corrente de saída, visto que os processos cinéticos ocorrem apenas no interior do reator, e ao sair do reator, não há diferenciação entre a proveniência dos carboidratos, proteínas ou lipídeos.

Assim, como são definidas 9 concentrações extras em relação ao ADM1 original, é preciso separar as equações diferenciais para estes polímeros, de forma a gerar 9 equações diferenciais referentes a estas 9 concentrações extras. Dessa forma, no cálculo da concentração de polímeros provenientes de compósitos, são consideradas apenas as taxas de geração e saída, enquanto para os provenientes de substratos, são consideradas entrada, saída e consumo na reação de hidrólise (Figura 20).

**Figura 20 – Equações diferenciais extras, provenientes da extensão do modelo para processos de co-digestão.**

```
diff(X_ch_C) = - liq_out.Q*X_ch_C/Vl + r(14);
diff(X_pr_C) = - liq_out.Q*X_pr_C/Vl + r(15);
diff(X_li_C) = - liq_out.Q*X_li_C/Vl + r(16);

diff(X_ch_1) = (feed1.Q*feed1.X_ch - liq_out.Q*X_ch_1)/Vl - ro_hyd_ch_1;
diff(X_pr_1) = (feed1.Q*feed1.X_pr - liq_out.Q*X_pr_1)/Vl - ro_hyd_pr_1;
diff(X_li_1) = (feed1.Q*feed1.X_li - liq_out.Q*X_li_1)/Vl - ro_hyd_li_1;

diff(X_ch_2) = (feed2.Q*feed2.X_ch - liq_out.Q*X_ch_2)/Vl - ro_hyd_ch_2;
diff(X_pr_2) = (feed2.Q*feed2.X_pr - liq_out.Q*X_pr_2)/Vl - ro_hyd_pr_2;
diff(X_li_2) = (feed2.Q*feed2.X_li - liq_out.Q*X_li_2)/Vl - ro_hyd_li_2;
```

Por fim, também são feitas adaptações no flowsheet de forma a permitir o uso de duas correntes de alimentação. Tais adaptações são bastante simples, correspondendo à adição de uma corrente e uma conexão extra (Figura 21) e a necessidade da especificação das duas alimentações de forma a zerar o número de graus de liberdade do modelo, permitindo a realização de simulações.

**Figura 21 – Estrutura do flowsheet com dois substratos.**

```
DEVICES
CSTR1 as cstr_adml_nord;
substrate1 as feedstream;
substrate2 as feedstream;
digestate as liq_output_stream;
biogas as gas_output_stream;

CONNECTIONS
substrate1.feed to CSTR1.feed1;
substrate2.feed to CSTR1.feed2;
CSTR1.liq_out to digestate.liq_out;
CSTR1.gas_out to biogas.gas_out;
```

Além dessas alterações na estrutura do modelo, os valores padrões dos parâmetros também são ajustados para os encontrados por Nordlander, Thorin e Yan (2017) em suas simulações. Além disso, por se tratar de um modelo ajustado a dados reais de uma planta, essa

se mostra como uma implementação mais propícia de ser utilizada para simulações. Para isto, pode-se utilizar dados de operação em estado estacionário como condição inicial e dados médios para as variáveis de entrada do modelo, o que favorece a convergência numérica devido à melhor consistência dos valores de entrada do modelo.

#### **4.2.3 Análise de consistência e resultados preliminares**

As análises de consistências e resultados de uma simulação preliminar de ambos os modelos ADM1 original e adaptação de Nordlander, Thorin e Yan (2017) para co-digestão estão apresentadas na Figura 22. É possível observar que ambas as implementações apresentaram graus de liberdade iguais a zero, ou seja, número de especificações suficientes para completar a diferença entre o número de variáveis e o número de equações. Assim, ambos os sistemas podem ser resolvidos com solução única para uma condição de estado estacionário. Além disso, ao se considerar os graus de liberdade dinâmicos, é possível observar que na implementação de ambos os modelos foram fornecidas condições iniciais suficientes de forma a permitir a solução dos sistemas para condições de simulação dinâmicas.

Um ponto a se notar é a diferença entre os modelos no número de equações, variáveis e consequentemente de especificações e graus de liberdade dinâmicos. Como o modelo de Nordlander, Thorin e Yan (2017) se trata de uma adaptação para dois substratos, naturalmente existem mais variáveis e equações neste modelo (210 e 155, respectivamente, comparadas às 168 e 140 do ADM1 original), havendo também um aumento no número de graus de liberdade e consequentemente no número de especificações necessárias de 28 para 55. Este aumento em 27 especificações corresponde justamente às variáveis responsáveis pela caracterização da segunda corrente, sendo estas as 24 concentrações de componentes, concentrações de cátions e ânions e vazão de alimentação.

Além disso, também há um aumento no número de graus de liberdade dinâmicos de 27 para 33 no sistema de Nordlander, Thorin e Yan (2017). O número de graus de liberdade dinâmicos corresponde exatamente ao número de equações diferenciais existentes no sistema, e justamente por isso o número de condições iniciais deve ser o mesmo. Neste caso de adaptação do modelo, há um aumento no número de equações diferenciais em seis equações, devido à criação de variáveis específicas para o monitoramento das concentrações de carboidratos, lipídeos e proteínas, provenientes do substrato 1 ou substrato 2 ao longo do tempo. Assim, estas seis condições iniciais extras também devem ser especificadas para a simulação, apesar de serem difíceis de ser determinadas experimentalmente, sendo a estimação destes valores a partir das caracterizações dos substratos uma alternativa adequada para esta especificação.

**Figura 22 – Análises de consistência realizadas no simulador EMSO para (a) ADM1 original; e (b) Modelo adaptado de Nordlander, Thorin e Yan (2017).**

Number of variables: 168	Number of variables: 210
Number of equations: 140	Number of equations: 155
Number of specifications: 28	Number of specifications: 55
Degrees of freedom: 0	Degrees of freedom: 0
Structural differential index: 1	Structural differential index: 1
Extra Equations: 141	Extra Equations: 177
Extra Variables: 0	Extra Variables: 0
Dynamic degrees of freedom: 27	Dynamic degrees of freedom: 33
Number of initial Conditions: 27	Number of initial Conditions: 33

Apesar da consistência no número de variáveis, equações, graus de liberdade e especificações em ambos os modelos, ao tentar realizar a simulação com os valores iniciais dos parâmetros reportados um erro é encontrado em ambas as simulações. Tanto na simulação do ADM1 original quanto na simulação do modelo adaptado à co-digestão, ocorrem erros relacionados à solução da condição inicial. Em ambos os casos, ao tentar resolver a condição inicial, as vazões de saída de gás ou de líquido atingem seus limites inferiores, a depender dos valores utilizados para a condição inicial.

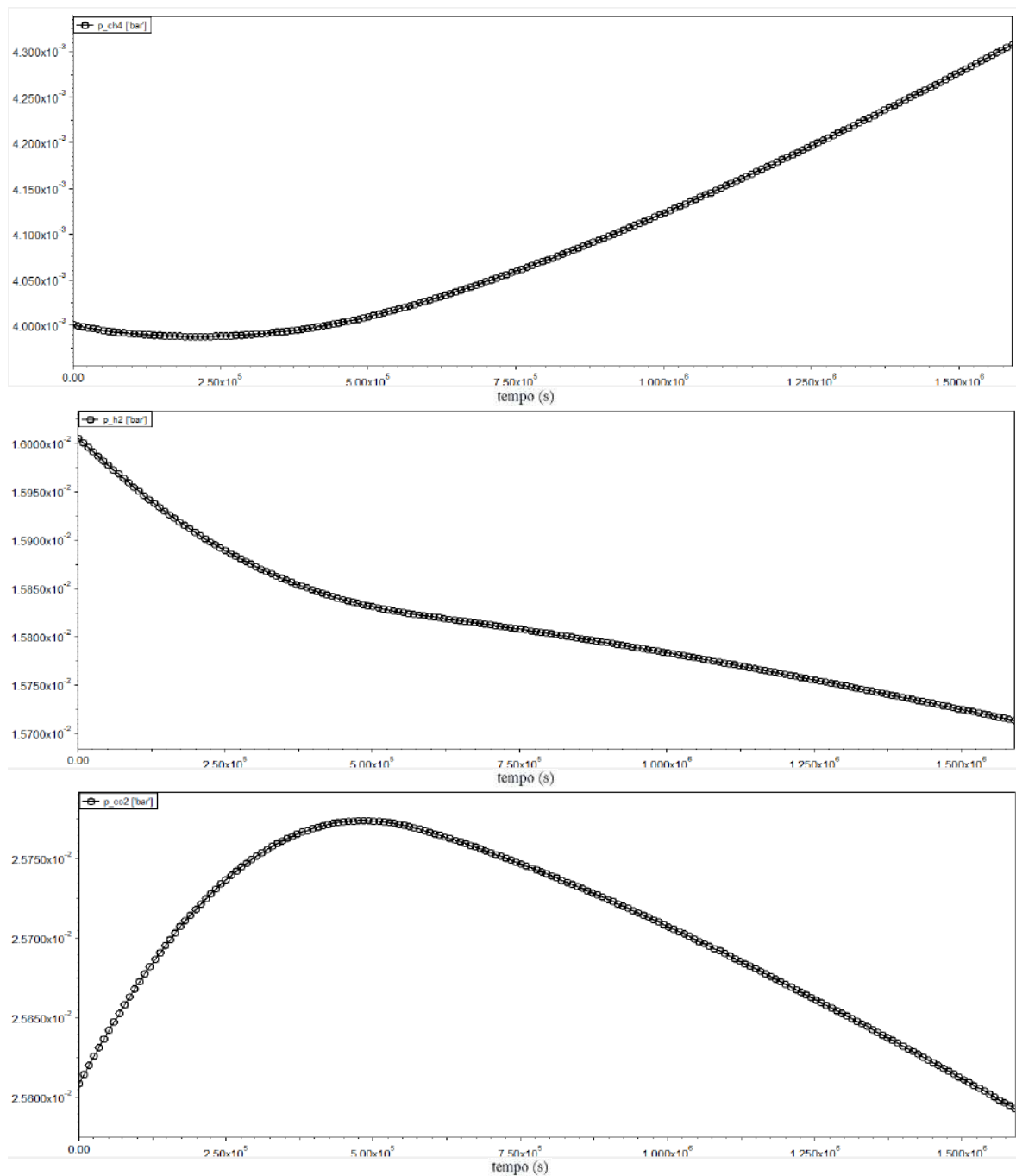
Tal erro provavelmente ocorre devido ao uso de condições iniciais arbitrárias não consistentes, ou seja, concentrações em proporções inadequadas, devido à falta de dados detalhando as entradas dos modelos na literatura. Desta forma, ao utilizar tais condições iniciais, o método de resolução do sistema possui dificuldade de convergir para uma solução, levando os valores das vazões de saídas próximos aos limites para as mesmas. Isso provavelmente é potencializado pela complexidade do modelo e pela presença de diversas variáveis e parâmetros de dimensões variadas, o que gera rigidez no sistema a ser resolvido.

De forma a investigar melhor este comportamento, considerando-se que os erros estavam relacionados às vazões de gás ou de líquido que variavam de forma brusca de acordo com variações nas concentrações iniciais, foi proposta uma diminuição do valor do parâmetro  $k_{La}$ , de forma a introduzir uma cinética mais lenta para a transferência de massa entre as fases e permitir a solução da condição inicial. Assim, foi necessário um valor de  $k_{La}$  de 0,000001/d para garantir a convergência do método durante a solução da condição inicial. Após tal modificação, o *software* foi capaz de simular condições dinâmicas de processo mesmo a partir das condições iniciais definidas arbitrariamente.

Os resultados da simulação preliminar realizada para o modelo de Nordlander estão representados a seguir. As Figuras 23(a,b,c), 25 e 26 representam as características do biogás

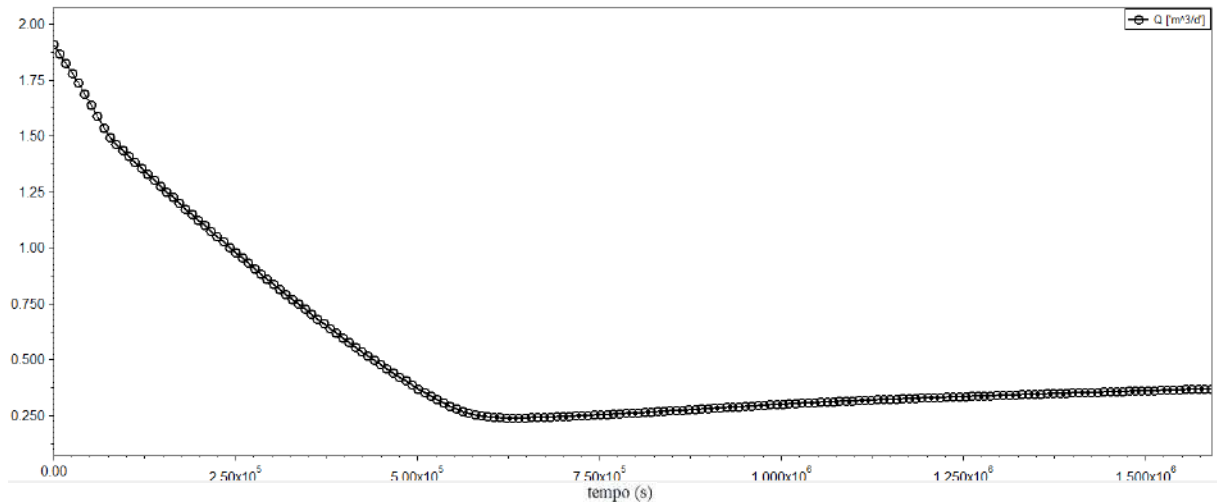
que sai do reator. A partir da Figura 23 é possível observar que após o intervalo de tempo simulado, a composição do biogás ainda não atingiu estado estacionário, havendo uma tendência de aumento do teor de metano e diminuição dos teores de hidrogênio e dióxido de carbono. Entretanto, através da Figura 24, é possível observar que neste período de tempo simulado, a vazão de biogás que deixa o reator já tende a se estabilizar em torno de um valor estacionário.

**Figura 23 – Pressões parciais de CH<sub>4</sub> (a), H<sub>2</sub> (b) e CO<sub>2</sub> (c) no biogás na simulação preliminar do modelo para co-digestão.**

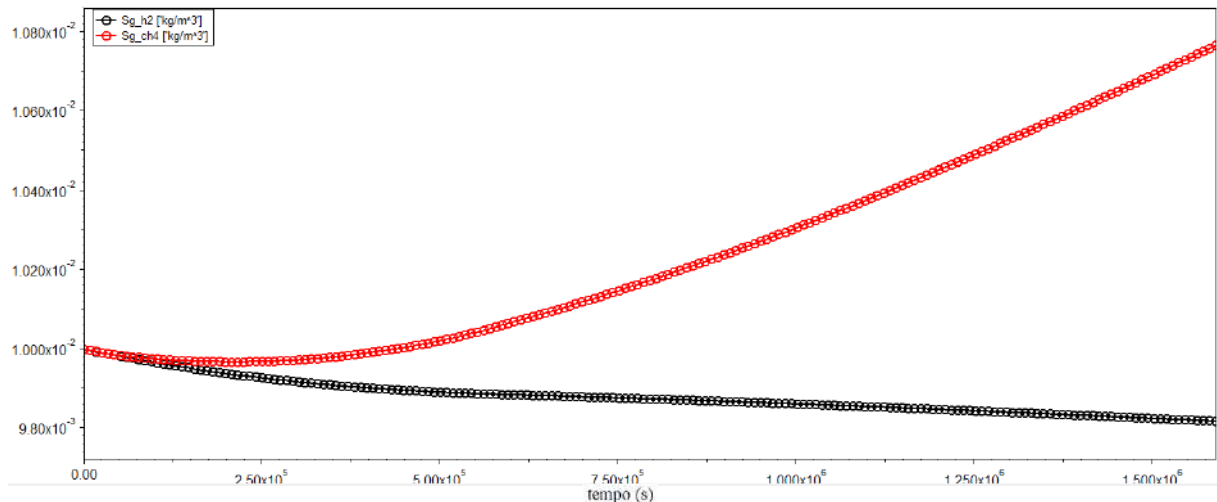


De forma a desconsiderar os efeitos da massa molar dos componentes do biogás e melhor avaliar a composição do biogás, são representadas, na Figura 25, as concentrações, em termos de DQO, do metano e do hidrogênio. Dessa forma, é possível observar que, apesar de a simulação utilizar concentrações iniciais iguais de metano e hidrogênio, o biogás tende a se tornar mais concentrado em metano conforme o processo de biodigestão avança. Esta é uma situação favorável, visto que o metano é o componente de interesse, por possuir maior valor energético.

**Figura 24 – Vazão de biogás resultante da simulação preliminar do modelo para co-digestão.**



**Figura 25 – Concentrações de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> no biogás na simulação preliminar do modelo para co-digestão.**

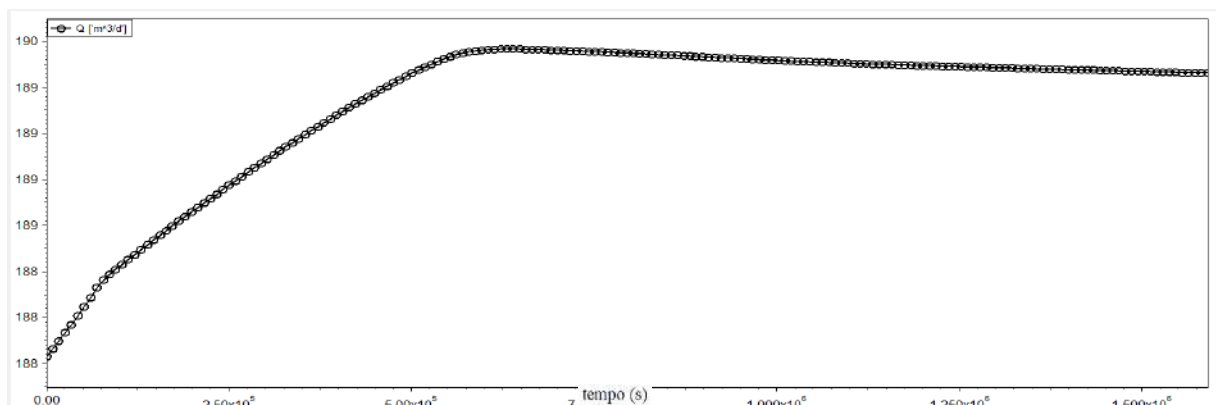


Já para a fase líquida, os resultados das simulações são apresentados nas Figuras 26, 27, 28(a,b,c) e 29. Na Figura 26, é possível observar que, assim como na fase gás, a vazão de saída

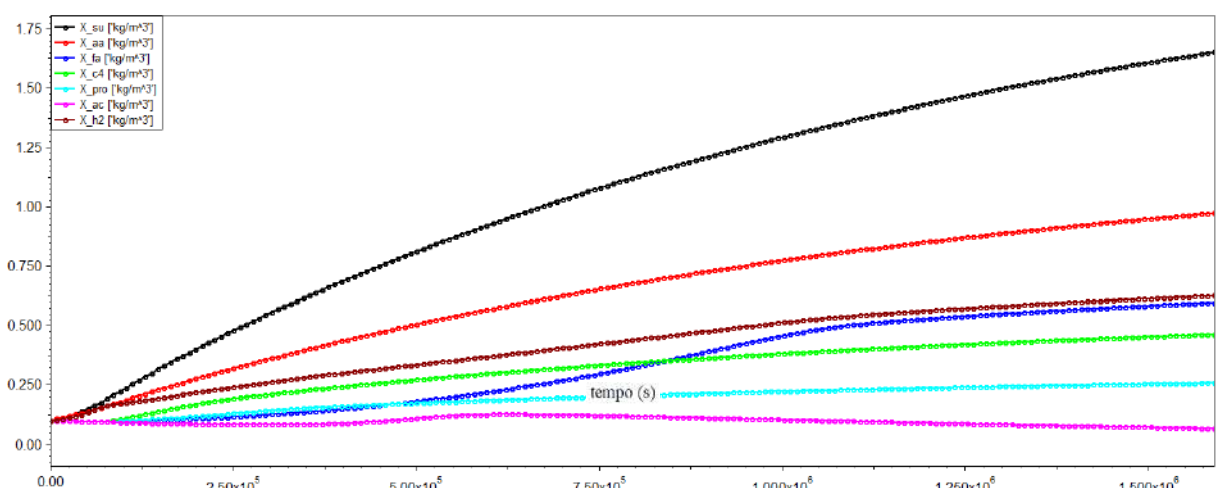


de líquido se estabiliza rapidamente, com comportamento oposto ao do gás, visto as vazões de alimentação se manterem constantes. Já na Figura 27, é possível observar a evolução das concentrações dos microorganismos que degradam intermediários. Observa-se que, com a exceção de degradadores de acetato, a maioria dos grupos microbianos considerados apresenta um ligeiro crescimento nas condições consideradas. Degradadores de açúcares e aminoácidos apresentam maior crescimento populacional, possivelmente devido a um alto teor de carboidratos e proteínas nos substratos.

**Figura 26 – Vazão de digestato resultante da simulação preliminar do modelo para co-digestão.**



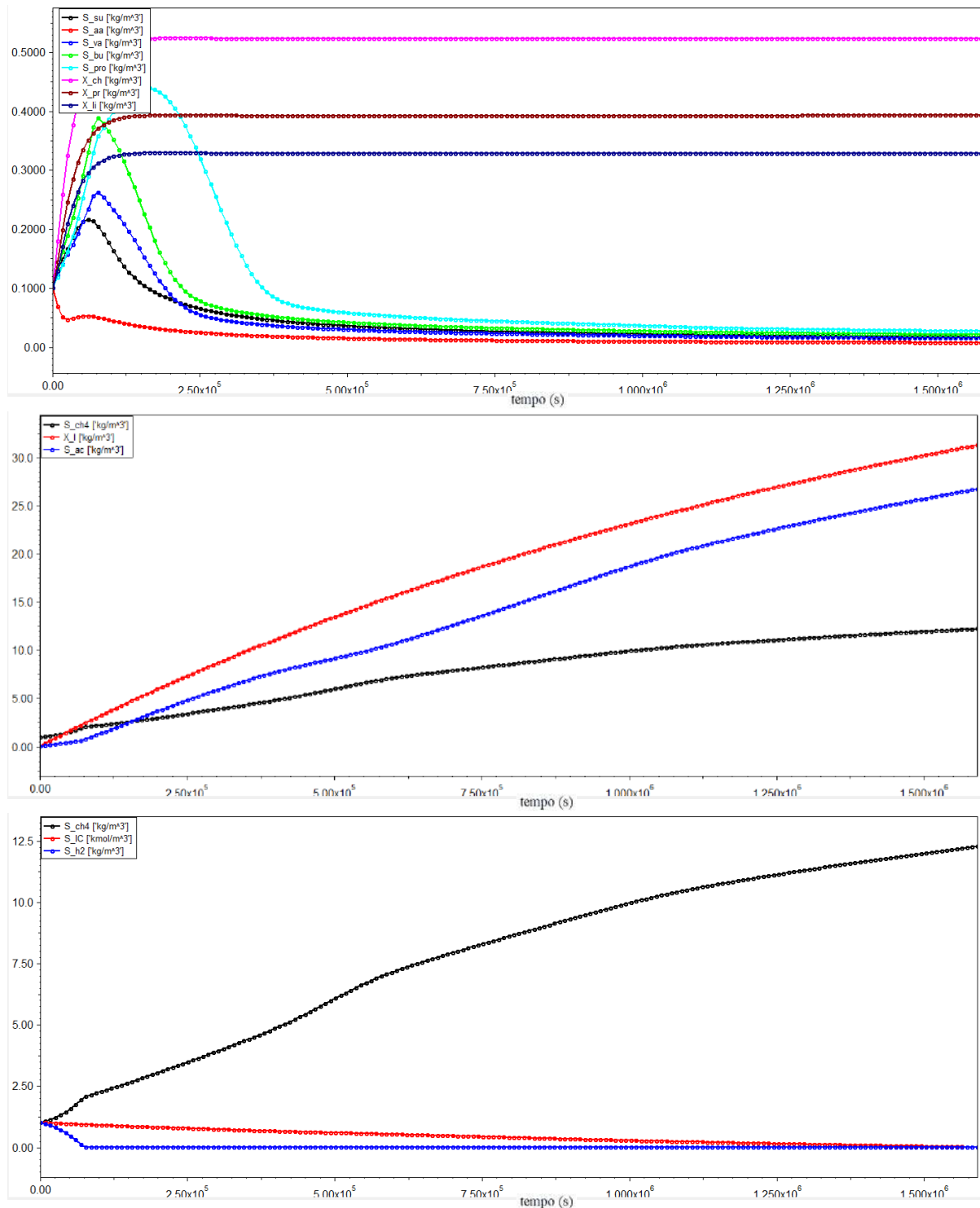
**Figura 27 – Concentrações dos microorganismos na simulação preliminar do modelo para co-digestão.**



Na Figura 28, são representadas as concentrações dos principais intermediários e produtos de interesse na corrente de saída do modelo para co-digestão. Na Figura 28(a), é possível observar que inicialmente os substratos das etapas de hidrólise, acidogênese e

acetogênese apresentam aumento de concentração para então atingir uma estabilização de suas concentrações, indicando que uma igualdade entre suas taxas de consumo e produção é atingida.

**Figura 28 – Concentrações de intermediários na simulação preliminar do modelo para co-digestão: (a) intermediários que atingem patamares; (b) componentes que apresentam acúmulo; (c) produtos que são transferidos para a fase gasosa.**



Na Figura 28(b), observa-se que há três componentes principais com tendência ao acúmulo, ou que ainda não atingiram concentrações estacionárias no processo. O primeiro componente se trata de inertes particulados, cujo acúmulo é justificado devido ao alto teor de material inerte insolúvel tanto na FORSU quanto na silagem de pasto, o que requer um tempo maior para que esta concentração atinja estado estacionário. Já os outros dois componentes que se acumulam na fase líquida são acetato e metano, indicando que a etapa de metanogênese acetoclástica e o equilíbrio entre as fases gás e líquido ainda não foi atingindo, havendo taxas altas de geração de acetato, mas, relativamente, um baixo consumo deste. Mesmo o acetato sendo aparentemente pouco consumido, a taxa de geração de metano ainda é maior que a taxa de transferência deste componente para o gás.

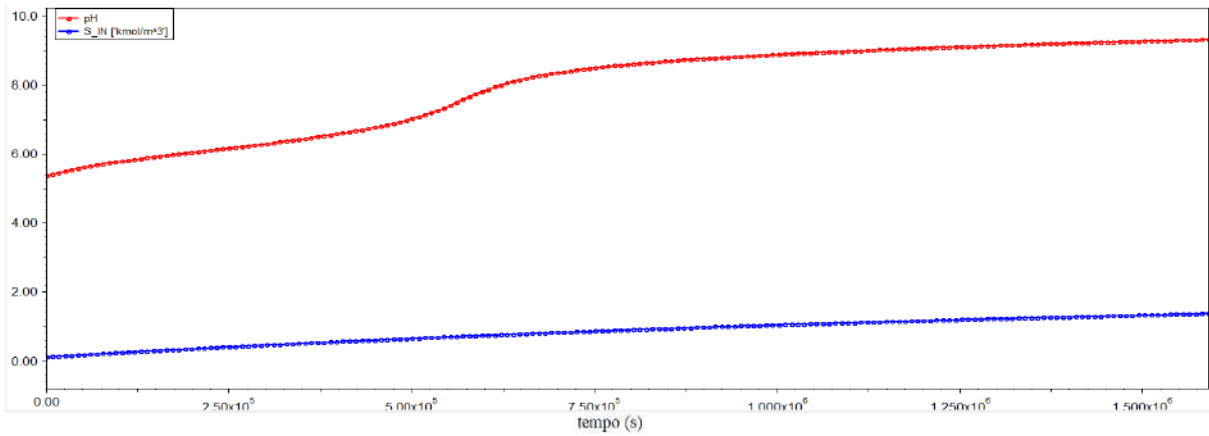
Na Figura 28(c), estão representados os principais componentes que são transferidos para a fase gás, sendo possível observar que o hidrogênio e o carbono inorgânico atingem rapidamente valores nulos. Ou seja, tais componentes estão sendo totalmente transferidos para a fase gás, o que indica que o valor de  $k_{LA}$  utilizado é razoável. Assim, conclui-se que na realidade a taxa de transferência de metano não é baixa, mas sim a taxa de geração de acetato que está demasiadamente alta, o que leva a uma taxa de produção de metano também alta.

Além destas observações, pode-se notar, na Figura 29, que o pH do sistema, inicialmente na faixa ácida, tende a crescer e se estabilizar em torno de 9, o que não é um valor realista para processos de biodigestão, visto que estes normalmente ocorrem em faixas de 6,5 a 8,5. Isso indica um alto teor de compostos nitrogenados, o que é evidenciado pelo acúmulo de nitrogênio inorgânico ao longo da simulação. Também é possível observar que, inicialmente, o aumento do pH é bastante suave, devido ao acúmulo momentâneo de AGVs, explicitado na Figura 28(a).

Para a simulação do modelo ADM1 original, foram novamente utilizadas condições iniciais arbitrárias, com o valor de  $k_{LA}$  adaptado para permitir a solução da condição inicial ( $k_{LA} = 0,000001/d$ ). Para este modelo, dadas as condições iniciais utilizadas, houve baixa geração de metano, exemplificado pelas vazões de biogás e de digestato (Figura 30), na qual observa-se que praticamente não há saída de gás.

Uma justificativa para este comportamento é apresentada na Figura 31, na qual se observa que diversas funções de inibição evoluem até o valor nulo, resultando no colapso do processo de biodigestão.

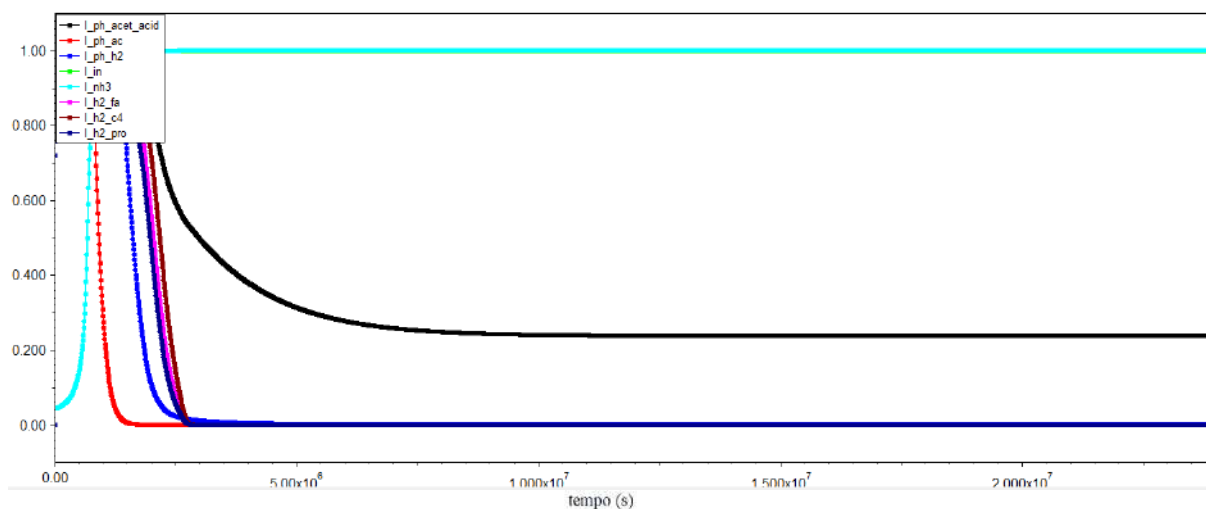
**Figura 29 – Concentração de nitrogênio inorgânico e pH resultantes da simulação preliminar do modelo para co-digestão.**



**Figura 30 – Vazões de biogás (a) e digestato (b) resultantes da simulação preliminar do ADM1.**

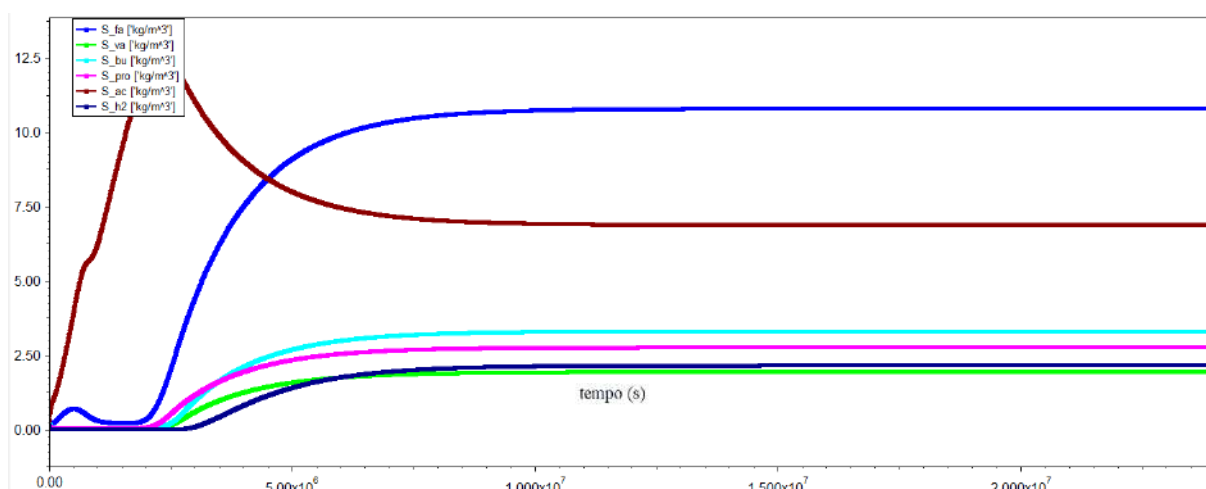


**Figura 31 – Funções de inibição na simulação preliminar do ADM1.**



As principais inibições observadas foram a inibição por hidrogênio do grupo de acetogênicos e a inibição por pH dos grupos de metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos, que passam a ser inibidos quando o pH é reduzido abaixo de 7 e 6, respectivamente. Também ocorre inibição por pH dos microorganismos acidogênicos e acetogênicos, entretanto de forma parcial, visto que estes são totalmente inibidos apenas se o pH estiver abaixo de 4. Ao observar a evolução dos componentes intermediários (Figuras 32, 33), funções de inibição (Figura 31) e pH (Figura 34) ao longo do tempo de simulação, é possível analisar como o processo se desenvolveu a partir das condições iniciais, resultando ao final em seu colapso.

**Figura 32 – Concentrações de ácidos orgânicos e de hidrogênio na simulação preliminar do ADM1.**

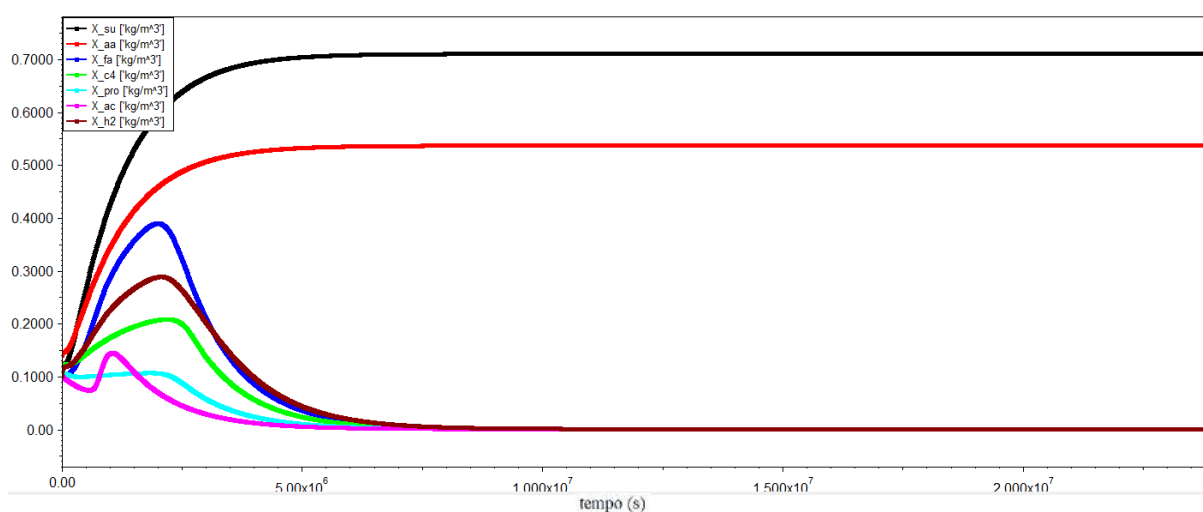


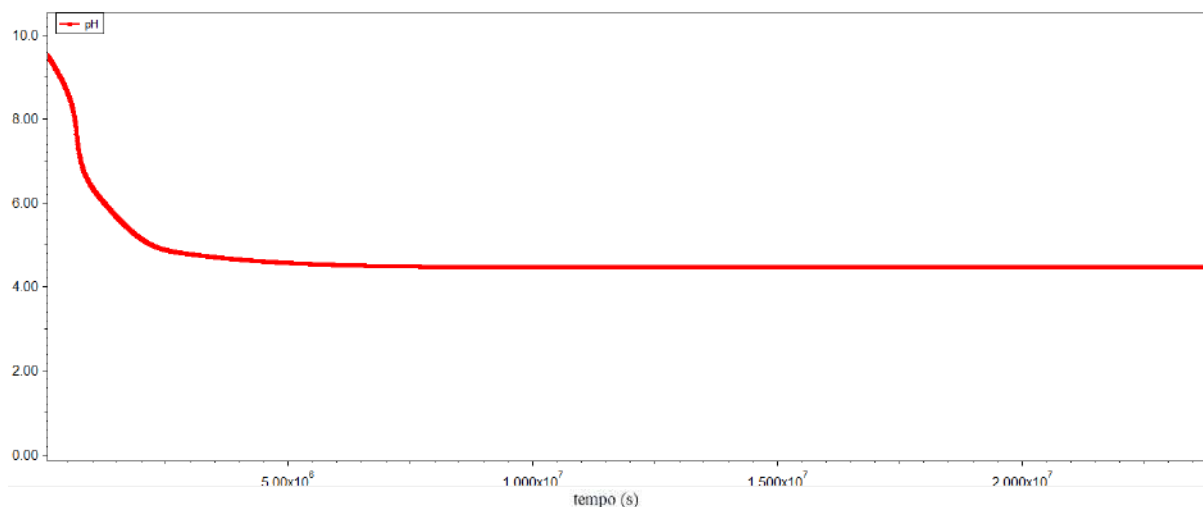
Uma característica notável relacionada à partida do processo é que este inicia com altas concentrações de amônia livre, o que leva à inibição inicial (Figura 31) dos microorganismos responsáveis pelo consumo de acetato. Assim, o processo já se inicia com tendência ao acúmulo de acetato (Figura 32), e conseqüente redução do pH (Figura 34), além do decaimento da população de metanogênicos acetoclásticos (Figura 33).

Com a redução do pH, a inibição por amônia livre deixa de ser tão influente, e os metanogênicos acetoclásticos voltam a se desenvolver. Entretanto, devido ao grande acúmulo de acetato, o pH continua decaindo rapidamente, e ao atingir o valor de 7, os microorganismos metanogênicos acetoclásticos voltam a ser inibidos, desta vez pelo pH. Assim, estes microorganismos, representados pela curva magenta na Figura 33, conseguem se desenvolver apenas por um curto período de tempo, rapidamente decaindo novamente.

Assim, com o colapso deste grupo microbiano, há cada vez mais o acúmulo de acetato, que reduz o pH a ponto de inibir também o grupo de microorganismos hidrogenotróficos, responsáveis pelo consumo de hidrogênio. Conseqüentemente, ocorre um acúmulo de hidrogênio e inibição dos microorganismos acetogênicos pela presença de  $H_2$  (Figura 31). Assim, com a inibição total das etapas de acetogênese e metanogênese, a população de microorganismos responsáveis por estas etapas começa a decair, restando apenas os microorganismos responsáveis pela acidogênese, ou seja, consumidores de açúcares e aminoácidos (Figura 33).

**Figura 33 – Concentrações dos microorganismos na simulação preliminar do ADM1.**



**Figura 34 – Evolução do pH ao longo da simulação preliminar do ADM1.**

Deste modo, ao final da simulação, o processo de biodigestão não está ocorrendo em completa extensão, estando apenas as etapas de hidrólise e acidogênese ocorrendo. As concentrações de ácidos orgânicos são mantidas pela ocorrência destas etapas, porém tais ácidos não são posteriormente consumidos, e, portanto, não há a geração de biogás. Desta forma, esta simulação evidencia a complexa e delicada natureza das relações sinérgicas entre os grupos de microorganismos responsáveis pelo processo de biodigestão anaeróbia, além de sensibilidades relativas a parâmetros físico-químicos como pH, hidrogênio e amônia livre.

Assim, as duas simulações realizadas a partir dos dois diferentes modelos evidenciam tanto uma situação de operação normal, com o processo ocorrendo de forma estável, quanto uma situação de instabilidade que resulta no colapso do processo. De forma a evitar o colapso do processo, as proporções entre as concentrações iniciais dos componentes, e principalmente as características do inóculo, podem ser ajustadas. Além disso, o modelo para co-digestão tem maior tendência à estabilidade pois a utilização de dois substratos permite um melhor ajuste de componentes e micronutrientes alimentados ao reator.

## 5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Foram elucidados os principais aspectos da tecnologia da biodigestão anaeróbia da FORSU, como etapas do processo, rota bioquímica, formas de condução da etapa de reação, principais parâmetros operacionais, co-digestão com diferentes substratos e principais vantagens e desafios do processo.

Além disso, foi realizada extensiva revisão bibliográfica na área de modelagem da etapa de reação, passando por modelagens de volume de produção, modelagens cinéticas simplificadas ou detalhadas, modelagem de processos de co-digestão, modelos fluidodinâmicas e abordagens de inteligência artificial e abordagens probabilísticas.

Em seguida, foi selecionado, na literatura, um modelo adequado à implementação, de acordo com os requerimentos traçados, os quais foram: ser um modelo detalhado da etapa de biodigestão; ser referente a um processo de co-digestão utilizando FORSU como principal substrato; e ser um modelo determinado a partir de dados de uma planta em escala industrial.

Os modelos selecionados (ADM1 e sua adaptação para co-digestão da FORSU) foram implementados em Excel para compreensão e validação e em EMSO para simulação do processo. Tais implementações foram descritas detalhadamente e suas hipóteses e limitações ressaltadas. Foram realizadas simulações preliminares com ambos os modelos implementados, de forma a avaliar a capacidade das ferramentas implementadas no EMSO e gerar maior entendimento sobre o processo. Entretanto, observa-se a necessidade de trabalhos futuros na área, de forma a refinar as ferramentas e melhor avaliar a tecnologia de biodigestão anaeróbia da FORSU.

Uma primeira sugestão de trabalho está relacionada à realização de simulações preliminares, com análises de sensibilidade em relação às composições, vazões e razões dos co-substratos, e mudança de faixa de temperatura, de forma a avaliar como tais fatores afetam o processo e determinar um potencial de produção de biogás preliminar. Além disso, a realização de otimização também se mostra como promissora, permitindo determinar vazões, razões e temperatura ótimas para o processo. Também pode ser realizado um estudo de condições de operação limites, fora das quais o processo colapsaria, de forma a se avaliar melhor as faixas de operação viáveis para o processo estudado. A comparação dos dois modelos implementados também se mostra como interessante, de forma a avaliar a influência da utilização de constantes de hidrólise diferentes para os co-substratos, ou se é possível utilizar o modelo simples a partir de uma composição média dos substratos.



Uma outra sugestão é a generalização do modelo do biodigestor, de forma a permitir diferentes configurações que não a de CSTRs. Assim, implementação de características como volumes variáveis, mistura não ideal, regiões de regime de fluxo diferentes, quantidade de entradas e saídas variáveis, processos em mais de um estágio são algumas sugestões que melhoram a aplicabilidade do modelo a diferentes situações. A possibilidade de implementação de malhas de controle também é uma possibilidade que pode ajudar a aproximar o comportamento da simulação ao comportamento de um processo real.

Também se sugere a extensão do fluxograma implementado no EMSO de forma a considerar as outras etapas e equipamentos existentes em uma planta de biodigestão, como pré-tratamentos, pós-tratamentos, pontos de mistura, operações de separação, tanques pulmão, e em especial o processo CHP, que se trata de uma integração energética e geração de energia elétrica na própria planta. A partir de um fluxograma detalhado de processo, estudos de integração térmica e de água de processo também podem ser realizados de forma a otimizar o rendimento e reduzir custos de operação da planta.

Outra sugestão é a aplicação dos modelos a uma planta de co-digestão real, existente no Brasil, de forma a considerar características do RSU específicas das cidades brasileiras e co-substratos mais realistas, em se tratando do cenário de resíduos brasileiro. Resíduos como esterco de boi, de porco, efluentes de estações de tratamento ou resíduos agrícolas se mostram como opções mais prováveis de serem utilizadas no Brasil, visto a sua desenvolvida agropecuária. Desse modo, um estudo mais detalhado das características e variabilidade da FORSU e dos co-substratos em questão, além da conversão das composições dos resíduos para as entradas do modelo, se mostram como necessários, de forma a gerar simulações mais refinadas e avaliar o potencial real de tratamento de efluentes e geração de energia através da co-digestão da FORSU.

Outra possibilidade, em caso de disponibilidade de dados de processamento, é a realização de estimação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa do modelo, de forma a refiná-lo, ajustando-o melhor aos dados. A partir do modelo já implementado no EMSO, os parâmetros cinéticos podem ser re-estimados e análises de sensibilidade em relação aos parâmetros também podem ser feitas, a partir das funções com estes objetivos já disponíveis no *software*. Assim, podem ser gerados modelos específicos para cada planta de processo, permitindo a previsão do comportamento do processo em diferentes condições e determinação de condições ótimas de operação.

A partir de um modelo já validado e de previsões de disponibilidade de matéria-prima, também podem ser feitas diversas simulações de forma a dimensionar uma planta de processo.

Estudos de viabilidade técnico-econômicas também podem ser realizados, ao se avaliar custos fixos e operacionais, oferta de matérias-primas e demanda de produtos etc., além de estudos de potencial de redução de emissão e disposição proporcionados pela planta considerada.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMOMANI, F. Prediction of biogas production from chemically treated co-digested agricultural waste using artificial neural network. **Fuel**, v. 280, p. 118573, 2020.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas. **Biotechnol Bioeng**, v. 63, p. 363–372, 1999.

ATALLAH, N. M.; MUTASEM, E.; GHANIMEH, S.; SAIKALY, P.; ABOU-NAJM, M. Performance optimization and validation of ADM1 simulations under anaerobic thermophilic conditions. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 243–255, 2014.

BATSTONE, D. J.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65-73, 2002.

BUSWELL, A. M.; MUELLER, H. F. Mechanism of Methane Fermentation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 550–552, 1952.

BUSWELL, A. M.; SOLLO, F. W. The Mechanism of the Methane Fermentation. v. 70, p. 1778–1780, 1948.

CAMPUZANO, R.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 3–12, 2016.

DEGUEURCE, A.; TRÉMIER, A.; PEU, P. Dynamic effect of leachate recirculation on batch mode solid state anaerobic digestion: Influence of recirculated volume, leachate to substrate ratio and recirculation periodicity. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 553–561, 2016.

DE OLIVEIRA, J. P. **Valoração do Resíduo Sólido Urbano: Síntese de Processos, Superestrutura e EVTE**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

DO PRADO, K. DE S.; BARRIOS, C. C.; FERNANDES, A. P.; DE PAIVA, J. M. F. Resíduos Sólidos Urbanos como Fonte de Energia Renovável no Brasil: Panorama Atual e Perspectivas Futuras. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 1, p. 26–30, 2022.

FATOLAH, Z.; ARAB, G.; RAZAVIARANI, V. Calibration of the Anaerobic Digestion Model No. 1 for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste under mesophilic condition. **Biomass and Bioenergy**, v. 139, p. 105661, 2020.

FERREIRA, B. O. **Avaliação de um Sistema de Metanização de Resíduos Alimentares com Vistas ao Aproveitamento Energético do Biogás**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2015.

FERREIRA, B. O. **Estratégias Operacionais para o Incremento da Metanização em Estado Sólido de Resíduos Orgânicos Urbanos com Vistas ao Aproveitamento Energético do Biogás**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2019.

FISGATIVA, H.; TREMIER, A.; DABERT, P. Characterizing the variability of food waste quality: A need for efficient valorisation through anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 50, p. 264–274, 2016.

GONÇALVES NETO, J.; OZORIO, L. V.; DE ABREU, T. C. C.; DOS SANTOS, B. F.; PRADELLE, F. Modeling of biogas production from food, fruits and vegetables wastes using artificial neural network (ANN). **Fuel**, v. 285, p. 119081 2021.

KARKI, R.; CHUENCHART, W.; SURENDRA, K. C.; SHRESTHA, S.; RASKIN, L.; SUNG, S.; HASHIMOTO, A.; KHANAL, S. K. Anaerobic co-digestion: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 330, p. 125001, 2021.

KUMAR, A.; SAMADDER, S. R. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review. **Energy**, v. 197, p. 117253, 2020.

KUNATSA, T.; XIA, X. A review on anaerobic digestion with focus on the role of biomass co-digestion, modelling and optimisation on biogas production and enhancement. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126311, 2022.

LI, L.; PENG, X.; WANG, X.; WU, D. Anaerobic digestion of food waste: A review focusing on process stability. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 20–28, 2018.

NIELFA, A.; CANO, R.; VINOT, M.; FERNÁNDEZ, E.; FDZ-POLANCO, M. Anaerobic digestion modeling of the main components of organic fraction of municipal solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 180–187, 2015.

NORDLANDER, E. **System Studies of Anaerobic Co-digestion Processes**. Stockolm: Mälardalen University - School of Business, Society and Engineering, 2017.

NORDLANDER, E.; THORIN, E.; YAN, J. Investigating the possibility of applying an ADM1 based model to a full-scale co-digestion plant. **Biochemical Engineering Journal**, v. 120, p. 73–83, 2017.

OLOKO-OBA, M. I.; TAIWO, A. E.; AJALA, S. O.; SOLOMON, B. O.; BETIKU, E. Performance evaluation of three different-shaped bio-digesters for biogas production and optimization by artificial neural network integrated with genetic algorithm. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 26, p. 116–124, 2018.

PADILHA, J. L.; MESQUITA, A. L. A. Waste-to-energy effect in municipal solid waste treatment for small cities in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 265, p. 115743, 2022.

PANIGRAHI, S.; DUBEY, B. K. A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable Energy**, v. 143, p. 779–797, 2019.

PINASSEAU, A.; ZERGER, B.; ROTH, J.; CANOVA, M.; ROUDIER, S. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control**, p. 351-374, 2018.

PRAMANIK, S. K.; SUJA, F. B.; PORHEMMAT, M.; PRAMANIK, B. K. Performance and kinetic model of a single-stage anaerobic digestion system operated at different successive operating stages for the treatment of food waste. **Processes**, v. 7, p. 600, 2019.

SAGHOURI, M.; EBRAHIMI-NIK, M.; ROHANI, A.; MAYSAMI, M. Modeling and optimization of biomethane production from solid-state anaerobic co-digestion of organic fraction municipal solid waste and other co-substrates. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, p. 1-17, 2020.

SANSANA, J.; JOSWIAK, M.N.; CASTILLO, I.; WANG, Z.; RENDALL, R.; CHIANG, L.H.; REIS, M.S. Recent trends on hybrid modeling for Industry 4.0. **Computers and Chemical Engineering**, v. 151, p. 107365, 2021.

SCHMITKE, Y. Mercado Brasileiro de Saneamento Energético. **Energy Waste Magazine**, v. 1, n. 1, p. 4–12, 2021.

SEDIGHI, A.; KARRABI, M.; SHAHNAVAZ, B.; MOSTAFAVINEZHAD, M. Bioenergy production from the organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge using mesophilic anaerobic co-digestion: An experimental and kinetic modeling study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111797, 2022.

SMAC/COPPE. **Diagnóstico Preliminar de Resíduos Sólidos da Cidade do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2015.

STRIPPEL, F. **Biowaste to Biogas**. Asia Clean Energy Forum. **Anais...**2016.

TRUCCHIA, A.; FRUNZO, L. Surrogate based Global Sensitivity Analysis of ADM1-based Anaerobic Digestion Model. **Journal of Environmental Management**, v. 282, p. 111456, 2021.

WANG, Z. W.; LI, Y. A theoretical derivation of the Contois equation for kinetic modeling of the microbial degradation of insoluble substrates. **Biochemical Engineering Journal**, v. 82, p. 134–138, 2014.

XIE, S.; HAI, F. I.; ZHAN, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 498–512, 2016.

YU, L.; WENSEL, P. C.; MA, J.; CHEN, S. Mathematical Modeling in Anaerobic Digestion (AD). **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. s4, p. 1-12, 2013.

YUSUF, M. O. L.; DEBORA, A.; OGHENERUONA, D. E. Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung. **Res. Agr. Eng.**, v. 57, n. 3, p. 97–104, 2011.

ZAHAN, Z.; OTHMAN, M. Z.; MUSTER, T. H. Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. **Waste Management**, v. 71, p. 663–674, 2018.

ZAHER, U.; LI, R.; JEPPSSON, U.; STEYER, J. P.; CHEN, S. GISCOD: General Integrated Solid Waste Co-Digestion model. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2717–2727, 2009.

ZAMRI, M. F. M. A.; HASMADY, S.; AKHIAR, A.; IDERIS, F.; SHAMSUDDIN, A. H.; MOFIJUR, M.; FATTAH, I. M. R.; MAHLIA, T. M. I. A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110637, 2021.

.

## APÊNDICE A – Códigos implementados no simulador EMSO

- Código do arquivo “types4.mso”:

```

#*-----*
*
*----- Fundamental Variables -----*
*
*-----*#

# Constants
coefficient as Real (Brief = "General Coefficient", Default=1, Lower=-50, Upper=50);
constant as Real (Brief = "General Constant", Default=10, Lower=-5000, Upper=5000);
positive as Real (Brief = "Positive General Constant", Default=1.0, Lower=-1e-6);
negative as Real (Brief = "Negative General Constant", Default=-1.0, Upper=1e-6);
fraction as Real (Brief = "Fraction", Default=0.5, Lower=-1e-6, Upper=1.00001);
percent as Real (Brief = "Percent", Default=50, final Lower=0, final Upper=100);
control_signal as Real (Brief = "Control Signal", Default=1, Lower=-1e9, Upper=1e9, LineDashed=true);
efficiency as Real (Brief = "Efficiency", Default=0.5, final Lower=0, final Upper=1);

# Pressure
pressure as Real (Brief = "Pressure", Default=1, Lower=1e-30, Upper=5e7, final Unit = 'bar');
press_delta as pressure (Brief = "Pressure Difference", Default=0.01, Lower=-5e6);
head_mass as Real (Brief = "Head", Default=50, Lower=-1e6, Upper=1e6, final Unit = 'kJ/kg');
head as Real (Brief = "Head", Default=50, Lower=-1e6, Upper=1e6, final Unit = 'kJ/kmol');

# Temperature
temperature as Real (Brief = "Temperature", Default=300, Lower=27, Upper=5273, final Unit = 'K');
temp_delta as temperature (Brief = "Temperature Difference", Default=30, Lower=-1000, Upper=1000);

# Time
time_h as positive (Brief = "Time in hours", Default=1, Upper=1e4, final Unit = 'h');
time_min as time_h (Brief = "Time in minutes", DisplayUnit = 'min');
time_sec as time_h (Brief = "Time in seconds", DisplayUnit = 's');
frequency as positive (Brief = "Frequency", Default=1, Upper=100, final Unit='1/s');

# Size related
angle as Real (Brief = "Angle", Default=0, Lower=-7, Upper=7, final Unit = 'rad');
area as positive (Brief = "Area", Default=1, Upper=1E6, final Unit = 'm^2');
length as positive (Brief = "Length", Default=1, Upper=5e6, final Unit = 'm');
length_delta as length (Brief = "Difference of Length", Lower=-1000);
volume as positive (Brief = "Volume", Default=10, Upper=1000, final Unit = 'm^3');
volume_mol as positive (Brief = "Molar Volume", Default=10, Upper=1E6, final Unit = 'm^3/mol');
volume_mass as positive (Brief = "Specific Volume", Default=10, Upper=1E30, final Unit = 'm^3/kg');

# Eletric
current as positive (Brief = "Electrical Current", Default=10, Upper=1e12, final Unit = 'A');
charge as Real (Brief = "Electrical Charge", Default=10, Lower=-1e12, Upper=1e12, final Unit = 'C');
capacitance as positive (Brief = "Electrical Capacitance", Default=10, Upper=1e12, final Unit = 'F');
indutance as positive (Brief = "Electrical Indutance", Default=10, Upper=1e12, final Unit = 'V*s/A');
voltage as positive (Brief = "Electrical Voltage", Default=100, Upper=1e9, final Unit = 'V');
resistance as positive (Brief = "Eletrical Resistance", Default=50, Upper=800, final Unit = 'ohm');
potency as Real (Brief = "Potency", Default = 10, Lower=-1e3, Upper=1e3, final Unit = 'kW');

# Currency
currency as Real (Brief = "Currency", Default = 0, final Unit = 'US$');

#*-----*
*

```

```

*----- Concentration Related -----*
*
*-----*#
# Elementary
mass as positive (Brief = "Mass", Default=2.5, Upper=1e6, final Unit = 'kg');
#mol as positive (Brief = "Moles", Default=2500, Upper=1e9, final Unit = 'mol');
mol as positive (Brief = "Moles", Default=2500, Upper=1e9, final Unit = 'kmol');
kmol as positive (Brief = "Moles", Default=2.5, Upper=1e6, final Unit = 'kmol');
molweight as Real (Brief = "Molar Weight", Default=75, Lower=1, Upper=1e8, final Unit = 'kg/kmol');
molweight_inv as Real (Brief = "Moles Per Mass", Default=1, Lower=0, Upper=1e30, final Unit = 'kmol/kg');

# Densities
dens_mol as Real (Brief = "Molar Density", Default=1, Lower=-1e-20, Upper=5e5, final Unit = 'kmol/m^3');
dens_mass as Real (Brief = "Mass Density", Default=1000, Lower=-1e-20, Upper=5e8, final Unit = 'kg/m^3');

# Concentration
conc_mol as dens_mol (Brief = "Molar Concentration", Default=1e-3);
inv_conc_mol as Real (Brief = "Inverse of Molar Concentration", Default=0.05, Lower=2e-4, Upper=1e30, final
Unit = 'm^3/kmol');
conc_mass as dens_mass (Brief = "Mass Concentration");
inv_conc_mass as Real (Brief = "Inverse of Mass Concentration", Default=0.001, Lower=2e-6, Upper=1e30, final
Unit = 'm^3/kg');

# Reaction
reaction_mol as Real (Brief = "Molar Reaction Rate", Default=0, Lower=-1e6, Upper=1e6, final Unit =
'kmol/h/m^3');
reaction_mass as Real (Brief = "Mass Reaction Rate", Default=0, Lower=-1e3, Upper=1e9, final Unit =
'kg/h/m^3');

#*-----*
*
*----- Thermodynamics Properties -----*
*
*-----*#
# Heat Capacity
cp_mass as Real (Brief = "Mass Heat Capacity", Default=1.0, Lower=0.1, Upper=1e3, final Unit = 'kJ/kg/K');
cp_mol as Real (Brief = "Molar Heat Capacity", Default=100, Lower=1, Upper=1e4, final Unit = 'kJ/kmol/K');
cv_mol as Real (Brief = "Molar Heat Capacity", Default=100, Lower=1, Upper=1e4, final Unit = 'kJ/kmol/K');

# Enthalpy
enth_mass as Real (Brief = "Mass Enthalpy", Default=500, Lower=-10000, Upper=10000, final Unit = 'kJ/kg');
enth_mol as Real (Brief = "Molar Enthalpy", Default=500, Lower=-1e9, Upper=1e9, final Unit = 'kJ/kmol');

# Entropy
entr_mol as Real (Brief = "Molar Entropy", Default=0, Lower=-1e4, Upper=1e4, final Unit = 'kJ/kmol/K');
entr_mass as Real (Brief = "Mass Entropy", Default=0, Lower=-1e4, Upper=1e4, final Unit = 'kJ/kg/K');

# Heat
heat_reaction as Real (Brief = "Heat Of Reaction", Default=1000, Lower=-1e8, Upper=1e8, final Unit = 'kJ/kmol');
heat_rate as Real (Brief = "Heat Rate", Default=1000, Lower=-1e9, Upper=1e9, final Unit = 'kW');
heat_flux as Real (Brief = "Heat Flux", Default=1, Lower=-1e5, Upper=1e5, final Unit = 'kW/m^2');
heat_trans_coeff as positive (Brief = "Heat Transference Coefficient", Default=1, Upper=1e3, final Unit =
'kW/m^2/K');

# Energy
energy as Real (Brief = "Energy", Default=10000, Lower=-1e11, Upper=1e11, final Unit = 'kJ');
energy_mass as Real (Brief = "Energy per mass", Default=10000, Lower=-1e15, Upper=1e15, final Unit = 'kJ/kg');
energy_mol as Real (Brief = "Energy per mol", Default=10000, Lower=-1e15, Upper=1e15, final Unit =
'kJ/kmol');
power as Real (Brief = "Power", Default=10, Lower=-1e8, Upper=1e8, final Unit = 'kW', Color="Red");

```



```

#*-----*
*
*----- Mass Transport -----*
*
*-----*#

# Flow
flow_mass as positive (Brief = "Mass Flow", Default=1000, Upper=1e10, final Unit = 'kg/d');
flow_mass_delta as flow_mass (Brief = "Difference of Flow Mass", Lower=-1e10);
flow_vol as positive (Brief = "Volumetric Flow", Default=1, Upper=1e12, final Unit = 'm^3/d');
flow_vol_delta as flow_vol (Brief = "Difference of Volumetric Flow", Lower=-1e12);
flow_mol as positive (Brief = "Mole Flow", Default=10, Upper=1e8, final Unit = 'kmol/d');
flow_mol_delta as flow_mol (Brief = "Difference of Mole Flow", Lower=-1e8);

# Flux
flux_mol as positive (Brief = "Molar Flux", Default=1, Upper=1e4, final Unit = 'kmol/s/m^2');
flux_mol_delta as flux_mol (Brief = "Difference of Molar Flux", Lower=-1e4);
flux_mass as positive (Brief = "Mass Flux", Default=1, Upper=1e6, final Unit = 'kg/s/m^2');
flux_mass_delta as flux_mass (Brief = "Difference of Mass Flux", Lower=-1e6);
flux_vol as positive (Brief = "Volumetric Flux", Default=1, Upper=1e4, final Unit = 'm^3/s/m^2');
flux_vol_delta as flux_vol (Brief = "Difference of Volumetric Flux", Lower=-1e4);

# Velocity
vel_angular as Real (Brief = "Angular Velocity RPM", Default=1000, Lower=-100000, Upper=100000, final Unit = 'rpm');
rotation as Real (Brief = "Angular Velocity", Default=500, Lower=-10000, Upper=10000, final Unit = 'rad/s');
velocity as Real (Brief = "Velocity", Default=1, Lower=-1E5, Upper=1e5, final Unit = 'm/s');
velocity_delta as velocity (Brief = "Difference of Velocity", Default=0, Lower=-1E3, Upper=-1E3);
acceleration as Real (Brief = "General Acceleration", Default=9.81, Lower=-1e3, Upper=1e3, final Unit = 'm/s^2');

# Others
fricfactor as Real (Brief = "Friction Factor", Default=0.05, Lower=1e-5, Upper=2000);
moment_inertia as Real (Brief = "Moment Of Inertia", Default=100, Lower=1E-3, Upper=1E4, final Unit 'kg*m^2');
hookes_const as Real (Brief = "Hookes Constant", Default=1e5, Lower=1, Upper=1e10, final Unit = 'N/m');

#*-----*
*
*----- Physical and Chemistry Properties -----*
*
*-----*#

# Conductivity
conductivity as Real (Brief = "Thermal Conductivity", Default=1.0, Lower=0.001, Upper=500, final Unit = 'W/m/K');

# Difusivity
diffusivity as positive (Brief = "Diffusivity", Default=1e-3, Upper=1, final Unit = 'cm^2/s');

# Fugacity
fugacity as positive (Brief = "Fugacity Coefficient", Default=0.5, Upper=10);

# Viscosity
viscosity as Real (Brief = "Viscosity", Default=1, Lower=1e-30, Upper=1e5, final Unit = 'cP');

# Molar and Specific Volume
vol_mol as volume_mol (Brief = "Molar Volume");
vol_mass as volume_mass (Brief = "Specific Volume");

# Others

```

spec\_surface\_vol as positive (Brief = "Specific Surface Volume", Default=1e5, Upper=1e15, final Unit = 'm<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>');  
spec\_surface\_mass as positive (Brief = "Specific Surface Mass", Default=100, Upper=1e12, final Unit = 'm<sup>2</sup>/kg');  
surf\_tens as positive (Brief = "Surface Tension", Default=0.05, Upper=1, final Unit = 'N/m');  
act\_coeff as positive (Brief = "Activity Coefficient for Liquid", Default=1, Upper=30);  
ph as Real (Brief = "pH", Default=7, Lower=-5, Upper=20);

```
#*-----*
*
*----- Kinetics and Reactions-----*
*
*-----*#
```

mass\_rate as Real (Brief = "Mass Rate of Reaction", Default=1.0, Upper=1e6, final Unit = 'kg/m<sup>3</sup>/d');

- **Código do arquivo “Streams.mso”:**

using "types4";

Model Stream

VARIABLES

Q as flow_vol	(Brief="Volumetric flow of the stream");
S_su as conc_mass	(Brief="Monosaccharides concentration");
S_aa as conc_mass	(Brief="Aminoacids concentration");
S_fa as conc_mass	(Brief="Long chain fatty acids concentration");
S_va as conc_mass	(Brief="Valerate concentration");
S_bu as conc_mass	(Brief="Butyrate concentration");
S_pro as conc_mass	(Brief="Propionate concentration");
S_ac as conc_mass	(Brief="Acetate concentration");
S_h2 as conc_mass	(Brief="Hydrogen concentration");
S_ch4 as conc_mass	(Brief="Methane concentration");
S_IC as conc_mol	(Brief="Inorganic carbon concentration");
S_IN as conc_mol	(Brief="Inorganic nitrogen concentration");
S_I as conc_mass	(Brief="Soluble inerts concentration");
X_C as conc_mass	(Brief="Composites concentration");
X_ch as conc_mass	(Brief="Carbohydrates concentration");
X_pr as conc_mass	(Brief="Proteins concentration");
X_li as conc_mass	(Brief="Lipids concentration");
X_su as conc_mass	(Brief="Sugar degraders concentration");
X_aa as conc_mass	(Brief="Aminoacid degraders concentration");
X_fa as conc_mass	(Brief="LCFA degraders concentration");
X_c4 as conc_mass	(Brief="Valerate/butyrate degraders concentration");
X_pro as conc_mass	(Brief="Propionate degraders concentration");
X_ac as conc_mass	(Brief="Acetate degraders concentration");
X_h2 as conc_mass	(Brief="Hydrogen degraders concentration");
X_I as conc_mass	(Brief="Particulate inerts concentration");
S_cat as conc_mol	(Brief="Added cations concentration");
S_an as conc_mol	(Brief="Added anions concentration");

end

Model StreamGas

VARIABLES

Q as flow_vol	(Brief="Volumetric flow of the stream", Lower = -1000);
P as pressure	(Brief="Pressure of the gas stream", Default=1.013);
Sg_h2 as conc_mass	(Brief="Hydrogen concentration on the gas phase");
Sg_ch4 as conc_mass	(Brief="Methane concentration on the gas phase");
Sg_co2 as conc_mol	(Brief="Carbon dioxide concentration on the gas phase");
p_h2 as pressure	(Brief="Hydrogen partial pressure");
p_ch4 as pressure	(Brief="Methane partial pressure");
p_co2 as pressure	(Brief="Carbon dioxide partial pressure");

```

    p_h2o as pressure          (Brief="Water vapor pressure", Default=0.0313);
end

```

- **Código do arquivo “modelo\_adm1\_cstr.mso”:**

```

using "types4";
using "Streams";

```

```

Model cstr_adm1

```

```

    ATTRIBUTES

```

```

    Pallete = true;
    Icon      = "icon/CSTR";
    Brief     = "Model of a CSTR with ADM1 kinetics";

```

```

    PARAMETERS

```

```

    R as Real      (Brief="Gas constant", Default = 0.083145, final Unit = 'bar*m^3/kmol/K');

```

```

    #DIGESTER PARAMETERS (3)#

```

```

    V as volume      (Brief="Total volume of the digester", Default=4000);
    Vg as volume    (Brief="Headspace volume", Default=525);
    Vl as volume    (Brief="Volume of liquid in the digester");

```

```

    #CARBON CONTENT OF THE COMPONENTS (18)#

```

```

    C_su as molweight_inv (Brief="Carbon content of sugars", Default = 0.0313);
    C_aa as molweight_inv (Brief="Carbon content of aminoacids", Default = 0);
    C_fa as molweight_inv (Brief="Carbon content of LCFAs", Default = 0.0217);
    C_va as molweight_inv (Brief="Carbon content of valerate", Default = 0.024);
    C_bu as molweight_inv (Brief="Carbon content of butyrate", Default = 0.025);
    C_pro as molweight_inv (Brief="Carbon content of propionate", Default = 0.0268);
    C_ac as molweight_inv (Brief="Carbon content of acetate", Default = 0.0313);
    C_h2 as molweight_inv (Brief="Carbon content of hydrogen", Default = 0);
    C_ch4 as molweight_inv (Brief="Carbon content of methane", Default = 0.0156);
    C_IC as molweight_inv (Brief="Carbon content of inorganic carbon", Default = 1);
    C_IN as molweight_inv (Brief="Carbon content of inorganic nitrogen", Default = 0);
    C_SI as molweight_inv (Brief="Carbon content of soluble inerts", Default = 0);
    C_C as molweight_inv (Brief="Carbon content of composites", Default = 0.0313);
    C_ch as molweight_inv (Brief="Carbon content of carbohydrates", Default = 0.0313);
    C_pr as molweight_inv (Brief="Carbon content of proteins", Default = 0);
    C_li as molweight_inv (Brief="Carbon content of lipids", Default = 0.022);
    C_bac as molweight_inv (Brief="Carbon content of microorganisms", Default = 0.0313);
    C_XI as molweight_inv (Brief="Carbon content of particulate inerts", Default = 0);

```

```

    #NITROGEN CONTENT OF THE COMPONENTS (18)#

```

```

    N_su as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of sugars", Default = 0);
    N_aa as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of aminoacids", Default = 0.007);
    N_fa as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of LCFAs", Default = 0);
    N_va as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of valerate", Default = 0);
    N_bu as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of butyrate", Default = 0);
    N_pro as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of propionate", Default = 0);
    N_ac as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of acetate", Default = 0);
    N_h2 as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of hydrogen", Default = 0);
    N_ch4 as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of methane", Default = 0);
    N_IC as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of inorganic carbon", Default = 0);
    N_IN as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of inorganic nitrogen", Default = 1);
    N_SI as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of soluble inerts", Default = 0.002);
    N_C as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of composites", Default = 0.00625);
    N_ch as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of carbohydrates", Default = 0);
    N_pr as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of proteins", Default = 0.007);
    N_li as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of lipids", Default = 0);
    N_bac as molweight_inv (Brief="Nitrogen content of microorganisms", Default = 0.00625);

```

N\_XI as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of particulate inerts", Default = 0.0186);

#### #STOICHIOMETRIC PARAMETERS (15)#

f\_sl\_xc as Real (Brief="Soluble inerts from composites", Default=0.1);  
 f\_xl\_xc as Real (Brief="Particulate inerts from composites", Default=0.25);  
 f\_ch\_xc as Real (Brief="Carbohydrates from composites", Default=0.2);  
 f\_pr\_xc as Real (Brief="Proteins from composites", Default=0.2);  
 f\_li\_xc as Real (Brief="Lipids from composites", Default=0.25);

f\_fa\_li as Real (Brief="Fatty acids from lipids", Default=0.95);

f\_bu\_su as Real (Brief="Butyrate from sugars", Default=0.13);  
 f\_pro\_su as Real (Brief="Propionate from sugars", Default=0.27);  
 f\_ac\_su as Real (Brief="Acetate from sugars", Default=0.41);  
 f\_h2\_su as Real (Brief="Hydrogen from sugars", Default=0.19);

f\_va\_aa as Real (Brief="Valerate from aminoacids", Default=0.23);  
 f\_bu\_aa as Real (Brief="Butyrate from aminoacids", Default=0.26);  
 f\_pro\_aa as Real (Brief="Propionate from aminoacids", Default=0.05);  
 f\_ac\_aa as Real (Brief="Acetate from aminoacids", Default=0.4);  
 f\_h2\_aa as Real (Brief="Hydrogen from amionacids", Default=0.06);

#### #STOICHIOMETRIC MATRIX (19x24)#

nu(19,24) as Real (Brief="Stoichiometric matrix", Default=0);

#### #KINETIC PARAMETERS (35)#

k\_dis as Real (Brief="Disintegration coefficient", Default = 0.5, final Unit = '1/d');  
 k\_hyd as Real (Brief="Hydrolysis coefficient", Default = 10, final Unit = '1/d');  
 k\_dec as Real (Brief="Decay coefficient", Default = 0.02, final Unit = '1/d');

Ks\_IN\_all as conc\_mol (Brief="Total ammonia/inorganic nitrogen inhibition coefficient", Default=0.0001);

pH\_UL\_acet\_acid as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for acetogenesis/acidogenesis", Default=5.5);

pH\_LL\_acet\_acid as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for acetogenesis/acidogenesis", Default=4);

k\_m\_su as Real (Brief="Maximum uptake - sugar consumption", Default = 30, final Unit = '1/d');  
 Ks\_su as conc\_mass (Brief="Half saturation - sugar consumption", Default = 0.5);  
 Y\_su as Real (Brief="Yield - sugar consumption", Default = 0.1);

k\_m\_aa as Real (Brief="Maximum uptake - aminoacid consumption", Default = 50, final Unit = '1/d');  
 Ks\_aa as conc\_mass (Brief="Half saturation - aminoacid consumption", Default = 0.3);  
 Y\_aa as Real (Brief="Yield - aminoacid consumption", Default = 0.08);

k\_m\_fa as Real (Brief="Maximum uptake - LCFA consumption", Default = 6, final Unit = '1/d');  
 Ks\_fa as conc\_mass (Brief="Half saturation - LCFA consumption", Default = 0.4);  
 Y\_fa as Real (Brief="Yield - LCFA consumption", Default = 0.06);  
 K\_I\_H2\_fa as conc\_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for LCFA", Default=0.000005);

k\_m\_c4 as Real (Brief="Maximum uptake - Valerate/butyrate consumption", Default =20, final Unit = '1/d');

Ks\_c4 as conc\_mass (Brief="Half saturation - Valerate/butyrate consumption", Default = 0.2);

Y\_c4 as Real (Brief="Yield - Valerate/butyrate consumption", Default = 0.06);

K\_I\_H2\_c4 as conc\_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for valerate/butyrate", Default=0.00001);

k\_m\_pro as Real (Brief="Maximum uptake - propionate consumption", Default = 13, final Unit = '1/d');  
 Ks\_pro as conc\_mass (Brief="Half saturation - propionate consumption", Default = 0.1);  
 Y\_pro as Real (Brief="Yield - propionate consumption", Default = 0.04);

K\_I\_H2\_pro as conc\_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for propionate", Default=0.000035);

k\_m\_ac as Real (Brief="Maximum uptake - acetate consumption", Default = 8, final Unit = '1/d');  
 Ks\_ac as conc\_mass (Brief="Half saturation - acetate consumption", Default = 0.15);  
 Y\_ac as Real (Brief="Yield - acetate consumption", Default = 0.05);  
 pH\_UL\_ac as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for acetate consumption", Default=7);  
 pH\_LL\_ac as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for acetate consumption", Default=6);  
 K\_I\_nh3 as conc\_mol (Brief="Free ammonia inhibition coefficient for acetate", Default=0.018);

k\_m\_h2 as Real (Brief="Maximum uptake - hydrogen consumption", Default = 35, final Unit = '1/d');  
 Ks\_h2 as conc\_mass (Brief="Half saturation - hydrogen consumption", Default = 0.000007);  
 Y\_h2 as Real (Brief="Yield - hydrogen consumption", Default = 0.06);  
 pH\_UL\_h2 as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for hydrogen consumption", Default=6);  
 pH\_LL\_h2 as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for hydrogen consumption", Default=5);

#### #gas transfer (1)#

kla as Real (Brief="Mass transfer coefficient", Default = 0.000001, final Unit = '1/d');

#### #Equilibrium coefficients - VFAs (4)#

Ka\_ac as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HAc", Default = 1.7378e-5, final Unit = 'kmol/m^3');  
 Ka\_pro as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HPr", Default = 1.31826e-5, final Unit = 'kmol/m^3');  
 Ka\_bu as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - Hbu", Default = 1.44697e-7, final Unit = 'kmol/m^3');  
 Ka\_va as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HVa", Default = 1.51999e-7, final Unit = 'kmol/m^3');

SET

Vl = V-Vg;

#### #STOICHIOMETRIC MATRIX COEFFICIENTS#

#first index is the process i=1-19, second index is the component j=1-24#

##### # 1 - disintegration#

nu(1,13) = -1; nu(1,12) = f\_sl\_xc; nu(1,14) = f\_ch\_xc; nu(1,15) = f\_pr\_xc;  
 nu(1,16) = f\_li\_xc; nu(1,24) = f\_xl\_xc;  
 nu(1,10) = -(nu(1,13)\*C\_C + nu(1,12)\*C\_SI + nu(1,14)\*C\_ch + nu(1,15)\*C\_pr + nu(1,16)\*C\_li + nu(1,24)\*C\_XI)\*kg/kmol';

##### # 2,3,4 - hydrolysis#

nu(2,14) = -1; nu(2,1) = 1;  
 nu(2,10) = -(nu(2,14)\*C\_ch + nu(2,1)\*C\_su)\*kg/kmol';

nu(3,15) = -1; nu(3,2) = 1;  
 nu(3,10) = -(nu(3,15)\*C\_pr + nu(3,2)\*C\_aa)\*kg/kmol';

nu(4,16) = -1; nu(4,3) = f\_fa\_li; nu(4,1) = 1-f\_fa\_li;  
 nu(4,10) = -(nu(4,16)\*C\_li + nu(4,1)\*C\_su + nu(4,3)\*C\_fa)\*kg/kmol';

##### # 5 - acidogenesis from sugars#

nu(5,1) = -1; nu(5,17) = Y\_su; nu(5,11) = -Y\_su\*N\_bac\*kg/kmol';  
 nu(5,5) = (1-Y\_su)\*f\_bu\_su;  
 nu(5,6) = (1-Y\_su)\*f\_pro\_su;  
 nu(5,7) = (1-Y\_su)\*f\_ac\_su;  
 nu(5,8) = (1-Y\_su)\*f\_h2\_su;  
 nu(5,10) = -(nu(5,1)\*C\_su + nu(5,17)\*C\_bac + nu(5,5)\*C\_bu + nu(5,6)\*C\_pro + nu(5,7)\*C\_ac + nu(5,8)\*C\_h2)\*kg/kmol';

## # 6 - acidogenesis from aminoacids#

```

nu(6,2) = -1;    nu(6,18) = Y_aa; nu(6,11)=(N_aa-Y_aa*N_bac)*kg/kmol';
nu(6,4) = (1-Y_aa)*f_va_aa;
nu(6,5) = (1-Y_aa)*f_bu_aa;
nu(6,6) = (1-Y_aa)*f_pro_aa;
nu(6,7) = (1-Y_aa)*f_ac_aa;
nu(6,8) = (1-Y_aa)*f_h2_aa;
nu(6,10) = -(nu(6,2)*C_aa + nu(6,18)*C_bac + nu(6,4)*C_va + nu(6,5)*C_bu + nu(6,6)*C_pro +
nu(6,7)*C_ac + nu(6,8)*C_h2)*kg/kmol';

```

## # 7 - acetogenesis from LCFAs#

```

nu(7,3) = -1;    nu(7,19) = Y_fa; nu(7,11) = -Y_fa*N_bac*kg/kmol';
nu(7,7) = (1-Y_fa)*0.7;
nu(7,8) = (1-Y_fa)*0.3;
nu(7,10) = -(nu(7,3)*C_fa + nu(7,19)*C_bac + nu(7,7)*C_ac + nu(7,8)*C_h2)*kg/kmol';

```

## # 8 - acetogenesis/acidogenesis from valerate#

```

nu(8,4) = -1;    nu(8,20) = Y_c4; nu(8,11) = -Y_c4*N_bac*kg/kmol';
nu(8,6) = (1-Y_c4)*0.54;
nu(8,7) = (1-Y_c4)*0.31;
nu(8,8) = (1-Y_c4)*0.15;
nu(8,10) = -(nu(8,4)*C_va + nu(8,20)*C_bac + nu(8,6)*C_pro + nu(8,7)*C_ac +
nu(8,8)*C_h2)*kg/kmol';

```

## # 9 - acetogenesis from butyrate#

```

nu(9,5) = -1;    nu(9,20) = Y_c4; nu(9,11) = -Y_c4*N_bac*kg/kmol';
nu(9,7) = (1-Y_c4)*0.8;
nu(9,8) = (1-Y_c4)*0.2;
nu(9,10) = -(nu(9,5)*C_bu + nu(9,20)*C_bac + nu(9,7)*C_ac + nu(9,8)*C_h2)*kg/kmol';

```

## # 10 - acetogenesis from propionate#

```

nu(10,6) = -1;  nu(10,21) = Y_pro;    nu(10,11) = -Y_pro*N_bac*kg/kmol';
nu(10,7) = (1-Y_pro)*0.57;
nu(10,8) = (1-Y_pro)*0.43;
nu(10,10) = -(nu(10,6)*C_pro + nu(10,21)*C_bac + nu(10,7)*C_ac + nu(10,8)*C_h2)*kg/kmol';

```

## # 11 - aceticlastic methanogenesis#

```

nu(11,7) = -1;  nu(11,22) = Y_ac;    nu(11,11) = -Y_ac*N_bac*kg/kmol';
nu(11,9) = 1-Y_ac;
nu(11,10) = -(nu(11,7)*C_ac + nu(11,22)*C_bac + nu(11,9)*C_ch4)*kg/kmol';

```

## # 12 - hydrogenotrophic methanogenesis#

```

nu(12,8) = -1;  nu(12,23) = Y_h2;    nu(12,11) = -Y_h2*N_bac*kg/kmol';
nu(12,9) = 1-Y_h2;
nu(12,10) = -(nu(12,7)*C_h2 + nu(12,23)*C_bac + nu(12,9)*C_ch4)*kg/kmol';

```

## # 13-19 - decay#

```

nu(13,13) = 1;    nu(13,17) = -1;
nu(14,13) = 1;    nu(14,18) = -1;
nu(15,13) = 1;    nu(15,19) = -1;
nu(16,13) = 1;    nu(16,20) = -1;
nu(17,13) = 1;    nu(17,21) = -1;
nu(18,13) = 1;    nu(18,22) = -1;
nu(19,13) = 1;    nu(19,23) = -1;

```

## #VARIABLES#

VARIABLES

T as temperature (Brief="Digester temperature");

## #physical inlets/outlets#

in feed as Stream (Brief="Feed stream");  
 out liq\_out as Stream (Brief="Liquid output");  
 out gas\_out as StreamGas (Brief="Gas output");

## #LIQUID PHASE CONCENTRATIONS (36)#

S\_su as conc\_mass (Brief="Monosaccharides concentration");  
 S\_aa as conc\_mass (Brief="Aminoacids concentration");  
 S\_fa as conc\_mass (Brief="Long chain fatty acids concentration");  
 S\_va as conc\_mass (Brief="Valerate concentration");  
 S\_bu as conc\_mass (Brief="Butyrate concentration");  
 S\_pro as conc\_mass (Brief="Propionate concentration");  
 S\_ac as conc\_mass (Brief="Acetate concentration");  
 S\_h2 as conc\_mass (Brief="Hydrogen concentration");  
 S\_ch4 as conc\_mass (Brief="Methane concentration");  
 S\_IC as conc\_mol (Brief="Inorganic carbon concentration");  
 S\_IN as conc\_mol (Brief="Inorganic nitrogen concentration");  
 S\_I as conc\_mass (Brief="Soluble inerts concentration");  
 X\_C as conc\_mass (Brief="Composites concentration");  
 X\_ch as conc\_mass (Brief="Carbohydrates concentration");  
 X\_pr as conc\_mass (Brief="Proteins concentration");  
 X\_li as conc\_mass (Brief="Lipids concentration");  
 X\_su as conc\_mass (Brief="Sugar degraders concentration");  
 X\_aa as conc\_mass (Brief="Aminoacid degraders concentration");  
 X\_fa as conc\_mass (Brief="LCFA degraders concentration");  
 X\_c4 as conc\_mass (Brief="Valerate and butyrate degraders concentration");  
 X\_pro as conc\_mass (Brief="Propionate degraders concentration");  
 X\_ac as conc\_mass (Brief="Acetate degraders concentration");  
 X\_h2 as conc\_mass (Brief="Hydrogen degraders concentration");  
 X\_I as conc\_mass (Brief="Particulate inerts concentration");  
 S\_cat as conc\_mol (Brief="Added cations concentration");  
 S\_an as conc\_mol (Brief="Added anions concentration");

S\_h\_cat as conc\_mol (Brief="Hydrogen ion concentration");  
 S\_oh\_an as conc\_mol (Brief="Hydroxide concentration");  
 S\_va\_an as conc\_mass (Brief="Valerate ion concentration");  
 S\_bu\_an as conc\_mass (Brief="Butyrate ion concentration");  
 S\_pro\_an as conc\_mass (Brief="Propionate ion concentration");  
 S\_ac\_an as conc\_mass (Brief="Acetate ion concentration");  
 S\_hco3\_an as conc\_mol (Brief="HCO3- concentration");  
 S\_nh4\_cat as conc\_mol (Brief="Ammonium ion concentration");  
 S\_co2 as conc\_mol (Brief="Carbon dioxide concentration");  
 S\_nh3 as conc\_mol (Brief="Ammonia concentration");

## #GAS PHASE CONCENTRATIONS AND PARTIAL PRESSURES (7)#

Sg\_h2 as conc\_mass (Brief="Hydrogen on the gas phase");  
 Sg\_ch4 as conc\_mass (Brief="Methane on the gas phase");  
 Sg\_co2 as conc\_mol (Brief="Carbon dioxide on the gas phase");

p\_h2 as pressure (Brief="Hydrogen partial pressure");  
 p\_ch4 as pressure (Brief="Methane partial pressure");  
 p\_co2 as pressure (Brief="Carbon dioxide partial pressure");

p\_h2o as pressure (Brief="Water vapor pressure", Default=0.0313);

## #Equilibrium coefficients (10 - 4 = 6)#

Kh\_h2 as Real (Brief="Henrys law coefficient - H2", Default = 0.00078, final Unit = 'kmol/m^3/bar');  
 Kh\_ch4 as Real (Brief="Henrys law coefficient - CH4", Default = 0.0014, final Unit = 'kmol/m^3/bar');  
 Kh\_co2 as Real (Brief="Henrys law coefficient - CO2", Default = 0.035, final Unit = 'kmol/m^3/bar');

Ka\_co2 as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - CO2", Default = 4.46684e-7, final Unit = 'kmol/m^3');

Ka\_nh4 as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - NH4+", Default = 5.62341e-10, final Unit = 'kmol/m^3');

Kw as Real (Brief="Water auto-ionization coefficient", Default = 1e-14, final Unit = 'kmol^2/m^6');

#### #RATES (46)#

ro(19) as Real (Brief="Biochemical processes rates", final Unit='kg/m^3/d');

ro\_t\_h2 as Real (Brief="H2 transfer rate", final Unit='kg/m^3/d');

ro\_t\_ch4 as Real (Brief="CH4 transfer rate", final Unit='kg/m^3/d');

ro\_t\_co2 as Real (Brief="CO2 transfer rate", final Unit='kmol/m^3/d');

r(24) as Real (Brief="Generation/consumption rates", Default = 0, final Unit='kg/m^3/d');

#### #INHIBITION (9)#

pH as Real (Brief="pH");

I\_ph\_acet\_acid as Real (Brief="pH inhibition factor for acidogenesis/acetogenesis");

I\_ph\_ac as Real (Brief="pH inhibition factor for acetlastic methanogenesis");

I\_ph\_h2 as Real (Brief="pH inhibition factor for hydrogenotrophic methanogenesis");

I\_in as Real (Brief="Total ammonia/inorganic nitrogen inhibition factor");

I\_nh3 as Real (Brief="free ammonia inhibition factor for acetlastic methanogenesis");

I\_h2\_fa as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for LCFA uptake");

I\_h2\_c4 as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for valerate and butyrate uptake");

I\_h2\_pro as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for propionate uptake");

#### #EQUATIONS#

##### EQUATIONS

##### #Equilibrium coefficients correction to temperature#

Kh\_h2 = 0.00078\*'kmol/m^3/bar'\*exp(-0.00566\*(T-298\*'K')/'K');

Kh\_ch4 = 0.0014\*'kmol/m^3/bar'\*exp(-0.01929\*(T-298\*'K')/'K');

Kh\_co2 = 0.035\*'kmol/m^3/bar'\*exp(-0.02629\*(T-298\*'K')/'K');

Ka\_co2 = 4.46684e-7\*'kmol/m^3'\*exp(0.01\*(T-298\*'K')/'K');

Ka\_nh4 = 5.62341e-10\*'kmol/m^3'\*exp(0.07\*(T-298\*'K')/'K');

Kw = 1e-14\*'kmol^2/m^6'\*exp(0.076\*(T-298\*'K')/'K');

##### #Water vapor pressure correction to temperature#

p\_h2o = 0.0313\*'bar'\*exp(5290\*(1/(298\*'K')-1/T)/\*'K');

##### #INHIBITION FACTORS (9)#

pH = -log(S\_h\_cat\*'m^3/kmol');

if pH>pH\_UL\_acet\_acid then

I\_ph\_acet\_acid = 1;

else

I\_ph\_acet\_acid = exp(-3\*((pH - pH\_UL\_acet\_acid)/(pH\_UL\_acet\_acid - pH\_LL\_acet\_acid))^2);

end

if pH>pH\_UL\_ac then

I\_ph\_ac = 1;

else

I\_ph\_ac = exp(-3\*((pH - pH\_UL\_ac)/(pH\_UL\_ac - pH\_LL\_ac))^2);



```

end

if pH>pH_UL_h2 then
    I_ph_h2 = 1;
else
    I_ph_h2 = exp(-3*((pH - pH_UL_h2)/(pH_UL_h2 - pH_LL_h2))^2);
end

I_in = S_IN/(S_IN + Ks_IN_all);
I_nh3 = K_I_nh3/(K_I_nh3 + S_nh3);

I_h2_fa = K_I_H2_fa/(K_I_H2_fa + S_h2);
I_h2_c4 = K_I_H2_c4/(K_I_H2_c4 + S_h2);
I_h2_pro = K_I_H2_pro/(K_I_H2_pro + S_h2);

#BIOCHEMICAL REACTION RATES#
ro(1) = k_dis*X_C;

ro(2) = k_hyd*X_ch;
ro(3) = k_hyd*X_pr;
ro(4) = k_hyd*X_li;

ro(5) = k_m_su*(S_su/(Ks_su+S_su))*X_su*(I_ph_acet_acid*I_in);
ro(6) = k_m_aa*(S_aa/(Ks_aa+S_aa))*X_aa*(I_ph_acet_acid*I_in);

ro(7) = k_m_fa*(S_fa/(Ks_fa+S_fa))*X_fa*(I_ph_acet_acid*I_in*I_h2_fa);
ro(8)=k_m_c4*(S_va/(Ks_c4+S_va))*X_c4*(I_ph_acet_acid*I_in*I_h2_c4)*(1/(1+S_bu/S_va));
ro(9)=k_m_c4*(S_bu/(Ks_c4+S_bu))*X_c4*(I_ph_acet_acid*I_in*I_h2_c4)*(1/(1+S_va/S_bu));
ro(10)=k_m_pro*(S_pro/(Ks_pro+S_pro))*X_pro*(I_ph_acet_acid*I_in*I_h2_pro);

ro(11) = k_m_ac*(S_ac/(Ks_ac+S_ac))*X_ac*(I_ph_ac*I_in*I_nh3);
ro(12) = k_m_h2*(S_h2/(Ks_h2+S_h2))*X_h2*(I_ph_h2*I_in);

ro(13) = k_dec*X_su;
ro(14) = k_dec*X_aa;
ro(15) = k_dec*X_fa;
ro(16) = k_dec*X_c4;
ro(17) = k_dec*X_pro;
ro(18) = k_dec*X_ac;
ro(19) = k_dec*X_h2;

#GAS TRANSFER RATES#
p_h2 = Sg_h2*R*T/(16*'kg/kmol');
p_ch4 = Sg_ch4*R*T/(64*'kg/kmol');
p_co2 = Sg_co2*R*T;

ro_t_h2 = kla*(S_h2 - 16*'kg/kmol'*Kh_h2*p_h2);
ro_t_ch4 = kla*(S_ch4 - 64*'kg/kmol'*Kh_ch4*p_ch4);
ro_t_co2 = kla*(S_co2 - Kh_co2*p_co2);

#COMPONENT GENERATION/CONSUMPTION RATES#
#monomers - sugar, aas and LCFAs#
r(1) = nu(2,1)*ro(2) + nu(4,1)*ro(4) + nu(5,1)*ro(5);
r(2) = nu(3,2)*ro(3) + nu(6,2)*ro(6);
r(3) = nu(4,3)*ro(4) + nu(7,3)*ro(7);

#VFAs#
r(4) = nu(6,4)*ro(6) + nu(8,4)*ro(8);
r(5) = nu(5,5)*ro(5) + nu(6,5)*ro(6) + nu(9,5)*ro(9);
r(6) = nu(5,6)*ro(5) + nu(6,6)*ro(6) + nu(8,6)*ro(8) + nu(10,6)*ro(10);

```

$$r(7) = \text{nu}(5,7)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,7)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,7)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,7)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,7)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,7)*\text{ro}(10) + \text{nu}(11,7)*\text{ro}(11);$$

#### #gases#

$$r(8) = \text{nu}(5,8)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,8)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,8)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,8)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,8)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,8)*\text{ro}(10) + \text{nu}(12,8)*\text{ro}(12) - \text{ro}_t\_h2;$$

$$r(9) = \text{nu}(11,9)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,9)*\text{ro}(12) - \text{ro}_t\_ch4;$$

#### #inorganic carbon#

$$r(10) = \text{nu}(1,10)*\text{ro}(1) + \text{nu}(2,10)*\text{ro}(2) + \text{nu}(3,10)*\text{ro}(3) + \text{nu}(4,10)*\text{ro}(4) + \text{nu}(5,10)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,10)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,10)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,10)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,10)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,10)*\text{ro}(10) + \text{nu}(11,10)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,10)*\text{ro}(12);$$

#### #inorganic nitrogen#

$$r(11) = \text{nu}(5,11)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,11)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,11)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,11)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,11)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,11)*\text{ro}(10) + \text{nu}(11,11)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,11)*\text{ro}(12);$$

#### #soluble inerts#

$$r(12) = \text{nu}(1,12)*\text{ro}(1);$$

#### #composites#

$$r(13) = \text{nu}(1,13)*\text{ro}(1) + \text{nu}(13,13)*\text{ro}(13) + \text{nu}(14,13)*\text{ro}(14) + \text{nu}(15,13)*\text{ro}(15) + \text{nu}(16,13)*\text{ro}(16) + \text{nu}(17,13)*\text{ro}(17) + \text{nu}(18,13)*\text{ro}(18) + \text{nu}(19,13)*\text{ro}(19);$$

#### #polymers - carbohydrates, proteins and lipids#

$$r(14) = \text{nu}(1,14)*\text{ro}(1) + \text{nu}(2,14)*\text{ro}(2);$$

$$r(15) = \text{nu}(1,15)*\text{ro}(1) + \text{nu}(3,15)*\text{ro}(3);$$

$$r(16) = \text{nu}(1,16)*\text{ro}(1) + \text{nu}(4,16)*\text{ro}(4);$$

#### #microorganisms#

$$r(17) = \text{nu}(5,17)*\text{ro}(5) + \text{nu}(13,17)*\text{ro}(13);$$

$$r(18) = \text{nu}(6,18)*\text{ro}(6) + \text{nu}(14,18)*\text{ro}(14);$$

$$r(19) = \text{nu}(7,19)*\text{ro}(7) + \text{nu}(15,19)*\text{ro}(15);$$

$$r(20) = \text{nu}(8,20)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,20)*\text{ro}(9) + \text{nu}(16,20)*\text{ro}(16);$$

$$r(21) = \text{nu}(10,21)*\text{ro}(10) + \text{nu}(17,21)*\text{ro}(17);$$

$$r(22) = \text{nu}(11,22)*\text{ro}(11) + \text{nu}(18,22)*\text{ro}(18);$$

$$r(23) = \text{nu}(12,23)*\text{ro}(12) + \text{nu}(19,23)*\text{ro}(19);$$

#### #soluble inerts#

$$r(24) = \text{nu}(1,24)*\text{ro}(1);$$

#### #GLOBAL MASS BALANCE#

$$\text{liq\_out.Q} = \text{feed.Q} - \text{gas\_out.Q};$$

#### #MASS BALANCES - DIFFERENTIAL EQUATION SET#

$$\begin{aligned} \text{diff}(S\_su) &= (\text{feed.Q*feed.S\_su} - \text{liq\_out.Q*S\_su})/V1 && + r(1); \\ \text{diff}(S\_aa) &= (\text{feed.Q*feed.S\_aa} - \text{liq\_out.Q*S\_aa})/V1 && + r(2); \\ \text{diff}(S\_fa) &= (\text{feed.Q*feed.S\_fa} - \text{liq\_out.Q*S\_fa})/V1 && + r(3); \\ \text{diff}(S\_va) &= (\text{feed.Q*feed.S\_va} - \text{liq\_out.Q*S\_va})/V1 && + r(4); \\ \text{diff}(S\_bu) &= (\text{feed.Q*feed.S\_bu} - \text{liq\_out.Q*S\_bu})/V1 && + r(5); \\ \text{diff}(S\_pro) &= (\text{feed.Q*feed.S\_pro} - \text{liq\_out.Q*S\_pro})/V1 && + r(6); \\ \text{diff}(S\_ac) &= (\text{feed.Q*feed.S\_ac} - \text{liq\_out.Q*S\_ac})/V1 && + r(7); \\ \text{diff}(S\_h2) &= (\text{feed.Q*feed.S\_h2} - \text{liq\_out.Q*S\_h2})/V1 && + r(8); \\ \text{diff}(S\_ch4) &= (\text{feed.Q*feed.S\_ch4} - \text{liq\_out.Q*S\_ch4})/V1 && + r(9); \\ \text{diff}(S\_IC) &= (\text{feed.Q*feed.S\_IC} - \text{liq\_out.Q*S\_IC})/V1 && + r(10)*\text{'kmol/kg'}; \\ \text{diff}(S\_IN) &= (\text{feed.Q*feed.S\_IN} - \text{liq\_out.Q*S\_IN})/V1 && + r(11)*\text{'kmol/kg'}; \\ \text{diff}(S\_I) &= (\text{feed.Q*feed.S\_I} - \text{liq\_out.Q*S\_I})/V1 && + r(12); \\ \text{diff}(X\_C) &= (\text{feed.Q*feed.X\_C} - \text{liq\_out.Q*X\_C})/V1 && + r(13); \\ \text{diff}(X\_ch) &= (\text{feed.Q*feed.X\_ch} - \text{liq\_out.Q*X\_ch})/V1 && + r(14); \\ \text{diff}(X\_pr) &= (\text{feed.Q*feed.X\_pr} - \text{liq\_out.Q*X\_pr})/V1 && + r(15); \end{aligned}$$

```

diff(X_li) = (feed.Q*feed.X_li - liq_out.Q*X_li)/Vl + r(16);
diff(X_su) = (feed.Q*feed.X_su - liq_out.Q*X_su)/Vl + r(17);
diff(X_aa) = (feed.Q*feed.X_aa - liq_out.Q*X_aa)/Vl + r(18);
diff(X_fa) = (feed.Q*feed.X_fa - liq_out.Q*X_fa)/Vl + r(19);
diff(X_c4) = (feed.Q*feed.X_c4 - liq_out.Q*X_c4)/Vl + r(20);
diff(X_pro) = (feed.Q*feed.X_pro - liq_out.Q*X_pro)/Vl + r(21);
diff(X_ac) = (feed.Q*feed.X_ac - liq_out.Q*X_ac)/Vl + r(22);
diff(X_h2) = (feed.Q*feed.X_h2 - liq_out.Q*X_h2)/Vl + r(23);
diff(X_I) = (feed.Q*feed.X_I - liq_out.Q*X_I)/Vl + r(24);

```

#### #GAS PHASE DIFFERENTIAL EQUATIONS#

```

diff(Sg_h2) = ro_t_h2*(Vl/Vg) - Sg_h2*gas_out.Q/Vg;
diff(Sg_ch4) = ro_t_ch4*(Vl/Vg) - Sg_ch4*gas_out.Q/Vg;
diff(Sg_co2) = ro_t_co2*(Vl/Vg) - Sg_co2*gas_out.Q/Vg;

```

```

gas_out.P = p_h2 + p_ch4 + p_co2 + p_h2o;
gas_out.Q = R*T*Vl/(gas_out.P - p_h2o)*(ro_t_h2/(16*'kg/kmol') + ro_t_ch4/(64*'kg/kmol') +
ro_t_co2);

```

#### #CHARGE BALANCE AND EQUILIBRIUM - ALGEBRAIC EQUATION SET#

```

S_cat = feed.S_cat;
S_an = feed.S_an;

```

```

S_cat + S_nh4_cat + S_h_cat = S_hco3_an + S_ac_an/(64*'kg/kmol') + S_pro_an/(112*'kg/kmol') +
S_bu_an/(160*'kg/kmol') + S_va_an/(208*'kg/kmol') + S_oh_an + S_an;

```

```

S_oh_an = Kw/S_h_cat;

```

```

S_va_an = Ka_va*S_va/(Ka_va + S_h_cat);
S_bu_an = Ka_bu*S_bu/(Ka_bu + S_h_cat);
S_pro_an = Ka_pro*S_pro/(Ka_pro + S_h_cat);
S_ac_an = Ka_ac*S_ac/(Ka_ac + S_h_cat);

```

```

S_hco3_an = Ka_co2*S_IC/(Ka_co2 + S_h_cat);
S_nh4_cat = S_h_cat*S_IN/(Ka_nh4 + S_h_cat);

```

```

S_IC = S_co2 + S_hco3_an;
S_IN = S_nh3 + S_nh4_cat;

```

#### #PERFECT MIXING - CONCENTRATIONS OUT = CONCENTRATIONS IN THE REACTOR#

```

liq_out.S_su = S_su;
liq_out.S_aa = S_aa;
liq_out.S_fa = S_fa;
liq_out.S_va = S_va;
liq_out.S_bu = S_bu;
liq_out.S_pro = S_pro;
liq_out.S_ac = S_ac;
liq_out.S_h2 = S_h2;
liq_out.S_ch4 = S_ch4;
liq_out.S_IC = S_IC;
liq_out.S_IN = S_IN;
liq_out.S_I = S_I;
liq_out.X_C = X_C;
liq_out.X_ch = X_ch;
liq_out.X_pr = X_pr;
liq_out.X_li = X_li;
liq_out.X_su = X_su;
liq_out.X_aa = X_aa;
liq_out.X_fa = X_fa;
liq_out.X_c4 = X_c4;

```

```

liq_out.X_pro =      X_pro;
liq_out.X_ac  =      X_ac;
liq_out.X_h2  =      X_h2;
liq_out.X_I   =      X_I;
liq_out.S_cat =      S_cat;
liq_out.S_an  =      S_an;

```

```

gas_out.Sg_h2 = Sg_h2;
gas_out.Sg_ch4 = Sg_ch4;
gas_out.Sg_co2 = Sg_co2;

```

```

gas_out.p_h2 = p_h2;
gas_out.p_ch4 = p_ch4;
gas_out.p_co2 = p_co2;
gas_out.p_h2o = p_h2o;

```

end

Model feedstream

```

ATTRIBUTES
Pallette = true;
Icon      = "icon/feedstream";
Brief     = "Feedstream inlet";

```

```

VARIABLES
out feed as Stream (Brief = "Feed");

```

end

Model liq\_output\_stream

```

ATTRIBUTES
Pallette = true;
Icon      = "icon/liq_output_stream";
Brief     = "Liquid stream outlet";

```

```

VARIABLES
in liq_out as Stream (Brief = "Liquid output");

```

end

Model gas\_output\_stream

```

ATTRIBUTES
Pallette = true;
Icon      = "icon/gas_output_stream";
Brief     = "Gas stream outlet";

```

```

VARIABLES
in gas_out as StreamGas (Brief = "Gas output");

```

end

- **Código do arquivo “flowsheet\_adm1\_cstr.mso”:**

```
using "modelo_adm1_cstr";
```

```
FlowSheet MyFlowSheet
```

## DEVICES

CSTR1 as cstr\_adm1;  
 substrate as feedstream;  
 digestate as liq\_output\_stream;  
 biogas as gas\_output\_stream;

## CONNECTIONS

substrate.feed to CSTR1.feed;  
 CSTR1.liq\_out to digestate.liq\_out;  
 CSTR1.gas\_out to biogas.gas\_out;

## SET

CSTR1.V = 4000\*'m^3';  
 CSTR1.Vg = 525\*'m^3';

## SPECIFY

substrate.feed.S\_su = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_aa = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_fa = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_va = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_bu = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_pro = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_ac = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_h2 = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_ch4 = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_IC = 0\*'kmol/m^3';  
 substrate.feed.S\_IN = 0\*'kmol/m^3';  
 substrate.feed.S\_I = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_C = 50\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_ch = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_pr = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_li = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_su = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_aa = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_fa = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_c4 = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_pro = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_ac = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_h2 = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.X\_I = 0\*'kg/m^3';  
 substrate.feed.S\_cat = 0\*'kmol/m^3';  
 substrate.feed.S\_an = 0\*'kmol/m^3';

substrate.feed.Q = 10000\*'m^3/d';  
 CSTR1.T = 308\*'K';

## INITIAL

CSTR1.S\_su = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_aa = 0.5\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_fa = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_va = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_bu = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_pro = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_ac = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_h2 = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_ch4 = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.S\_IC = 0.1\*'kmol/m^3';  
 CSTR1.S\_IN = 0.5\*'kmol/m^3';  
 CSTR1.S\_I = 0.1\*'kg/m^3';  
 CSTR1.X\_C = 0.5\*'kg/m^3';

```

CSTR1.X_ch = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_pr = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_li = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_su = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_aa = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_fa = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_c4 = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_pro = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_ac = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_h2 = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.X_I = 0.1*kg/m^3;
CSTR1.Sg_h2 = 0.01*kg/m^3;
CSTR1.Sg_ch4 = 0.01*kg/m^3;
CSTR1.Sg_co2 = 0.001*kmol/m^3;

```

#### OPTIONS

```

TimeStep=0.1;
TimeEnd=365;
TimeUnit='d';

```

end

- **Código do arquivo “modelo\_nordlander\_cstr.mso”:**

```

using "types4";
using "Streams";

```

Model cstr\_adm1\_nord

#### ATTRIBUTES

```

Pallette = true;
Icon      = "icon/CSTR";
Brief     = "Model of a CSTR with ADM1 modified kinetics and two substrates";

```

#### PARAMETERS

```

R as Real      (Brief="Gas constant", Default = 0.083145, final Unit='bar*m^3/kmol/K');

```

#### #DIGESTER PARAMETERS (3)#

```

V as volume      (Brief="Total volume of the digester", Default=4000);
Vg as volume     (Brief="Headspace volume", Default=525);
Vl as volume     (Brief="Volume of liquid in the digester");

```

#### #CARBON CONTENT OF THE COMPONENTS (18)#

```

C_su as molweight_inv (Brief="Carbon content of sugars", Default = 0.0313);
C_aa as molweight_inv (Brief="Carbon content of aminoacids", Default = 0);
C_fa as molweight_inv (Brief="Carbon content of LCFAs", Default = 0.0217);
C_va as molweight_inv (Brief="Carbon content of valerate", Default = 0.024);
C_bu as molweight_inv (Brief="Carbon content of butyrate", Default = 0.025);
C_pro as molweight_inv (Brief="Carbon content of propionate", Default = 0.0268);
C_ac as molweight_inv (Brief="Carbon content of acetate", Default = 0.0313);
C_h2 as molweight_inv (Brief="Carbon content of hydrogen", Default = 0);
C_ch4 as molweight_inv (Brief="Carbon content of methane", Default = 0.0156);
C_IC as molweight_inv (Brief="Carbon content of inorganic carbon", Default = 1);
C_IN as molweight_inv (Brief="Carbon content of inorganic nitrogen", Default = 0);
C_SI as molweight_inv (Brief="Carbon content of soluble inerts", Default = 0);
C_C as molweight_inv (Brief="Carbon content of composites", Default = 0);
C_ch as molweight_inv (Brief="Carbon content of carbohydrates", Default = 0.0313);
C_pr as molweight_inv (Brief="Carbon content of proteins", Default = 0);
C_li as molweight_inv (Brief="Carbon content of lipids", Default = 0.022);
C_bac as molweight_inv (Brief="Carbon content of microorganisms", Default = 0.0313);

```

C\_XI as molweight\_inv (Brief="Carbon content of particulate inerts", Default = 0);

#### #NITROGEN CONTENT OF THE COMPONENTS (18)#

N\_su as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of sugars", Default = 0);  
 N\_aa as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of aminoacids", Default = 0.007);  
 N\_fa as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of LCFAs", Default = 0);  
 N\_va as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of valerate", Default = 0);  
 N\_bu as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of butyrate", Default = 0);  
 N\_pro as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of propionate", Default = 0);  
 N\_ac as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of acetate", Default = 0);  
 N\_h2 as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of hydrogen", Default = 0);  
 N\_ch4 as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of methane", Default = 0);  
 N\_IC as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of inorganic carbon", Default = 0);  
 N\_IN as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of inorganic nitrogen", Default = 1);  
 N\_SI as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of soluble inerts", Default = 0.002);  
 N\_C as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of composites", Default = 0.00625);  
 N\_ch as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of carbohydrates", Default = 0);  
 N\_pr as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of proteins", Default = 0.007);  
 N\_li as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of lipids", Default = 0);  
 N\_bac as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of microorganisms", Default = 0.00625);  
 N\_XI as molweight\_inv (Brief="Nitrogen content of particulate inerts", Default = 0.0186);

#### #STOICHIOMETRIC PARAMETERS (15)#

f\_sl\_xc as Real (Brief="Soluble inerts from composites", Default=0.1);  
 f\_xl\_xc as Real (Brief="Particulate inerts from composites", Default=0.25);  
 f\_ch\_xc as Real (Brief="Carbohydrates from composites", Default=0.2);  
 f\_pr\_xc as Real (Brief="Proteins from composites", Default=0.2);  
 f\_li\_xc as Real (Brief="Lipids from composites", Default=0.25);  
  
 f\_fa\_li as Real (Brief="Fatty acids from lipids", Default=0.95);  
  
 f\_bu\_su as Real (Brief="Butyrate from sugars", Default=0.13);  
 f\_pro\_su as Real (Brief="Propionate from sugars", Default=0.27);  
 f\_ac\_su as Real (Brief="Acetate from sugars", Default=0.41);  
 f\_h2\_su as Real (Brief="Hydrogen from sugars", Default=0.19);  
  
 f\_va\_aa as Real (Brief="Valerate from aminoacids", Default=0.23);  
 f\_bu\_aa as Real (Brief="Butyrate from aminoacids", Default=0.26);  
 f\_pro\_aa as Real (Brief="Propionate from aminoacids", Default=0.05);  
 f\_ac\_aa as Real (Brief="Acetate from aminoacids", Default=0.4);  
 f\_h2\_aa as Real (Brief="Hydrogen from amionacids", Default=0.06);

#### #STOICHIOMETRIC MATRIX (19x24)#

nu(19,24) as Real (Brief="Stoichiometric matrix", Default=0);

#### #KINETIC PARAMETERS (37)#

k\_dis as Real (Brief="Disintegration coefficient", Default = 0.5, final Unit = '1/d');  
 k\_hyd\_C as Real (Brief="Hydrolysis coefficient (composites)", Default = 10, final Unit = '1/d');  
 k\_dec as Real (Brief="Decay coefficient", Default = 0.02, final Unit = '1/d');  
  
 k\_hyd\_1 as Real (Brief="Hydrolysis coefficient (substrate 1)", Default = 3, final Unit = '1/d');  
 k\_hyd\_2 as Real (Brief="Hydrolysis coefficient (substrate 2)", Default = 3, final Unit = '1/d');

Ks\_IN\_all as conc\_mol (Brief="Total ammonia/inorganic nitrogen inhibition coefficient", Default=0.0001);

pH\_UL\_acet\_acid as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for acetogenesis/acidogenesis", Default=5.5);

pH\_LL\_acet\_acid as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for acetogenesis/acidogenesis", Default=4);

```

k_m_su as Real(Brief="Maximum uptake - sugar consumption", Default = 30, final Unit = '1/d');
Ks_su as conc_mass (Brief="Half saturation - sugar consumption", Default = 0.5);
Y_su as Real (Brief="Yield - sugar consumption", Default = 0.1);

k_m_aa as Real (Brief="Maximum uptake - aminoacid consumption", Default = 50, final Unit = '1/d');
Ks_aa as conc_mass (Brief="Half saturation - aminoacid consumption", Default = 0.3);
Y_aa as Real (Brief="Yield - aminoacid consumption", Default = 0.08);

k_m_fa as Real (Brief="Maximum uptake - LCFA consumption", Default = 6, final Unit = '1/d');
Ks_fa as conc_mass (Brief="Half saturation - LCFA consumption", Default = 0.4);
Y_fa as Real (Brief="Yield - LCFA consumption", Default = 0.06);
K_I_H2_fa as conc_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for LCFA", Default=0.000005);

k_m_c4 as Real (Brief="Maximum uptake - Valerate/butyrate consumption", Default =20, final Unit =
'1/d');
Ks_c4 as conc_mass (Brief="Half saturation - Valerate/butyrate consumption", Default = 0.2);
Y_c4 as Real (Brief="Yield - Valerate/butyrate consumption", Default = 0.06);
K_I_H2_c4 as conc_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for valerate/butyrate",
Default=0.00001);

k_m_pro as Real (Brief="Maximum uptake - propionate consumption", Default = 13, final Unit = '1/d');
Ks_pro as conc_mass (Brief="Half saturation - propionate consumption", Default = 0.1);
Y_pro as Real (Brief="Yield - propionate consumption", Default = 0.04);
K_I_H2_pro as conc_mass (Brief="Hydrogen inhibition coefficient for propionate",
Default=0.0000035);

k_m_ac as Real (Brief="Maximum uptake - acetate consumption", Default = 8, final Unit = '1/d');
Ks_ac as conc_mass (Brief="Half saturation - acetate consumption", Default = 0.21);
Y_ac as Real (Brief="Yield - acetate consumption", Default = 0.05);
pH_UL_ac as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for acetate consumption", Default=7);
pH_LL_ac as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for acetate consumption", Default=6);
K_I_nh3 as conc_mol (Brief="Free ammonia inhibition coefficient for acetate", Default=0.018);

k_m_h2 as Real (Brief="Maximum uptake - hydrogen consumption", Default = 21, final Unit = '1/d');
Ks_h2 as conc_mass (Brief="Half saturation - hydrogen consumption", Default = 0.0000098);
Y_h2 as Real (Brief="Yield - hydrogen consumption", Default = 0.06);
pH_UL_h2 as Real (Brief="Upper limit pH inhibition for hydrogen consumption", Default=6);
pH_LL_h2 as Real (Brief="Lower limit pH inhibition for hydrogen consumption", Default=5);

#gas transfer (1)#
kla as Real (Brief="Mass transfer coefficient", Default = 0.000001, final Unit = '1/d');

#Equilibrium coefficients - VFAs (4)#
Ka_ac as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HAc", Default = 1.7378e-5, final Unit =
'kmol/m^3');
Ka_pro as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HPr", Default = 1.31826e-5, final Unit =
'kmol/m^3');
Ka_bu as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - Hbu", Default = 1.44697e-7, final Unit =
'kmol/m^3');
Ka_va as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - HVa", Default = 1.51999e-7, final Unit =
'kmol/m^3');

SET

Vl = V-Vg;

#STOICHIOMETRIC MATRIX COEFFICIENTS#
#first index is the process i=1-19, second index is the component j=1-24#

```



```

# 1 - disintegration#
nu(1,13) = -1;   nu(1,12) = f_sI_xc;   nu(1,14) = f_ch_xc;   nu(1,15) = f_pr_xc;
nu(1,16) = f_li_xc;   nu(1,24) = f_xI_xc;
nu(1,10) = -(nu(1,13)*C_C + nu(1,12)*C_SI + nu(1,14)*C_ch + nu(1,15)*C_pr + nu(1,16)*C_li +
nu(1,24)*C_XI)*'kg/kmol';

# 2,3,4 - hydrolysis#
nu(2,14) = -1;   nu(2,1) = 1;
nu(2,10) = -(nu(2,14)*C_ch + nu(2,1)*C_su)*'kg/kmol';

nu(3,15) = -1;   nu(3,2) = 1;
nu(3,10) = -(nu(3,15)*C_pr + nu(3,2)*C_aa)*'kg/kmol';

nu(4,16) = -1;   nu(4,3) = f_fa_li; nu(4,1) = 1-f_fa_li;
nu(4,10) = -(nu(4,16)*C_li + nu(4,1)*C_su + nu(4,3)*C_fa)*'kg/kmol';

# 5 - acidogenesis from sugars#
nu(5,1) = -1;   nu(5,17) = Y_su; nu(5,11) = -Y_su*N_bac*'kg/kmol';
nu(5,5) = (1-Y_su)*f_bu_su;
nu(5,6) = (1-Y_su)*f_pro_su;
nu(5,7) = (1-Y_su)*f_ac_su;
nu(5,8) = (1-Y_su)*f_h2_su;
nu(5,10) = -(nu(5,1)*C_su + nu(5,17)*C_bac + nu(5,5)*C_bu + nu(5,6)*C_pro + nu(5,7)*C_ac +
nu(5,8)*C_h2)*'kg/kmol';

# 6 - acidogenesis from aminoacids#
nu(6,2) = -1;   nu(6,18) = Y_aa; nu(6,11) = (N_aa-Y_aa*N_bac)*'kg/kmol';
nu(6,4) = (1-Y_aa)*f_va_aa;
nu(6,5) = (1-Y_aa)*f_bu_aa;
nu(6,6) = (1-Y_aa)*f_pro_aa;
nu(6,7) = (1-Y_aa)*f_ac_aa;
nu(6,8) = (1-Y_aa)*f_h2_aa;
nu(6,10) = -(nu(6,2)*C_aa + nu(6,18)*C_bac + nu(6,4)*C_va + nu(6,5)*C_bu + nu(6,6)*C_pro +
nu(6,7)*C_ac + nu(6,8)*C_h2)*'kg/kmol';

# 7 - acetogenesis from LCFAs#
nu(7,3) = -1;   nu(7,19) = Y_fa; nu(7,11) = -Y_fa*N_bac*'kg/kmol';
nu(7,7) = (1-Y_fa)*0.7;
nu(7,8) = (1-Y_fa)*0.3;
nu(7,10) = -(nu(7,3)*C_fa + nu(7,19)*C_bac + nu(7,7)*C_ac + nu(7,8)*C_h2)*'kg/kmol';

# 8 - acetogenesis/acidogenesis from valerate#
nu(8,4) = -1;   nu(8,20) = Y_c4; nu(8,11) = -Y_c4*N_bac*'kg/kmol';
nu(8,6) = (1-Y_c4)*0.54;
nu(8,7) = (1-Y_c4)*0.31;
nu(8,8) = (1-Y_c4)*0.15;
nu(8,10) = -(nu(8,4)*C_va + nu(8,20)*C_bac + nu(8,6)*C_pro + nu(8,7)*C_ac +
nu(8,8)*C_h2)*'kg/kmol';

# 9 - acetogenesis from butyrate#
nu(9,5) = -1;   nu(9,20) = Y_c4; nu(9,11) = -Y_c4*N_bac*'kg/kmol';
nu(9,7) = (1-Y_c4)*0.8;
nu(9,8) = (1-Y_c4)*0.2;
nu(9,10) = -(nu(9,5)*C_bu + nu(9,20)*C_bac + nu(9,7)*C_ac + nu(9,8)*C_h2)*'kg/kmol';

# 10 - acetogenesis from propionate#
nu(10,6) = -1;   nu(10,21) = Y_pro;   nu(10,11) = -Y_pro*N_bac*'kg/kmol';
nu(10,7) = (1-Y_pro)*0.57;
nu(10,8) = (1-Y_pro)*0.43;
nu(10,10) = -(nu(10,6)*C_pro + nu(10,21)*C_bac + nu(10,7)*C_ac + nu(10,8)*C_h2)*'kg/kmol';

```

## # 11 - acetoclastic methanogenesis#

$\text{nu}(11,7) = -1;$      $\text{nu}(11,22) = Y_{\text{ac}};$      $\text{nu}(11,11) = -Y_{\text{ac}} \cdot N_{\text{bac}} \cdot \text{kg/kmol};$   
 $\text{nu}(11,9) = 1 - Y_{\text{ac}};$   
 $\text{nu}(11,10) = -(\text{nu}(11,7) \cdot C_{\text{ac}} + \text{nu}(11,22) \cdot C_{\text{bac}} + \text{nu}(11,9) \cdot C_{\text{ch4}}) \cdot \text{kg/kmol};$

## # 12 - hydrogenotrophic methanogenesis#

$\text{nu}(12,8) = -1;$      $\text{nu}(12,23) = Y_{\text{h2}};$      $\text{nu}(12,11) = -Y_{\text{h2}} \cdot N_{\text{bac}} \cdot \text{kg/kmol};$   
 $\text{nu}(12,9) = 1 - Y_{\text{h2}};$   
 $\text{nu}(12,10) = -(\text{nu}(12,7) \cdot C_{\text{h2}} + \text{nu}(12,23) \cdot C_{\text{bac}} + \text{nu}(12,9) \cdot C_{\text{ch4}}) \cdot \text{kg/kmol};$

## # 13-19 - decay#

$\text{nu}(13,13) = 1;$      $\text{nu}(13,17) = -1;$   
 $\text{nu}(14,13) = 1;$      $\text{nu}(14,18) = -1;$   
 $\text{nu}(15,13) = 1;$      $\text{nu}(15,19) = -1;$   
 $\text{nu}(16,13) = 1;$      $\text{nu}(16,20) = -1;$   
 $\text{nu}(17,13) = 1;$      $\text{nu}(17,21) = -1;$   
 $\text{nu}(18,13) = 1;$      $\text{nu}(18,22) = -1;$   
 $\text{nu}(19,13) = 1;$      $\text{nu}(19,23) = -1;$

## #VARIABLES#

## VARIABLES

T as temperature    (Brief="Digester temperature");

## #physical inlets/outlets#

in feed1 as Stream    (Brief="Feed stream - substrate 1");  
in feed2 as Stream    (Brief="Feed stream - substrate 2");  
out liq\_out as Stream    (Brief="Liquid output");  
out gas\_out as StreamGas (Brief="Gas output");

## #LIQUID PHASE CONCENTRATIONS (42)#

S\_su as conc\_mass    (Brief="Monosaccharides concentration");  
S\_aa as conc\_mass    (Brief="Aminoacids concentration");  
S\_fa as conc\_mass    (Brief="Long chain fatty acids concentration");  
S\_va as conc\_mass    (Brief="Valerate concentration");  
S\_bu as conc\_mass    (Brief="Butyrate concentration");  
S\_pro as conc\_mass    (Brief="Propionate concentration");  
S\_ac as conc\_mass    (Brief="Acetate concentration");  
S\_h2 as conc\_mass    (Brief="Hydrogen concentration");  
S\_ch4 as conc\_mass    (Brief="Methane concentration");  
S\_IC as conc\_mol    (Brief="Inorganic carbon concentration");  
S\_IN as conc\_mol    (Brief="Inorganic nitrogen concentration");  
S\_I as conc\_mass    (Brief="Soluble inerts concentration");  
X\_C as conc\_mass    (Brief="Composites concentration");  
X\_ch\_T as conc\_mass    (Brief="Total carbohydrates concentration");  
X\_pr\_T as conc\_mass    (Brief="Total proteins concentration");  
X\_li\_T as conc\_mass    (Brief="Total lipids concentration");  
X\_su as conc\_mass    (Brief="Sugar degraders concentration");  
X\_aa as conc\_mass    (Brief="Aminoacid degraders concentration");  
X\_fa as conc\_mass    (Brief="LCFA degraders concentration");  
X\_c4 as conc\_mass    (Brief="Valerate and butyrate degraders concentration");  
X\_pro as conc\_mass    (Brief="Propionate degraders concentration");  
X\_ac as conc\_mass    (Brief="Acetate degraders concentration");  
X\_h2 as conc\_mass    (Brief="Hydrogen degraders concentration");  
X\_I as conc\_mass    (Brief="Particulate inerts concentration");  
S\_cat as conc\_mol    (Brief="Added cations concentration");  
S\_an as conc\_mol    (Brief="Added anions concentration");  
S\_h\_cat as conc\_mol    (Brief="Hydrogen ion concentration");  
S\_oh\_an as conc\_mol    (Brief="Hydroxide concentration");  
S\_va\_an as conc\_mass    (Brief="Valerate ion concentration");

```

S_bu_an as conc_mass (Brief="Butyrate ion concentration");
S_pro_an as conc_mass (Brief="Propionate ion concentration");
S_ac_an as conc_mass (Brief="Acetate ion concentration");
S_hco3_an as conc_mol (Brief="HCO3- concentration");
S_nh4_cat as conc_mol (Brief="Ammonium ion concentration");
S_co2 as conc_mol (Brief="Carbon dioxide concentration");
S_nh3 as conc_mol (Brief="Ammonia concentration");

X_ch_1 as conc_mass (Brief="Carbohydrates from substrate 1 concentration");
X_pr_1 as conc_mass (Brief="Proteins from substrate 1 concentration");
X_li_1 as conc_mass (Brief="Lipids from substrate 1 concentration");

X_ch_2 as conc_mass (Brief="Carbohydrates from substrate 2 concentration");
X_pr_2 as conc_mass (Brief="Proteins from substrate 2 concentration");
X_li_2 as conc_mass (Brief="Lipids from substrate 2 concentration");

X_ch_C as conc_mass (Brief="Carbohydrates from composites concentration");
X_pr_C as conc_mass (Brief="Proteins from composites concentration");
X_li_C as conc_mass (Brief="Lipids from composites concentration");

#GAS PHASE CONCENTRATIONS AND PARTIAL PRESSURES (7)#
Sg_h2 as conc_mass (Brief="Hydrogen on the gas phase");
Sg_ch4 as conc_mass (Brief="Methane on the gas phase");
Sg_co2 as conc_mol (Brief="Carbon dioxide on the gas phase");

p_h2 as pressure (Brief="Hydrogen partial pressure");
p_ch4 as pressure (Brief="Methane partial pressure");
p_co2 as pressure (Brief="Carbon dioxide partial pressure");

p_h2o as pressure (Brief="Water vapor pressure", Default=0.0313);

#Equilibrium coefficients (10 - 4 = 6)#
Kh_h2 as Real (Brief="Henry's law coefficient - H2", Default = 0.00078, final Unit = 'kmol/m^3/bar');
Kh_ch4 as Real (Brief="Henry's law coefficient - CH4", Default = 0.0014, final Unit = 'kmol/m^3/bar');
Kh_co2 as Real (Brief="Henry's law coefficient - CO2", Default = 0.035, final Unit = 'kmol/m^3/bar');

Ka_co2 as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - CO2", Default = 4.46684e-7, final Unit =
'kmol/m^3');
Ka_nh4 as Real (Brief="Acid-base equilibrium coefficient - NH4+", Default = 5.62341e-10, final Unit
= 'kmol/m^3');
Kw as Real (Brief="Water auto-ionization coefficient", Default = 1e-14, final Unit =
'kmol^2/m^6');

#RATES (52)#
ro(19) as Real (Brief="Biochemical processes rates", final Unit='kg/m^3/d');

ro_t_h2 as Real (Brief="H2 transfer rate", final Unit='kg/m^3/d');
ro_t_ch4 as Real (Brief="CH4 transfer rate", final Unit='kg/m^3/d');
ro_t_co2 as Real (Brief="CO2 transfer rate", final Unit='kmol/m^3/d');

r(24) as Real (Brief="Generation/consumption rates", Default = 0, final Unit='kg/m^3/d');

ro_hyd_ch_1 as Real (Brief="Carbohydrates from substrate 1 hydrolysis rate", final
Unit='kg/m^3/d');
ro_hyd_pr_1 as Real (Brief="Proteins from substrate 1 hydrolysis rate", final Unit='kg/m^3/d');
ro_hyd_li_1 as Real (Brief="Lipids from substrate 1 hydrolysis rate", final Unit='kg/m^3/d');

ro_hyd_ch_2 as Real (Brief="Carbohydrates from substrate 2 hydrolysis rate", final
Unit='kg/m^3/d');
ro_hyd_pr_2 as Real (Brief="Proteins from substrate 2 hydrolysis rate", final Unit='kg/m^3/d');

```

ro\_hyd\_li\_2 as Real (Brief="Lipids from substrate 2 hydrolysis rate", final Unit='kg/m^3/d');

### #INHIBITION (9)#

pH as Real (Brief="pH");

I\_ph\_acet\_acid as Real (Brief="pH inhibition factor for acidogenesis/acetogenesis");

I\_ph\_ac as Real (Brief="pH inhibition factor for acetilastic methanogenesis");

I\_ph\_h2 as Real (Brief="pH inhibition factor for hydrogenotrophic methanogenesis");

I\_in as Real (Brief="Total ammonia/inorganic nitrogen inhibition factor");

I\_nh3 as Real (Brief="free ammonia inhibition factor for acetilastic methanogenesis");

I\_h2\_fa as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for LCFA uptake");

I\_h2\_c4 as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for valerate and butyrate uptake");

I\_h2\_pro as Real (Brief="Hydrogen inhibition factor for propionate uptake");

### #EQUATIONS#

#### EQUATIONS

#### #Equilibrium coefficients correction to temperature#

Kh\_h2 = 0.00078\*kmol/m^3/bar\*exp(-0.00566\*(T-298\*'K')/'K');

Kh\_ch4 = 0.0014\*kmol/m^3/bar\*exp(-0.01929\*(T-298\*'K')/'K');

Kh\_co2 = 0.035\*kmol/m^3/bar\*exp(-0.02629\*(T-298\*'K')/'K');

Ka\_co2 = 4.46684e-7\*kmol/m^3\*exp(0.01\*(T-298\*'K')/'K');

Ka\_nh4 = 5.62341e-10\*kmol/m^3\*exp(0.07\*(T-298\*'K')/'K');

Kw = 1e-14\*kmol^2/m^6\*exp(0.076\*(T-298\*'K')/'K');

#### #Water vapor pressure correction to temperature#

p\_h2o = 0.0313\*bar\*exp(5290\*(1/(298\*'K')-1/T)\*'K');

#### #INHIBITION FACTORS (9)#

pH = -log(S\_h\_cat\*'m^3/kmol');

if pH>pH\_UL\_acet\_acid then

I\_ph\_acet\_acid = 1;

else

I\_ph\_acet\_acid = exp(-3\*((pH - pH\_UL\_acet\_acid)/(pH\_UL\_acet\_acid - pH\_LL\_acet\_acid))^2);

end

if pH>pH\_UL\_ac then

I\_ph\_ac = 1;

else

I\_ph\_ac = exp(-3\*((pH - pH\_UL\_ac)/(pH\_UL\_ac - pH\_LL\_ac))^2);

end

if pH>pH\_UL\_h2 then

I\_ph\_h2 = 1;

else

I\_ph\_h2 = exp(-3\*((pH - pH\_UL\_h2)/(pH\_UL\_h2 - pH\_LL\_h2))^2);

end

I\_in = S\_IN/(S\_IN + Ks\_IN\_all);

I\_nh3 = K\_I\_nh3/(K\_I\_nh3 + S\_nh3);

I\_h2\_fa = K\_I\_H2\_fa/(K\_I\_H2\_fa + S\_h2);

I\_h2\_c4 = K\_I\_H2\_c4/(K\_I\_H2\_c4 + S\_h2);

I\_h2\_pro = K\_I\_H2\_pro/(K\_I\_H2\_pro + S\_h2);

**#BIOCHEMICAL REACTION RATES#**

$$ro(1) = k\_dis * X\_C;$$

$$ro(2) = k\_hyd\_C * X\_ch\_C;$$

$$ro(3) = k\_hyd\_C * X\_pr\_C;$$

$$ro(4) = k\_hyd\_C * X\_li\_C;$$

$$ro(5) = k\_m\_su * (S\_su / (Ks\_su + S\_su)) * X\_su * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in);$$

$$ro(6) = k\_m\_aa * (S\_aa / (Ks\_aa + S\_aa)) * X\_aa * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in);$$

$$ro(7) = k\_m\_fa * (S\_fa / (Ks\_fa + S\_fa)) * X\_fa * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in * I\_h2\_fa);$$

$$ro(8) = k\_m\_c4 * (S\_va / (Ks\_c4 + S\_va)) * X\_c4 * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in * I\_h2\_c4) * (1 / (1 + S\_bu / S\_va));$$

$$ro(9) = k\_m\_c4 * (S\_bu / (Ks\_c4 + S\_bu)) * X\_c4 * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in * I\_h2\_c4) * (1 / (1 + S\_va / S\_bu));$$

$$ro(10) = k\_m\_pro * (S\_pro / (Ks\_pro + S\_pro)) * X\_pro * (I\_ph\_acet\_acid * I\_in * I\_h2\_pro);$$

$$ro(11) = k\_m\_ac * (S\_ac / (Ks\_ac + S\_ac)) * X\_ac * (I\_ph\_ac * I\_in * I\_nh3);$$

$$ro(12) = k\_m\_h2 * (S\_h2 / (Ks\_h2 + S\_h2)) * X\_h2 * (I\_ph\_h2 * I\_in);$$

$$ro(13) = k\_dec * X\_su;$$

$$ro(14) = k\_dec * X\_aa;$$

$$ro(15) = k\_dec * X\_fa;$$

$$ro(16) = k\_dec * X\_c4;$$

$$ro(17) = k\_dec * X\_pro;$$

$$ro(18) = k\_dec * X\_ac;$$

$$ro(19) = k\_dec * X\_h2;$$

**#SEPARATE SUBSTRATES RATES#**

$$ro\_hyd\_ch\_1 = k\_hyd\_1 * X\_ch\_1;$$

$$ro\_hyd\_pr\_1 = k\_hyd\_1 * X\_pr\_1;$$

$$ro\_hyd\_li\_1 = k\_hyd\_1 * X\_li\_1;$$

$$ro\_hyd\_ch\_2 = k\_hyd\_2 * X\_ch\_2;$$

$$ro\_hyd\_pr\_2 = k\_hyd\_2 * X\_pr\_2;$$

$$ro\_hyd\_li\_2 = k\_hyd\_2 * X\_li\_2;$$

**#GAS TRANSFER RATES#**

$$p\_h2 = Sg\_h2 * R * T / (16 * 'kg/kmol');$$

$$p\_ch4 = Sg\_ch4 * R * T / (64 * 'kg/kmol');$$

$$p\_co2 = Sg\_co2 * R * T;$$

$$ro\_t\_h2 = kla * (S\_h2 - 16 * 'kg/kmol' * Kh\_h2 * p\_h2);$$

$$ro\_t\_ch4 = kla * (S\_ch4 - 64 * 'kg/kmol' * Kh\_ch4 * p\_ch4);$$

$$ro\_t\_co2 = kla * (S\_co2 - Kh\_co2 * p\_co2);$$

**#COMPONENT GENERATION/CONSUMPTION RATES#****#monomers - sugar, aas and LCFAs#**

$$r(1) = nu(2,1) * (ro(2) + ro\_hyd\_ch\_1 + ro\_hyd\_ch\_2) + nu(4,1) * (ro(4) + ro\_hyd\_li\_1 + ro\_hyd\_li\_2) + nu(5,1) * ro(5);$$

$$r(2) = nu(3,2) * (ro(3) + ro\_hyd\_pr\_1 + ro\_hyd\_pr\_2) + nu(6,2) * ro(6);$$

$$r(3) = nu(4,3) * (ro(4) + ro\_hyd\_li\_1 + ro\_hyd\_li\_2) + nu(7,3) * ro(7);$$

**#VFAs#**

$$r(4) = nu(6,4) * ro(6) + nu(8,4) * ro(8);$$

$$r(5) = nu(5,5) * ro(5) + nu(6,5) * ro(6) + nu(9,5) * ro(9);$$

$$r(6) = nu(5,6) * ro(5) + nu(6,6) * ro(6) + nu(8,6) * ro(8) + nu(10,6) * ro(10);$$

$$r(7) = nu(5,7) * ro(5) + nu(6,7) * ro(6) + nu(7,7) * ro(7) + nu(8,7) * ro(8) + nu(9,7) * ro(9) + nu(10,7) * ro(10) + nu(11,7) * ro(11);$$

**#gases#**

$$r(8) = \text{nu}(5,8)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,8)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,8)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,8)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,8)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,8)*\text{ro}(10) + \text{nu}(12,8)*\text{ro}(12) - \text{ro\_t\_h2};$$

$$r(9) = \text{nu}(11,9)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,9)*\text{ro}(12) - \text{ro\_t\_ch4};$$

#### #inorganic carbon#

$$r(10) = \text{nu}(1,10)*\text{ro}(1) + \text{nu}(2,10)*\text{ro}(2) + \text{nu}(3,10)*\text{ro}(3) + \text{nu}(4,10)*\text{ro}(4) + \text{nu}(5,10)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,10)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,10)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,10)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,10)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,10)*\text{ro}(10) + \text{nu}(11,10)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,10)*\text{ro}(12);$$

#### #inorganic nitrogen#

$$r(11) = \text{nu}(5,11)*\text{ro}(5) + \text{nu}(6,11)*\text{ro}(6) + \text{nu}(7,11)*\text{ro}(7) + \text{nu}(8,11)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,11)*\text{ro}(9) + \text{nu}(10,11)*\text{ro}(10) + \text{nu}(11,11)*\text{ro}(11) + \text{nu}(12,11)*\text{ro}(12);$$

#### #soluble inerts#

$$r(12) = \text{nu}(1,12)*\text{ro}(1);$$

#### #composites#

$$r(13) = \text{nu}(1,13)*\text{ro}(1) + \text{nu}(13,13)*\text{ro}(13) + \text{nu}(14,13)*\text{ro}(14) + \text{nu}(15,13)*\text{ro}(15) + \text{nu}(16,13)*\text{ro}(16) + \text{nu}(17,13)*\text{ro}(17) + \text{nu}(18,13)*\text{ro}(18) + \text{nu}(19,13)*\text{ro}(19);$$

#### #polymers - carbohydrates, proteins and lipids#

$$r(14) = \text{nu}(1,14)*\text{ro}(1) + \text{nu}(2,14)*\text{ro}(2);$$

$$r(15) = \text{nu}(1,15)*\text{ro}(1) + \text{nu}(3,15)*\text{ro}(3);$$

$$r(16) = \text{nu}(1,16)*\text{ro}(1) + \text{nu}(4,16)*\text{ro}(4);$$

#### #microorganisms#

$$r(17) = \text{nu}(5,17)*\text{ro}(5) + \text{nu}(13,17)*\text{ro}(13);$$

$$r(18) = \text{nu}(6,18)*\text{ro}(6) + \text{nu}(14,18)*\text{ro}(14);$$

$$r(19) = \text{nu}(7,19)*\text{ro}(7) + \text{nu}(15,19)*\text{ro}(15);$$

$$r(20) = \text{nu}(8,20)*\text{ro}(8) + \text{nu}(9,20)*\text{ro}(9) + \text{nu}(16,20)*\text{ro}(16);$$

$$r(21) = \text{nu}(10,21)*\text{ro}(10) + \text{nu}(17,21)*\text{ro}(17);$$

$$r(22) = \text{nu}(11,22)*\text{ro}(11) + \text{nu}(18,22)*\text{ro}(18);$$

$$r(23) = \text{nu}(12,23)*\text{ro}(12) + \text{nu}(19,23)*\text{ro}(19);$$

#### #soluble inerts#

$$r(24) = \text{nu}(1,24)*\text{ro}(1);$$

#### #GLOBAL MASS BALANCE#

$$\text{liq\_out.Q} = \text{feed1.Q} + \text{feed2.Q} - \text{gas\_out.Q};$$

#### #Recalculating concentrations from 2 streams#

$$S\_cat = (\text{feed1.S\_cat}*\text{feed1.Q} + \text{feed2.S\_cat}*\text{feed2.Q})/(\text{feed1.Q} + \text{feed2.Q});$$

$$S\_an = (\text{feed1.S\_an}*\text{feed1.Q} + \text{feed2.S\_an}*\text{feed2.Q})/(\text{feed1.Q} + \text{feed2.Q});$$

$$X\_ch\_T = X\_ch\_C + X\_ch\_1 + X\_ch\_2;$$

$$X\_pr\_T = X\_pr\_C + X\_pr\_1 + X\_pr\_2;$$

$$X\_li\_T = X\_li\_C + X\_li\_1 + X\_li\_2;$$

#### #MASS BALANCES - DIFFERENTIAL EQUATION SET#

$$\text{diff}(S\_su) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_su} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_su} - \text{liq\_out.Q}*S\_su)/V1 + r(1);$$

$$\text{diff}(S\_aa) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_aa} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_aa} - \text{liq\_out.Q}*S\_aa)/V1 + r(2);$$

$$\text{diff}(S\_fa) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_fa} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_fa} - \text{liq\_out.Q}*S\_fa)/V1 + r(3);$$

$$\text{diff}(S\_va) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_va} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_va} - \text{liq\_out.Q}*S\_va)/V1 + r(4);$$

$$\text{diff}(S\_bu) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_bu} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_bu} - \text{liq\_out.Q}*S\_bu)/V1 + r(5);$$

$$\text{diff}(S\_pro) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_pro} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_pro} - \text{liq\_out.Q}*S\_pro)/V1 + r(6);$$

$$\text{diff}(S\_ac) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_ac} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_ac} - \text{liq\_out.Q}*S\_ac)/V1 + r(7);$$

$$\text{diff}(S\_h2) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_h2} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_h2} - \text{liq\_out.Q}*S\_h2)/V1 + r(8);$$

$$\text{diff}(S\_ch4) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_ch4} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_ch4} - \text{liq\_out.Q}*S\_ch4)/V1 + r(9);$$

$$\text{diff}(S\_IC) = (\text{feed1.Q}*\text{feed1.S\_IC} + \text{feed2.Q}*\text{feed2.S\_IC} - \text{liq\_out.Q}*S\_IC)/V1 +$$

$$r(10)*\text{kmol/kg};$$

$$\begin{aligned}
\text{diff}(S\_IN) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.S\_IN + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.S\_IN - \text{liq\_out}.Q*S\_IN)/V1 + \\
r(11)*\text{kmol}/\text{kg}'; \\
\text{diff}(S\_I) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.S\_I + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.S\_I - \text{liq\_out}.Q*S\_I)/V1 + r(12); \\
\text{diff}(X\_C) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_C + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_C - \text{liq\_out}.Q*X\_C)/V1 + r(13); \\
\text{diff}(X\_su) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_su + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_su - \text{liq\_out}.Q*X\_su)/V1 + r(17); \\
\text{diff}(X\_aa) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_aa + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_aa - \text{liq\_out}.Q*X\_aa)/V1 + r(18); \\
\text{diff}(X\_fa) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_fa + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_fa - \text{liq\_out}.Q*X\_fa)/V1 + r(19); \\
\text{diff}(X\_c4) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_c4 + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_c4 - \text{liq\_out}.Q*X\_c4)/V1 + r(20); \\
\text{diff}(X\_pro) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_pro + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_pro - \text{liq\_out}.Q*X\_pro)/V1 + r(21); \\
\text{diff}(X\_ac) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_ac + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_ac - \text{liq\_out}.Q*X\_ac)/V1 + r(22); \\
\text{diff}(X\_h2) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_h2 + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_h2 - \text{liq\_out}.Q*X\_h2)/V1 + r(23); \\
\text{diff}(X\_I) &= (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_I + \text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_I - \text{liq\_out}.Q*X\_I)/V1 + r(24);
\end{aligned}$$

$$\text{diff}(X\_ch\_C) = -\text{liq\_out}.Q*X\_ch\_C/V1 + r(14);$$

$$\text{diff}(X\_pr\_C) = -\text{liq\_out}.Q*X\_pr\_C/V1 + r(15);$$

$$\text{diff}(X\_li\_C) = -\text{liq\_out}.Q*X\_li\_C/V1 + r(16);$$

$$\text{diff}(X\_ch\_1) = (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_ch - \text{liq\_out}.Q*X\_ch\_1)/V1 - \text{ro\_hyd\_ch\_1};$$

$$\text{diff}(X\_pr\_1) = (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_pr - \text{liq\_out}.Q*X\_pr\_1)/V1 - \text{ro\_hyd\_pr\_1};$$

$$\text{diff}(X\_li\_1) = (\text{feed1}.Q*\text{feed1}.X\_li - \text{liq\_out}.Q*X\_li\_1)/V1 - \text{ro\_hyd\_li\_1};$$

$$\text{diff}(X\_ch\_2) = (\text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_ch - \text{liq\_out}.Q*X\_ch\_2)/V1 - \text{ro\_hyd\_ch\_2};$$

$$\text{diff}(X\_pr\_2) = (\text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_pr - \text{liq\_out}.Q*X\_pr\_2)/V1 - \text{ro\_hyd\_pr\_2};$$

$$\text{diff}(X\_li\_2) = (\text{feed2}.Q*\text{feed2}.X\_li - \text{liq\_out}.Q*X\_li\_2)/V1 - \text{ro\_hyd\_li\_2};$$

#### #GAS PHASE DIFFERENTIAL EQUATIONS#

$$\text{diff}(Sg\_h2) = \text{ro\_t\_h2}*(V1/Vg) - Sg\_h2*\text{gas\_out}.Q/Vg;$$

$$\text{diff}(Sg\_ch4) = \text{ro\_t\_ch4}*(V1/Vg) - Sg\_ch4*\text{gas\_out}.Q/Vg;$$

$$\text{diff}(Sg\_co2) = \text{ro\_t\_co2}*(V1/Vg) - Sg\_co2*\text{gas\_out}.Q/Vg;$$

$$\text{gas\_out}.P = p\_h2 + p\_ch4 + p\_co2 + p\_h2o;$$

$$\text{gas\_out}.Q = R*T*V1/(\text{gas\_out}.P - p\_h2o)*(\text{ro\_t\_h2}/(16*\text{kg}/\text{kmol}') + \text{ro\_t\_ch4}/(64*\text{kg}/\text{kmol}') + \text{ro\_t\_co2});$$

#### #CHARGE BALANCE AND EQUILIBRIUM - ALGEBRAIC EQUATION SET#

$$S\_cat + S\_nh4\_cat + S\_h\_cat = S\_hco3\_an + S\_ac\_an/(64*\text{kg}/\text{kmol}') + S\_pro\_an/(112*\text{kg}/\text{kmol}') + S\_bu\_an/(160*\text{kg}/\text{kmol}') + S\_va\_an/(208*\text{kg}/\text{kmol}') + S\_oh\_an + S\_an;$$

$$S\_oh\_an = Kw/S\_h\_cat;$$

$$S\_va\_an = Ka\_va*S\_va/(Ka\_va + S\_h\_cat);$$

$$S\_bu\_an = Ka\_bu*S\_bu/(Ka\_bu + S\_h\_cat);$$

$$S\_pro\_an = Ka\_pro*S\_pro/(Ka\_pro + S\_h\_cat);$$

$$S\_ac\_an = Ka\_ac*S\_ac/(Ka\_ac + S\_h\_cat);$$

$$S\_hco3\_an = Ka\_co2*S\_IC/(Ka\_co2 + S\_h\_cat);$$

$$S\_nh4\_cat = S\_h\_cat*S\_IN/(Ka\_nh4 + S\_h\_cat);$$

$$S\_IC = S\_co2 + S\_hco3\_an;$$

$$S\_IN = S\_nh3 + S\_nh4\_cat;$$

#### #PERFECT MIXING - CONCENTRATIONS OUT = CONCENTRATIONS IN THE REACTOR#

$$\text{liq\_out}.S\_su = S\_su;$$

$$\text{liq\_out}.S\_aa = S\_aa;$$

$$\text{liq\_out}.S\_fa = S\_fa;$$

$$\text{liq\_out}.S\_va = S\_va;$$

$$\text{liq\_out}.S\_bu = S\_bu;$$

$$\text{liq\_out}.S\_pro = S\_pro;$$

$$\text{liq\_out}.S\_ac = S\_ac;$$

```

liq_out.S_h2 = S_h2;
liq_out.S_ch4 = S_ch4;
liq_out.S_IC = S_IC;
liq_out.S_IN = S_IN;
liq_out.S_I = S_I;
liq_out.X_C = X_C;
liq_out.X_ch = X_ch_T;
liq_out.X_pr = X_pr_T;
liq_out.X_li = X_li_T;
liq_out.X_su = X_su;
liq_out.X_aa = X_aa;
liq_out.X_fa = X_fa;
liq_out.X_c4 = X_c4;
liq_out.X_pro = X_pro;
liq_out.X_ac = X_ac;
liq_out.X_h2 = X_h2;
liq_out.X_I = X_I;
liq_out.S_cat = S_cat;
liq_out.S_an = S_an;

```

```

gas_out.Sg_h2 = Sg_h2;
gas_out.Sg_ch4 = Sg_ch4;
gas_out.Sg_co2 = Sg_co2;

```

```

gas_out.p_h2 = p_h2;
gas_out.p_ch4 = p_ch4;
gas_out.p_co2 = p_co2;
gas_out.p_h2o = p_h2o;

```

end

Model feedstream

```

ATTRIBUTES
Pallete = true;
Icon = "icon/feedstream";
Brief = "Feedstream inlet";

```

```

VARIABLES
out feed as Stream (Brief = "Feed");

```

end

Model liq\_output\_stream

```

ATTRIBUTES
Pallete = true;
Icon = "icon/liq_output_stream";
Brief = "Liquid stream outlet";

```

```

VARIABLES
in liq_out as Stream (Brief = "Liquid output");

```

end

Model gas\_output\_stream

```

ATTRIBUTES
Pallete = true;
Icon = "icon/gas_output_stream";

```



```
Brief          = "Gas stream outlet";
```

```
VARIABLES
```

```
in_gas_out as StreamGas (Brief = "Gas output");
```

```
end
```

- **Código do arquivo “flowsheet\_nordlander\_cstr.mso”:**

```
using "modelo_nordlander_cstr";
```

```
FlowSheet MyFlowSheet
```

```
DEVICES
```

```
CSTR1 as cstr_adm1_nord;
```

```
substrate1 as feedstream;
```

```
substrate2 as feedstream;
```

```
digestate as liq_output_stream;
```

```
biogas as gas_output_stream;
```

```
CONNECTIONS
```

```
substrate1.feed to CSTR1.feed1;
```

```
substrate2.feed to CSTR1.feed2;
```

```
CSTR1.liq_out to digestate.liq_out;
```

```
CSTR1.gas_out to biogas.gas_out;
```

```
SET
```

```
CSTR1.V = 4000*'m^3';
```

```
CSTR1.Vg = 525*'m^3';
```

```
SPECIFY
```

```
CSTR1.T = 308*'K';
```

```
#mixed substrate#
```

```
substrate1.feed.Q = 181.8*'m^3/d';
```

```
substrate1.feed.S_su = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_aa = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_fa = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_va = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_bu = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_pro = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_ac = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_h2 = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_ch4 = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_IC = 0*'kmol/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_IN = 2.05*'kmol/m^3';
```

```
substrate1.feed.S_I = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_C = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_ch = 15.2278*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_pr = 18.8783*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_li = 19.0869*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_su = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_aa = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_fa = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_c4 = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_pro = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_ac = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_h2 = 0*'kg/m^3';
```

```
substrate1.feed.X_I = 51.107*'kg/m^3';
```

substrate1.feed.S\_cat = 0\*kmol/m^3';  
 substrate1.feed.S\_an = 0\*kmol/m^3';

### #Ley crop silage#

substrate2.feed.Q = 7.9\*m^3/d';  
 substrate2.feed.S\_su = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_aa = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_fa = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_va = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_bu = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_pro = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_ac = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_h2 = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_ch4 = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_IC = 0\*kmol/m^3';  
 substrate2.feed.S\_IN = 0.19\*kmol/m^3';  
 substrate2.feed.S\_I = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_C = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_ch = 351.3078\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_pr = 91.4682\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_li = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_su = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_aa = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_fa = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_c4 = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_pro = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_ac = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_h2 = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.X\_I = 0\*kg/m^3';  
 substrate2.feed.S\_cat = 0\*kmol/m^3';  
 substrate2.feed.S\_an = 0\*kmol/m^3';

### INITIAL

CSTR1.S\_su = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_aa = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_fa = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_va = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_bu = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_pro = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_ac = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_h2 = 1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_ch4 = 1\*kg/m^3';  
 CSTR1.S\_IC = 1\*kmol/m^3';  
 CSTR1.S\_IN = 0.1\*kmol/m^3';  
 CSTR1.S\_I = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_C = 0.7\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_ch\_T = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_pr\_T = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_li\_T = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_su = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_aa = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_fa = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_c4 = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_pro = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_ac = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_h2 = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.X\_I = 0.1\*kg/m^3';  
 CSTR1.Sg\_h2 = 0.01\*kg/m^3';  
 CSTR1.Sg\_ch4 = 0.01\*kg/m^3';  
 CSTR1.Sg\_co2 = 0.001\*kmol/m^3';

```
CSTR1.X_ch_1 = 0.001*kg/m^3;  
CSTR1.X_pr_1 = 0.001*kg/m^3;  
CSTR1.X_li_1 = 0.001*kg/m^3;  
CSTR1.X_ch_2 = 0.001*kg/m^3;  
CSTR1.X_pr_2 = 0.001*kg/m^3;  
CSTR1.X_li_2 = 0.001*kg/m^3;
```

```
OPTIONS
```

```
TimeStep=0.1;
```

```
TimeEnd=365;
```

```
TimeUnit='d';
```

```
end
```