



Modelagem e Otimização de Biorreator para Produção de Biogás

Ana Carolina Gonçalves

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Magali Christe Cammarota

José Luiz de Medeiros

Fevereiro de 2018

Modelagem e Otimização de Biorreator para Produção de Biogás

Ana Carolina Gonçalves

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovada por:

Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc.

George Victor Brigagão, M.Sc.

Verônica Marinho Fontes Alexandre, M.Sc.

Orientada por:

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, D.SC.

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Fevereiro de 2018

Gonçalves, Ana Carolina.

Modelagem e Otimização de Biorreator para Produção de Biogás/ Ana Carolina Gonçalves Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xiii, 86p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

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

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

Dedico este trabalho aos meus pais e meu irmão, que sempre me apoiaram em todas as decisões, ao meu namorado Bruno, que sempre esteve ao meu lado, e a minha tia Andréia, “In Memoriam”, que sempre será meu maior exemplo de coragem e força.

“It is not our abilities that show what we truly are. It is our choices.”

(Albus Dumbledore)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para chegar até aqui.

Agradeço a meus pais, Lourdes e João, que sempre estiveram ao meu lado, mesmo que não fisicamente, me apoiando e me dando amor incondicional. Obrigada por terem me dado condições de realizar este sonho. Amo muito vocês!

Ao meu irmão, do qual tenho muito orgulho, e com o qual sempre pude contar, fosse pra compartilhar as noites mal dormidas estudando ou para descansar assistindo um filme. Te amo Ru!

Aos meus avós, Teresinha e Juarez, e Benedita e João, que me ensinaram desde cedo o valor da família, do esforço e do trabalho honesto. Obrigada por terem construído essas duas famílias lindas, amo vocês.

A todos os meus tios, tias, primos e primas por sempre terem me deu muito carinho, amor e conselhos nas horas difíceis. Sem vocês nada disso teria sido possível, levo todos vocês no meu coração!

Ao meu namorado Bruno, obrigada pelo amor e carinho, por ter estado do meu lado nos dias de alegria e de tristeza, por ter ouvido meu choro tantas vezes quando estava preocupada com uma prova ou com saudades de casa. Você é o maior presente que a faculdade me deu, te amo!

A todos meus amigos, os que conheci no Rio e foram minha família por seis anos, especialmente Raquel, Gabi, Dany, Bárbara, Dudu, Samir e Chico, e os que trago de longa data, obrigada pelas risadas, pelos conselhos e por todos os momentos que vou levar sempre comigo, vocês são incríveis. Agradeço especialmente a Bia, por compartilhar tantos anos de amizade e por ter sido como uma irmã para mim nessa fase nova das nossas vidas. Saiba que pode sempre contar comigo!

A Escola de Química e todos os professores que tive a oportunidade de conhecer, em especial meus orientadores, obrigada por todo conhecimento que adquiri e por todas as lembranças boas.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos para obtenção do grau de Engenharia Química.

Modelagem e Otimização de Biorreator para Produção de Biogás

Ana Carolina Gonçalves

Fevereiro, 2018

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

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

A busca por fontes de energia renovável e a preocupação com a emissão de gases poluentes na atmosfera é um assunto muito atual e de grande importância no cenário mundial. A produção de energia através de biomassa é uma alternativa interessante neste cenário, já que além de ser uma fonte renovável, tem a grande vantagem de ter um efeito quase neutro nas emissões de CO₂.

O biogás é uma das formas de energia que pode ser produzida através da biomassa, sendo obtido a partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica.

Este trabalho dedica-se a estudar um biorreator para produção de biogás, através da sua modelagem matemática e otimização de parâmetros, buscando uma forma de operação e condições que favoreçam a produção deste combustível.

São estudadas duas formas de operar o biorreator. A primeira conduz a biodigestão em uma única etapa, com todas as fases da digestão anaeróbia acontecendo em uma só condição. A segunda forma opera o biodigestor em duas etapas, sendo a primeira dedicada à hidrólise e acidogênese da matéria orgânica, e a segunda dedicada a metanogênese, quando o gás é efetivamente formado.

Por fim, as duas formas de operação, etapa única ou duas etapas, são comparadas quanto à produção de biogás, e é avaliada qual delas oferece um maior rendimento para uma mesma carga do biorreator.

Sumário

Capítulo I – Introdução e Objetivos.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivo geral	3
1.3 Objetivos específicos.....	3
Capítulo II - Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Biogás: definição, propriedades físicas e aplicações	5
2.2 Geração do biogás - digestão anaeróbia.....	7
2.3 Biodigestores: formas de condução do processo fermentativo .	12
2.3.1. Fermentação contínua, descontínua e semicontínua	13
2.3.2. Digestão em etapa única ou duas etapas	15
2.4 Modelos matemáticos de digestores anaeróbios	17
2.4.1 O Modelo de Hill.....	19
2.4.2 Modelo de Hill modificado	23
Capítulo III– Metodologia.....	28
3.1 Modelagem e Validação do modelo	29
3.2 Análise de sensibilidade	34
3.3 Modelo com inibição e otimização de parâmetros.....	36
3.4 Estudo de caso: Biodigestão em uma ou duas etapas.....	40
Capítulo IV – Resultados	44
4.1 Validação do modelo	44
4.2 Análise de Sensibilidade	51
4.3 Modelo com inibição e otimização de parâmetros.....	60
4.4 Estudo de caso: biodigestão em uma ou duas etapas	64
4.4.1 Caso 1	64
4.4.2 Caso 2	66
4.4.3 Caso 3.....	69

4.4.4	Caso 4	71
4.4.5	Caso 5	73
4.4.6	Comparação do metano produzido nos cinco casos	75
	Capítulo V – Conclusões e Sugestões.....	77
	Referências.....	79
	Apêndice 1.....	83
	Apêndice 2.....	85

Lista de Figuras

Figura 1 – Aplicações e tratamentos do biogás.....	6
Figura 2 - Processo de digestão anaeróbia.....	10
Figura 3 - Etapas do processo de digestão anaeróbia consideradas no modelo de Hill	19
Figura 4 - Esquema de biorreator em regime contínuo.	20
Figura 5 - Etapas desenvolvidas no trabalho.	28
Figura 6 - Vazão de alimentação ao longo do tempo de operação do biorreator utilizada na simulação de HAUGEN et al., 2013.	44
Figura 7 Variáveis de estado (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}) obtidas ao longo do tempo de operação do biorreator	45
Figura 8 - Vazão de metano obtida ao longo do tempo de operação do biorreator	46
Figura 9 - Variáveis de estado (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}) ao longo do tempo de operação do biorreator pelo Modelo Teste 1.....	46
Figura 10 - Vazão de metano ao longo do tempo, simulada pelo Modelo Teste 1.	47
Figura 11 - Perfil de comportamento das concentrações de bactérias acidogênicas e de substrato durante uma operação em batelada pelo Modelo Teste 1.	48
Figura 12 - Perfil de comportamento das concentrações de arqueas metanogênicas e substrato durante uma operação em batelada pelo Modelo Teste 1.	49
Figura 13 - Simulação de batelada na ausência de arqueas metanogênicas no Modelo Teste 1.....	50
Figura 14 - Simulação de batelada na ausência de acidogênicas e ácidos graxos voláteis no Modelo Teste 1.....	51
Figura 15 - Análise de sensibilidade da concentração de sólidos voláteis biodegradáveis.	53
Figura 16 - Análise de sensibilidade da concentração de ácidos graxos voláteis	54

Figura 17 - Vista frontal da análise de sensibilidade da concentração de ácidos graxos voláteis.	55
Figura 18 - Análise de sensibilidade da taxa de crescimento de bactérias acidogênicas.	56
Figura 19 - Análise de sensibilidade da taxa de crescimento de arqueas metanogênicas.	57
Figura 20 - Análise de sensibilidade da vazão de produção de gás metano. ...	58
Figura 21 - Vista frontal da análise de sensibilidade da vazão de produção de gás metano.	59
Figura 22 - Ajuste do modelo com inibição aos dados experimentais.	62
Figura 23 - Comparação da vazão de metano produzida pelo modelo sem inibição e com inibição.	63
Figura 24 - Resultados da simulação do caso 1.	65
Figura 25 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 1.	66
Figura 26 - Fase de acidogênese para o caso 2.	67
Figura 27 - Fase de metanogênese para o caso 2.	68
Figura 28 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 2.	69
Figura 29 - Fase de acidogênese para o caso 3.	70
Figura 30 - Fase de metanogênese para o caso 3.	70
Figura 31 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 3.	71
Figura 32 - Fase de acidogênese para o caso 4.	72
Figura 33 - Fase de metanogênese para o caso 4.	72
Figura 34 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 4.	73
Figura 35 - Fase de acidogênese para o caso 5.	74
Figura 36 - Fase de metanogênese para o caso 5.	74
Figura 37 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 4.	75
Figura 38 - Produção de metano nos cinco casos estudados.	76

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do biogás	5
Tabela 2 - Parâmetros do modelo adaptado de Hill.	30
Tabela 3 - Entradas e Condição Inicial Considerada na Modelagem.....	31
Tabela 4 - Entradas e condição inicial consideradas na modelagem do reator em batelada.....	32
Tabela 5 - Casos de análise de sensibilidade testados na Planta Virtual 1.....	35
Tabela 6 - Faixa de variação dos parâmetros na otimização.	38
Tabela 7 - Valores de aproximação inicial para as constantes de inibição.....	39
Tabela 8 - Condições de operação da batelada em etapa única.	40
Tabela 9 - Condições de operação da batelada em duas etapas.	42
Tabela 10 - Casos estudados de biodigestão em etapa única e duas etapas..	42
Tabela 11 - Relação de parâmetros utilizados na análise de sensibilidade e suas representações numéricas.....	52
Tabela 12 - Parâmetros utilizados na otimização e seus valores.....	61
Tabela 13 - Parâmetros obtidos por otimização	62

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

GEE - Gases de efeito estufa

MMA - Ministério do Meio Ambiente

pH - Potencial hidrogeniônico

PSA - *Pressure Swing Adsorption*

SV - Sólidos Voláteis

UNFCCC - *United Nations Framework Convention on Climate Change*

μ - Taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas

μ_c - Taxa específica de crescimento de arqueas metanogênicas

μ_m - Taxa específica de crescimento máxima de bactérias acidogênicas

μ_{mc} - Taxa específica de crescimento máxima de arqueas metanogênicas

A_f - Constante de acidez

b - Índice de tempo de retenção

B_0 - Constante de biodegradabilidade

F_{alim} - Vazão de alimentação

F_{obj} - Função objetivo

i - número de parâmetros a serem otimizados

k_1 - Constante de rendimento

k_2 - Constante de rendimento

k_3 - Constante de rendimento

k_5 - Constante de rendimento

K_d - Taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas

K_{dc} - Taxa de mortalidade das arqueas metanogênicas

K_i - Constante de inibição de AGV para acidogênese

K_{ic} - Constante de inibição de AGV para metanogênese

K_{meth} - Constante de rendimento

K_s - Constante de saturação para acidogênese

K_{sc} - Constante de saturação para metanogênese

n - Número de variáveis que se deseja ajustar.

p - Parâmetro no qual é feito o pulso

p_0 - Valor do parâmetro p sem o pulso

p_1 - Valor do parâmetro p após o pulso

p_i - Parâmetro p original do modelo

$p_{i,máx}$ - Valor máximo estipulado para o parâmetro original p
 $p_{i,min}$ - Valor mínimo estipulado para o parâmetro original p
 S_{AGV} - Concentração de ácidos graxos voláteis
 $S_{AGV_{in}}$ - Concentração de ácidos graxos voláteis na corrente de entrada
 S_{SVB} - Concentração de sólidos voláteis biodegradáveis
 $S_{SVB_{in}}$ - Concentração de sólidos voláteis biodegradáveis na corrente de entrada
 $S_{SV_{in}}$ - Concentração de sólidos voláteis na corrente de entrada
 $S_{v,p}$ - Sensibilidade relativa do parâmetro v em relação ao parâmetro p.
 T_{rb} - Tempo de retenção de biomassa
 T_{rea} - Temperatura do reator
v - Parâmetro para o qual é avaliada a sensibilidade
V - Volume efetivo do reator
 v_0 - Valor do parâmetro v sem o pulso
 v_1 - Valor do parâmetro v após o pulso
 X_{acid} - Concentração de bactérias acidogênicas
 X_{met} - Concentração de arqueas metanogênicas
Y - Coeficiente de rendimento das bactérias acidogênicas
 Y_c - Coeficiente de rendimento das arqueas metanogênicas
 y_i - Dados do novo modelo com inibição da variável i;
 y_{iexp} - Dados experimentais da variável i;
 θ_i - Novo parâmetro a ser otimizado

Capítulo I – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Em dezembro de 2015, na vigésima primeira Conferência das Partes da UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*), foi aprovado pelos 197 países Parte da conferência, o Acordo de Paris. Esse acordo tem como intuito diminuir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e frear as recentes mudanças climáticas, com o objetivo de manter o aumento da temperatura média global, neste século, inferior a 2°C acima dos níveis pré-industriais (MMA, 2017). Segundo a própria UNFCCC (2017), 170 países membros assinaram o acordo e se comprometeram a implantar medidas para cumprir as metas estabelecidas.

O Acordo de Paris demonstra a crescente preocupação mundial em diminuir a emissão de gases poluente, em especial o dióxido de carbono (CO₂), principal gás do efeito estufa (OECD, 2014).

A queima de combustíveis fósseis, petróleo, gás natural e carvão, é uma das grandes responsáveis pela emissão de CO₂ na atmosfera atualmente. A necessidade de diminuir essas emissões e também outros fatores, como cobrança de taxas sobre o CO₂ produzido e o possível esgotamento de reservas fósseis, têm incentivado pesquisas por novas fontes de energia, que sejam preferencialmente renováveis e com menores taxas de emissões de CO₂ (MOREIRA et al., 2016).

É nesse cenário que a utilização de biomassa para produzir energia se destaca de várias formas. O primeiro e principal deles é esta ser uma fonte renovável e contribuir para o desenvolvimento sustentável. Porém, pode-se destacar também a perspectiva de segurança energética, já que os recursos normalmente estão disponíveis localmente e não são necessários investimentos elevados para produção fontes de energia secundárias. Além disso, a biomassa também pode exercer um papel importante na redução da emissão dos gases de efeito estufa, uma vez que produzida e utilizada de

forma sustentável, pode compensar a emissão destes gases produzidos pelos combustíveis fósseis (HOOGWIJK et al., 2002).

A bioenergia tem grande representatividade no fornecimento de energia em países em desenvolvimento, fornecendo cerca de 35% da energia demandada nestes países. Na Europa a representatividade da bioenergia é de 8,5% do total consumido, e mundialmente esta fonte representa aproximadamente 13% da demanda de energia (DEMIRBAS et al., 2009).

Apesar do potencial desta fonte de energia, é preciso destacar alguns fatores negativos. Uma das preocupações é a utilização de grandes áreas para produção de biomassa, o que pode vir a ameaçar áreas de conservação. Além disto, existe o potencial de poluição dos recursos hídricos por estas áreas de cultivo e a diminuição da segurança alimentar, já que algumas matérias primas podem servir também como alimento (FIELD et al., 2008). Portanto, a disponibilidade da exploração de biomassa como fonte de energia não é tida como consolidada. Projetos neste sentido devem levar em conta diversos fatores, como por exemplo, sistema de produção de alimentos em equilíbrio com a produção de energia (HOOGWIJK et al., 2002).

A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis, através das tecnologias de uma biorrefinarias. As biorrefinarias são instalações que integram processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e produtos químicos. Estas unidades podem trabalhar de forma integrada, podendo absorver diferentes matérias-primas e produzir diversos produtos (DEMIRBAS, 2009). Um desses produtos é o biogás, que é composto principalmente por gás metano e gás carbônico, e que possui um grande potencial energético a ser explorado (GUARDADO, 2006).

A energia renovável proveniente do biogás tem grande potencial, sendo um deles o de descarbonizar sistemas de energia. Por exemplo, o biometano metano produzido a partir da purificação do biogás, pode deslocar parcialmente os combustíveis fósseis do setor de transporte (BUDZIANOWSKI, 2017). Porém, o grande diferencial do biogás é o fato de ser possível produzi-lo como coproduto do tratamento de resíduos (GRANDO, 2017).

O processo bioquímico pelo qual se dá produção de biogás é o processo de digestão anaeróbia de uma matéria orgânica. Essa digestão pode se dar a partir de diversas fontes como: resíduos orgânicos agrícolas, resíduos sólidos municipais ou industriais, efluentes domésticos e industriais, e biomassa de microalgas, dentre muitos outros, o que mostra o potencial de aproveitamento de resíduos desta energia. (FERRAZ & MARRIEL, 1980).

Porém, algumas desvantagens do processo de digestão anaeróbia, comparada aos processos biológicos aeróbios, podem dificultar a produção de biogás. Por exemplo, o processo anaeróbio é muito mais sensível a efeitos adversos causados por temperaturas baixas e substâncias tóxicas e apresenta elevados tempos de retenção hidráulica, limitando a velocidade em que o sistema pode ajustar alterações na quantidade de carga e outras condições ambientais (TUROVSKIY et al., 2006; METCALF & EDDY, 2003).

As dificuldades de se conduzir o processo de digestão anaeróbia motivam esse trabalho, que propõe a modelagem de um biorreator, com a qual podem ser analisadas as melhores condições de operação, reduzindo a quantidade de experimentos laboratoriais e/ou em plantas piloto. O arcabouço de modelagem utilizado é uma contribuição para futuros desenvolvimentos de ferramentas de apoio à engenharia de processos de digestão anaeróbica.

1.2 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo geral avaliar e adaptar modelo de um biorreator disponível na literatura, artigo de Haugen et al. (2013), para produção de biogás, sob diferentes condições de operação. O desenvolvimento emprega a plataforma MATLAB (Mathworks Inc).

1.3 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- validar a implementação em MATLAB frente aos resultados de simulação Haugen et al. (2013).

- realizar análise de sensibilidade para identificar os parâmetros do modelo que mais afetam a produção de metano;
- adaptar o modelo para refletir fenômenos de inibição e realizar regressão não-linear para valores ótimos dos parâmetros apontados como de maior efeito na análise de sensibilidade;
- com o modelo adaptado, avaliar comparativamente esquemas de operação de um biorreator: digestão anaeróbia em uma única etapa e digestão anaeróbia em duas etapas (acidogênica e metanogênica).

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

2.1 Biogás: definição, propriedades físicas e aplicações

O biogás é um produto resultante da fermentação anaeróbia de matéria orgânica, e sua composição é basicamente gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Outros compostos como ácido sulfídrico (H_2S) e nitrogênio (N_2), vapor d'água, amônia (NH_3) também estão presentes em quantidades menores (ADRIANI et al., 2013). A Tabela 1 mostra uma composição típica do biogás:

Tabela 1 - Composição química do biogás

Componente	%
Metano (CH_4)	50 - 70
Dióxido de carbono (CO_2)	30 - 50
Nitrogênio (N_2)	0,5 – 3,0
Ácido sulfídrico (H_2S)	0,1 – 1,0
Vapor de água	traços

(FONTE: GUARDADO, 2006)

Sobre as propriedades físico-químicas do biogás, pode-se dizer que ele é aproximadamente 20% mais leve que o ar, tem uma temperatura de ignição que varia de 650°C a 750°C , não possui odor e coloração, e sua chama é parecida com a da queima do gás natural. No entanto, seu conteúdo energético varia de 20 a 26 MJ/m^3 , enquanto que o do gás natural comercial é de 36 MJ/m^3 (FRAZIER et al., 2017).

Para algumas aplicações se faz necessário o uso de tratamentos para melhorar a qualidade do biogás, por exemplo, a presença de CO_2 e traços de outros componentes neste gás pode afetar o desempenho de motores. A redução do teor de CO_2 aumenta significativamente a qualidade e poder calorífico do biogás (ADRIANI et al., 2013). Para Frazier et al. (2017) o biogás pode ter diversas aplicações, como: alimentar motores ou geradores para produzir eletricidade, fornecer gás para diversas aplicações que envolvem

aquecimento, ou servir de combustível para células combustível, no entanto para a maioria destas aplicações é necessária a limpeza e/ou a purificação do gás.

Os pós-tratamentos mais comuns para o biogás visam a remoção de dióxido de carbono, água e sulfato de hidrogênio, transformando-o em um gás com maior poder calorífico e menos corrosivo, o que aumenta seu valor. As tecnologia mais usadas para a remoção destas impurezas são a depuração de água e a PSA (*Pressure Swing Adsorption*), cujo objetivo é reduzir a concentração dos gases contaminantes. Apenas com estes dois tratamentos já é possível obter um gás com concentração de metano de até 97% (CAPODAGLIO, 2016).

A Figura 1 ilustra algumas aplicações do biogás e os tratamentos necessários para cada uma delas.

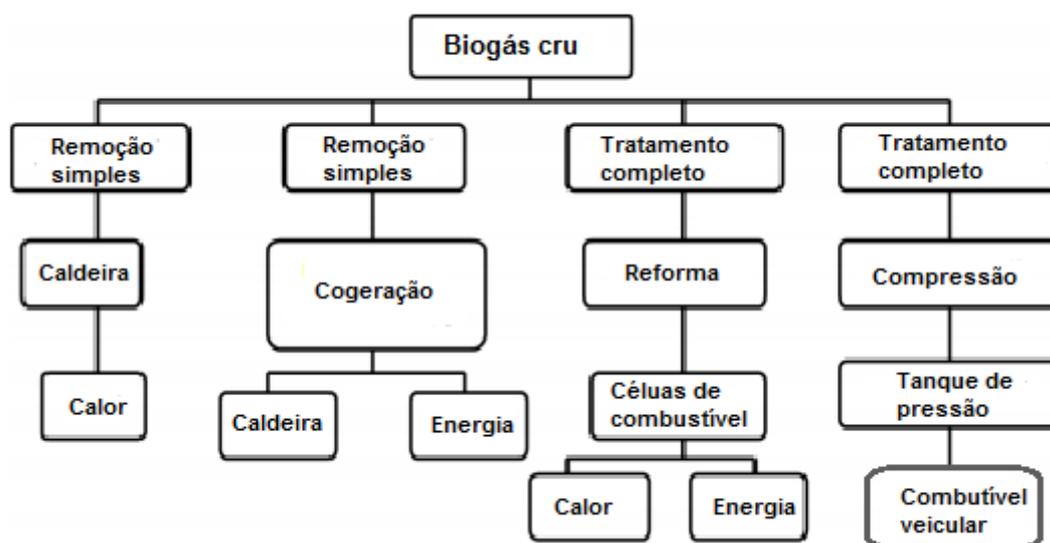


Figura 1 – Aplicações e tratamentos do biogás (FONTE: adaptado de FRAZIER et al., 2017).

O tratamento completo significa que o gás limpo da presença de CO₂, vapor d'água, H₂S e outros gases presentes em menor escala, enquanto que a reforma significa a conversão do metano a gás hidrogênio (FRAZIER et al., 2017).

As aplicações sugeridas por Frazier et. al (2017) serão detalhadas a seguir:

- caldeira: é facilmente ajustada para utilizar biogás como combustível alterando a proporção gás/ar, e exige poucos tratamentos que são compressão do gás a faixa 8 a 15 mbar e níveis de H₂S abaixo de 1000 ppm.
- cogeração: a forma mais comum é o motor de combustão interna, porém pode-se citar também as turbinas a gás. Para estas aplicações é necessária a remoção de vapor d'água e redução da concentração de H₂S a níveis menores que 1000 ppm.
- células de combustível: para que seja possível utilizar o biogás como combustível deve ser feito um processo rigoroso de purificação, removendo contaminante como sulfetos (DREWITZ, 2005).
- combustível veicular: para esta aplicação, o biogás deve possuir as mesmas características do gás natural, ou seja, é necessária a remoção de CO₂, vapor d'água e H₂S.

2.2 Geração do biogás - digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia é usualmente aplicado no tratamento de lodos residuais provenientes do tratamento de efluentes domésticos e industriais e de resíduos orgânicos mais complexos (METCALF & EDDY, 2003).

A fermentação anaeróbia tem diversas vantagens em relação à aeróbia, sendo uma delas a produção de energia na forma de gás metano, o que leva a uma das aplicações da digestão anaeróbia, a produção de biogás (METCALF & EDDY, 2003)

O processo de digestão anaeróbia, do ponto de vista microbiológico, pode ser descrito em três etapas distintas: (a) hidrólise, (b) fermentação ou acidogênese, (c) metanogênese. Na fase de hidrólise dá-se a solubilização de substâncias orgânicas complexas, como proteínas, e lipídeos, entre outros; e a seguir passa-se à fase de formação de ácidos e início da digestão,

acidogênese; e por fim à metanogênese, dando fim à digestão com a geração de gás metano (METCALF & EDDY, 2003; JORDÃO e PESSOA, 2011).

Diferentes microrganismos são responsáveis por cada uma dessas etapas. Os não metanogênicos, ou seja, aqueles responsáveis pela hidrólise e acidogênese são bactérias que podem ser tanto anaeróbias facultativas ou obrigatórias. Já os microrganismos responsáveis pela metanogênese são classificados como *archaeas* ou arqueas, e são seres estritamente anaeróbios (METCALF & EDDY, 2003).

A seguir, será apresentada cada fase do processo de digestão anaeróbia com maiores detalhes.

a) Hidrólise:

Nessa primeira etapa, como foi dito anteriormente, acontece a hidrólise das moléculas de maior complexidade, polímeros, como os carboidratos, lipídeos e proteínas, obtendo-se assim moléculas mais simples, monômeros. Os carboidratos são convertidos em açúcares, mono ou dissacarídeos, as proteínas são convertidas em aminoácidos, e por fim os lipídeos são degradados em ácidos graxos e glicerol.

Essa degradação inicial é feita por enzimas liberadas pelas bactérias hidrolíticas, e é de fundamental importância para o processo, pois só após a hidrólise das moléculas mais complexas é possível a ação das bactérias responsáveis pela digestão anaeróbia (METCALF & EDDY, 2003).

b) Acidogênese:

A acidogênese é a segunda etapa do processo, na qual os produtos da hidrólise continuam a ser degradados. Açúcares, ácidos graxos e aminoácidos serão transformados principalmente em acetato, hidrogênio, gás carbônico, propionato e butirato (METCALF & EDDY, 2003).

Os substratos para a formação de metano na metanogênese são produzidos nesta fase, que são o acetato, o hidrogênio e CO₂. O propionato e o butirato são degradados em uma fase intermediária e também são convertidos aos três substratos necessários para a metanogênese. Porém, a energia livre

para conversão do butirato e do propionato exige que a concentração de hidrogênio seja baixa ($H_2 < 10^{-4}$) ou a reação não irá proceder (METCALF & EDDY, 2003).

c) Metanogênese:

Finalmente, a última etapa da digestão anaeróbia é quando será produzido o gás metano, e como foi dito anteriormente, esta etapa acontece pela ação de arqueas metanogênicas. Dois grupos de organismos metanogênicos estão envolvidos na produção de metano. O primeiro são as metanogênicas acetoclásticas, que produzem o gás metano pela degradação do ácido acético ou acetato, produzindo também dióxido de carbono. O segundo grupo é denominado metanogênicas hidrogenotróficas que utilizam o hidrogênio como doador e o CO_2 como receptor de elétrons para produzir metano (METACALF & EDDY, 2003).

As Eqs. (2.1) e (2.2) representam as duas reações de produção de metano.



A metanogênese demanda maior tempo para acontecer do que a hidrólise e a acidogênese, sendo considerada a etapa lenta da digestão anaeróbia (FERNANDES, 2017).

As três etapas, hidrólise, acidogênese e metanogênese, são as principais fases da digestão anaeróbia, porém a hidrólise de alguns produtos intermediários, incluindo o propionato e o butirato, é por considerada por Aquino et al. (2005) como outra fase do processo, que seria a acetogênese.

Na acetogênese, alguns produtos da hidrólise que não são metabolizados pelas bactérias acidogênicas são hidrolisados por outro grupo de bactérias, as acetogênicas, formando também substratos para a metanogênese, ou seja, acetato, CO_2 e H_2 (BUENO, 2010).

A Figura 2 esquematiza o processo de digestão anaeróbia.

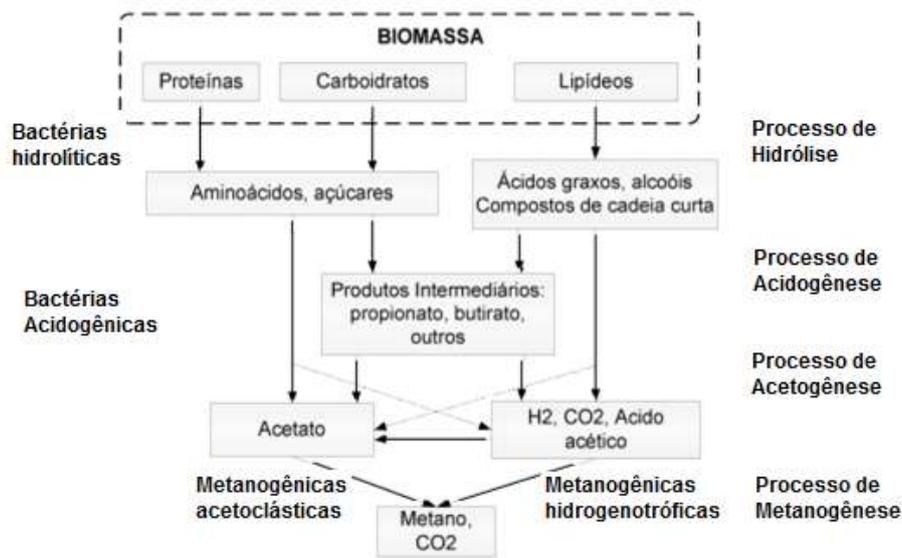


Figura 2 - Processo de digestão anaeróbia (FONTE: Adaptado de KIELY, 1999).

O processo de digestão anaeróbia pode ser afetado por diversos fatores, que podem ser relacionados às características do substrato e do biodigestor e também às condições de operação usadas. Esses fatores afetam muito a produção de biogás e o rendimento da operação, por isso devem ser mencionados (SOUZA, 1984).

O tempo de retenção é um desses fatores. No dimensionamento de um biorreator são determinados dois tempos de retenção, o hidráulico e o de sólidos. O primeiro é o tempo médio que a parte líquida é mantida no digestor, e o segundo é o tempo médio que os sólidos são mantidos no digestor. Estes dois fatores devem ser bem dimensionados para promover tempo suficiente, em um biorreator com mistura eficiente, para que a degradação da biomassa seja completa (METCALF & EDDY, 2003).

Os tempos de retenção estão diretamente ligados ao tipo de substrato utilizado, e também sofrem influência significativa da temperatura (MAMANI, 2015).

A temperatura também é um fator que afeta substancialmente a digestão anaeróbia. Ela tem grande influência na velocidade do processo, já que é o

fator que define o tempo mínimo de retenção de sólidos, e nas taxas de hidrólise e de formação de metano. Normalmente, os biorreatores são projetados para operar na faixa mesofílica (30 a 35°C) ou na faixa termofílica (50 a 57°C), porém mais importante que definir a faixa de temperatura de operação do biodigestor é garantir que não hajam flutuações deste parâmetro, uma vez que as arqueas metanogênicas são bastante sensíveis a essas variações (METCALF & EDDY, 2003).

A alcalinidade, a acidez volátil e a relação acidez/alcalinidade também são fatores que afetam a biodigestão. O primeiro pode ser atribuído às características da carga, com a presença de magnésio e cálcio, por exemplo, ou à hidrólise de proteínas no processo de digestão, quando se produz bicarbonato de amônio. O gás carbônico consome um pouco da alcalinidade formando ácidos carbônicos, mas pode haver a necessidade de usar bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio, por exemplo, para ajustar alcalinidade do meio (METCALF & EDDY, 2003).

A acidez volátil refere-se à presença de ácidos voláteis no sistema. Esses ácidos podem acumular nos digestores por diversos motivos, como: aumento súbito de carga orgânica aplicada no processo (choque de carga), aumento repentino da vazão de alimentação a níveis que resultem em lavagem (*washout*) das arqueas metanogênicas, sobrecarga tóxica e outros fatores como variações bruscas de temperatura e pH. A elevada concentração de acidez volátil, associada à redução do pH, pode levar à inibição dos microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia (SOUZA, 1984).

O pH é um parâmetro resultante da relação acidez/alcalinidade, e o fator que, na prática, é controlado na digestão anaeróbia. Próximo de um valor neutro, em torno de 6,8, é o ideal para a produção de metano. Este valor está relacionado à faixa de pH ideal para as bactérias responsáveis pela digestão. As bactérias acidogênicas apresentam um pH ótimo na faixa de 5,5 a 6,0, enquanto as arqueas metanogênicas na faixa de 6,8 a 7,2. Valores muito baixos de pH inibem a ação das arqueas metanogênicas, podendo até interromper a produção de biogás (SOUZA, 1984).

Por fim, substâncias inibidoras também afetam a produção de metano no biodigestor, e é outro fator a ser considerado. A presença de amônia, ácido sulfídrico e outros compostos inorgânicos e orgânicos deve ser controlada para que não ocorra inibição do processo de digestão anaeróbia (METCALF & EDDY, 2003)..

Alguns desses compostos inibem a ação das arqueas metanogênicas, é o caso dos ácidos graxos citados acima. Como foi dito anteriormente, os organismos metanogênicos possuem um pH ótimo próximo ao valor neutro. Uma elevada concentração de ácidos graxos provoca um aumento da acidez do meio, o que além de favorecer a ação das bactérias acidogênicas, que produzem mais ácidos graxos, prejudica ainda mais as arqueas metanogênicas, podendo provocar a perda total do digestor (SOUZA, 1984; METCALF & EDDY, 2003).

Além dos parâmetros descritos acima com mais detalhes, existem outros fatores que devem ser levados em conta para a boa operação do biodigestor, por exemplo: concentração de nutrientes, concentração de sólidos voláteis, quantidade de matéria seca, homogeneização do biorreator, entre outros (OLIVEIRA, 2009) . Todos devem ser considerados no projeto para o melhor funcionamento do biorreator.

2.3 Biodigestores: formas de condução do processo fermentativo

Biodigestor, ou somente digestor, pode ser definido como uma câmara fechada onde é colocado o material orgânico, em solução aquosa, para sofrer decomposição, gerando o biogás que irá acumular na parte superior da câmara (DEGANUTTI, 2002).

Nesta seção, são expostas algumas formas de se operar um biodigestor, primeiramente apresentando as conduções clássicas de processos fermentativos, a saber, processos contínuos, descontínuos ou semicontínuos. Em seguida, foca-se na produção de biogás, sendo descrita a biodigestão em uma única etapa e a digestão em duas etapas. Destaca-se que, nesta última, visa-se favorecer microrganismos específicos a cada etapa para aumentar o rendimento de metano.

2.3.1. Fermentação contínua, descontínua e semicontínua

Uma forma padrão de se operar o processo fermentativo passa pela alimentação de um meio de cultivo e do microrganismo ao biorreator. O meio deve ser adequado às necessidades nutricionais do microrganismo selecionado para o processo. Decorrido o tempo de operação, o todo volume do equipamento, incluindo os produtos de interesse, é descarregado. Esse procedimento é típico de um processo descontínuo, ou seja, um processo em batelada (SCHMIDELL, 2001). Porém, existem outras formas de conduzir a fermentação que serão descritas nesta seção.

O *processo descontínuo* é uma das formas mais simples de proceder com a fermentação. Ele acontece da seguinte forma: o reator é carregado no instante inicial do processo com o meio de cultura e com os microrganismos, seguindo todos os procedimentos de esterilização, se forem necessários. No decorrer do processo não há mais abastecimento do tanque com meio de cultura, a não ser com substâncias auxiliares como antiespumantes, ácido e base para controlar o pH, etc. Ao final de um período conveniente, o biorreator é descarregado com os produtos de interesse (DEGANUTTI, 2002).

A operação em batelada oferece algumas vantagens como, por exemplo, um menor risco de contaminações, comparada aos processos contínuos, o que é ideal para alguns setores como a indústria de alimentos; e também possibilita grande flexibilidade de operação, servindo para diferentes processos. Porém, este tipo de procedimento pode levar a baixos rendimentos e/ou produtividade, pois quando o substrato é adicionado de uma só vez no início da operação podem ocorrer inibições que prejudicam o processo. Além disso, neste tipo de biorreator é preciso levar em conta o tempo de carga, descarga, lavagem e esterilização, que podem ser considerados tempo morto, quando poder-se-ia estar realizando uma fermentação (SCHMIDELL, 2001).

No *processo contínuo* por sua vez, a alimentação de substrato ao reator é realizada de forma contínua, a uma vazão constante, ocorrendo, também, retirada contínua de produtos e caldo fermentado, mantendo-se assim um volume constante no biodigestor. Um diferencial deste tipo de digestor é a possibilidades de se operar em estado estacionário, quando as variáveis do

processo (concentração de células, concentração de substrato, entre outras) são mantidas constantes, porém esta condição está atrelada a outros fatores do processo que dificultam a sua execução (SCHMIDELL, 2001).

As principais vantagens deste tipo de operação são: um aumento da produtividade, pois os tempos mortos ou não produtivos são reduzidos; a manutenção das células em um estado metabólico mais estável, já que o reator pode operar em estado estacionário por grandes períodos de tempo; e a possibilidade de associação com outras etapas contínuas na linha de produção. Porém, este reator tende a apresentar maior possibilidade de contaminação (SCHMIDELL, 2001).

Outra alternativa para operar uma fermentação é o *processo semicontínuo*. Esta operação inicia-se com a alimentação de um reator com meio de cultura e microrganismos como em uma batelada. Espera-se o tempo de fermentação do processo e então se retira parte do meio fermentado, mantendo a outra parte no biorreator. Por fim, adiciona-se ao mesmo biorreator um volume de meio de fermentação igual ao retirado na etapa anterior e então prossegue-se com mais uma operação de fermentação. Pode-se recuperar ou não os microrganismos retirados no corte (volume retirado) para serem reinjetados no tanque de reação (SCHMIDELL, 2001).

Existem muitos modos de operação de um biorreator, podendo-se utilizar combinações dos modos anteriormente citados, ou fazer uso de recirculação de células de microrganismos; utilizar uma alimentação única ou múltipla; operar com uma ou mais etapas; ou até mesmo alimentar o biorreator, que normalmente só tem uma entrada, como uma batelada alimentada, por exemplo, na qual um ou mais nutrientes podem ser adicionados ao fermentador e lá permanecem até o final da operação. Cada um desses procedimentos possui vantagens e desvantagens, devendo-se ponderar qual se adéqua melhor ao processo estudado (SCHMIDELL, 2001).

Por fim, destaca-se que o campo de engenharia de bioprocessos evoluiu para emprego de ferramentas de otimização e uso de lógicas de controle, ultrapassando as definições clássicas de processos contínuos e em bateladas (SHIMIZU, 1996). A operação em estado estacionário só ocorrerá em

condições de carga (alimentação) constante e na ausência de perturbações no sistema e/ou controle perfeito da operação (uma concepção abstração de operação). Note-se que a operação contínua não implica em operação em estado estacionário; processos contínuos operando sob perturbações periódicas podem apresentar rendimentos superiores àquele operando com alimentação estacionária (RUAN et al., 1996; PALUREKARA, 1998). Políticas ótimas de alimentação de substrato em bateladas alimentadas podem ser utilizadas em sistemas biológicos afetados por inibição de substrato (HONG, 1986).

2.3.2. Digestão em etapa única ou duas etapas

A maioria dos processos de digestão anaeróbia é operada na faixa de temperatura mesofílica, 30 a 35°C, com o processo de fermentação acontecendo em uma única etapa. Porém, há um crescente interesse em se utilizar a faixa termofílica de temperatura sozinha ou acompanhada da primeira, sendo este último um processo em duas etapas (METCALF & EDDY, 2003).

Na digestão em uma única etapa, seja mesofílica ou termofílica, todas as fases da fermentação, desde a hidrólise até a metanogênese, acontecem dentro da mesma condição operacional. A mesofílica, como foi dito, acontece com a temperatura na faixa de 30 a 35 °C, enquanto a termofílica acontece na faixa de 50 a 57 °C (METCALF & EDDY, 2003).

Segundo Nasr et al. (2012), a digestão anaeróbia em uma única etapa apresenta resultados promissores em alguns sistemas. O autor cita um processo de digestão mesofílica de rejeitos de milho, provenientes da produção de etanol, em que a quantidade de metano obtida seria suficiente para suprir 60% da demanda diária de energia da planta de etanol de milho.

No entanto, a digestão em duas etapas tem sido reportada como uma biotecnologia viável para produzir hidrogênio e metano, em dois biorreatores separados e em série, a partir de uma grande variedade de materiais orgânicos (SCHIEVANO, 2012). A separação das etapas de acidogênese e metanogênese no processo de digestão proporciona maior estabilidade para os

diferentes grupos de microrganismos, e também melhor controle do processo (NASR et al., 2012).

Em um sistema de duas etapas, a acidogênese costuma ser operada com tempos de retenção pequenos, de 3 a 7 dias (METCALF & EDDY, 2003), enquanto a etapa metanogênica tem um período característico de 7 a 15 dias. Este tipo de sistema apresenta um aumento significativo na conversão do substrato e também produz um efluente com demanda química de oxigênio mais baixa, usando-se sistemas contínuos de reatores, o que significa menos gasto com tratamentos posteriores dos efluentes (NASR et al., 2012).

Separar a fermentação em duas etapas e otimizar cada uma separadamente pode melhorar a taxa reacional do processo, maximizar a produção de biogás e tornar o processo mais fácil de ser controlado, operando-se tanto na faixa termofílica quanto na faixa mesofílica (SCHIEVANO, 2012).

Comparando os dois tipos de operação, pode-se destacar três principais vantagens do sistema em duas etapas. A é a melhora da estabilidade no sistema. Em um biorreator funcionando em fase única, um excesso de carga e/ou a presença de substâncias inibidoras, podem levar ao acúmulo de ácidos graxos livres no reator, o que inibe os microrganismos metanogênicos, diminuindo a produção de biogás. Quando se opera em duas etapas, pode-se controlar a alimentação do tanque de metanogênese, evitando-se esse tipo de inibição (SCHIEVANO, 2012; THOMPSON, 2008)

A segunda vantagem do sistema em duas etapas envolve o melhor controle do processo, uma vez que as duas principais populações de microrganismos, acidogênicos e metanogênicos, podem ser mantidas cada uma em suas condições de crescimento ótimo. Elas podem inclusive ser concentradas em biofilmes, o que proporciona menores tempos de retenção para cada um dos reatores. Além disso, separando-se as duas etapas, o volume total necessário para o reator diminui, comparando-se com o sistema em etapa única (THOMPSON, 2008).

A terceira vantagem é a maior concentração de metano na corrente de gás do segundo biodigestor, já que boa parte do gás carbônico é liberado no primeiro reator (THOMPSON, 2008).

Para Schievano et al. (2012), ainda não está claro se as diferentes vias bioquímicas que envolvem o processo de digestão anaeróbia podem ser otimizadas ou não, separando os consórcios microbianos acidogênicos e metanogênicos em duas etapas. Mesmo que esses grupos microbianos difiram em termos de fisiologia, necessidades nutricionais, cinética de crescimento e sensibilidade a condições ambientais, em uma digestão anaeróbia convencional esse microrganismos convivem no mesmo ambiente e a separação em duas etapas pode afetar negativamente as associações sintróficas entre as espécies, afetando principalmente a transferência de hidrogênio entre elas.

Apesar das vantagens e desvantagens do processo em duas etapas, é fato que já existem plantas de produção de biogás operando nesta configuração. Como exemplo do interesse nesse novo tipo de tecnologia, pode-se citar a aquisição, em 2014, pela General Electric (GE) da empresa britânica Monsal, que vende uma tecnologia de produção de biogás em duas etapas (WATER & WASTES DIGEST, 2014).

2.4 Modelos matemáticos de digestores anaeróbios

Existem diversos modelos matemáticos dinâmicos que descrevem o processo de digestão anaeróbia. Nesta seção serão apresentados alguns desses modelos, com suas principais características, e em seguida será descrito em maiores detalhes o modelo de Hill (1983), que foi utilizado neste trabalho para a modelagem do biorreator.

A digestão anaeróbia envolve diversos processos bioquímicos. Processos com várias etapas normalmente possuem uma que é mais lenta e que limita a taxa do processo em geral. Segundo Lyberatos e Skiadas (1999), as primeiras tentativas de modelagem do processo de digestão anaeróbia levaram a modelos que descrevem apenas essas etapas limitantes. No entanto, para diferentes condições operacionais, nem sempre a condição

limitante é a mesma. Por exemplo, Andrews (1969, 1971) considerou a metanogênese acetogênica como a etapa limitante, enquanto Eastman e Ferguson (1981) consideraram a hidrólise de sólidos suspensos biodegradáveis.

Pode-se citar alguns modelos, como o de Graef e Andrews (1974), que não incluem a fase de hidrólise na modelagem. As reações biológicas incluem somente a conversão de ácidos voláteis, especificamente ácido acético, em metano e gás carbônico, pela ação de microrganismos metanogênicos. O modelo conta com cinco variáveis de estado: concentração de substrato, concentração de metanogênicos, concentração de CO₂ dissolvido na fase líquida, pressão parcial de CO₂ na fase gás e alcalinidade do meio. Como resultado, ele pode prever a vazão de metano produzido, a vazão de CO₂ produzido, e a vazão de biogás como uma soma das duas (HAUGEN et al., 2013).

O modelo de Hill e Barth (1977) passa a considerar a etapa de hidrólise e acidogênese, além disso também inclui um fator de inibição para amônia (LYBERATOS e SKIADAS, 1999). Nesta nova modelagem são consideradas nove variáveis de estado, o que torna o modelo bem complexo. Porém, como resultado, ele pode prever além das vazões de metano e CO₂, como o anterior, também a vazão de amônia (NH₃) produzida, e considera a vazão de biogás como a soma das três (HAUGEN et al., 2013).

O modelo de Batstone et al. (2002), conhecido como ADM1 (*Anaerobic Digestion Model No.1*), é considerado um modelo bem complexo de digestão anaeróbia (HAUGEN et al., 2013). Os autores dividem o sistema reacional em dois grupos: reações bioquímicas e reações físico-químicas. As primeiras são reações normalmente catalisadas por enzimas intra ou extracelulares que agem sobre o conjunto de material orgânico biologicamente disponível. Já as reações físico-químicas não são mediadas por fatores biológicos, e abrangem associação/dissociação de íons e transferência de gás e líquido. Uma curiosidade, um tipo de reação que este modelo não inclui são as de precipitação (BATSTONE et al., 2002).

Este modelo é considerado de alta complexidade por possuir trinta e cinco variáveis de estado, e também por ser um modelo muito rígido, já que a dinâmica do pH e do hidrogênio são relativamente rápidas, o que pode tornar a simulação do modelo difícil. Porém, o ADM1 pode prever como resultado as vazões de metano, gás carbônico e hidrogênio e de biogás como sendo a soma das três anteriores (HAUGEN et al., 2013).

Existem ainda diversos outros modelos matemáticos para modelagem da digestão anaeróbia, como: Hill (1983), Moletta et al. (1986), Smith et al. (1998), Bryers (1985), entre outros (LYBERATOS e SKIADAS, 1999). Cada modelo tem sua especificidade, que deve ser considerada para a escolha de qual representará melhor o processo que se deseja modelar.

2.4.1 O Modelo de Hill

A Figura 3 ilustra as etapas do processo de digestão anaeróbia que são consideradas no modelo de Hill.

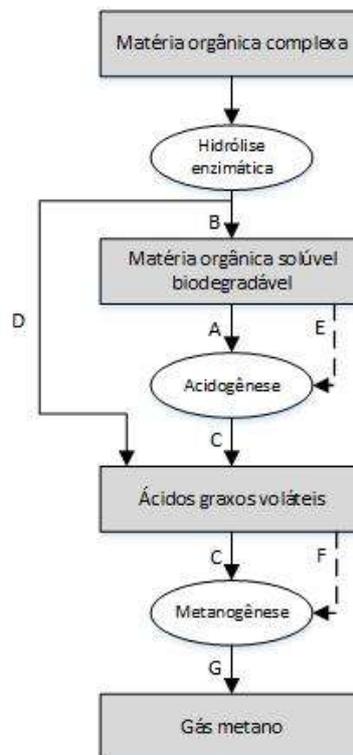


Figura 3 - Etapas do processo de digestão anaeróbia consideradas no modelo de Hill (FONTE: HAUGEN et al., 2013). As etapas A a G são descritas no texto a seguir.

Segundo Haugen et al. (2013), esse modelo é aplicado à biodigestão de resíduos provenientes da criação confinada de aves domésticas, bovinos e suínos, ou da indústria de produtos lácteos. O modelo utiliza dois parâmetros para caracterizar esses substratos: a constante de biodegradabilidade e a constante de acidez. O modelo assume que substrato para a biodigestão são os sólidos voláteis (SV), e calcula a parte biodegradável desse substrato pelas constantes citadas, no entanto não considera a etapa de hidrólise.

O modelo de Hill foi validado com base em dados experimentais com os quatro tipos de matéria-prima citados anteriormente, e pode ser aplicado a uma faixa de temperatura de 20 a 60°C (HASHIMOTO et al., 1981).

As variáveis de estado consideradas no modelo são quatro: concentração de sólidos voláteis biodegradáveis (SVB), concentração de ácidos graxos voláteis (AGV), concentração de bactérias acidogênicas (X_{acid}) e concentração de metanogênicas (X_{met}), e o modelo prevê apenas a vazão de gás metano produzido (F_{met}) (HAUGEN et al., 2013).

A Figura 4 representa o esquema de um digestor em regime contínuo apresentando as variáveis do modelo:

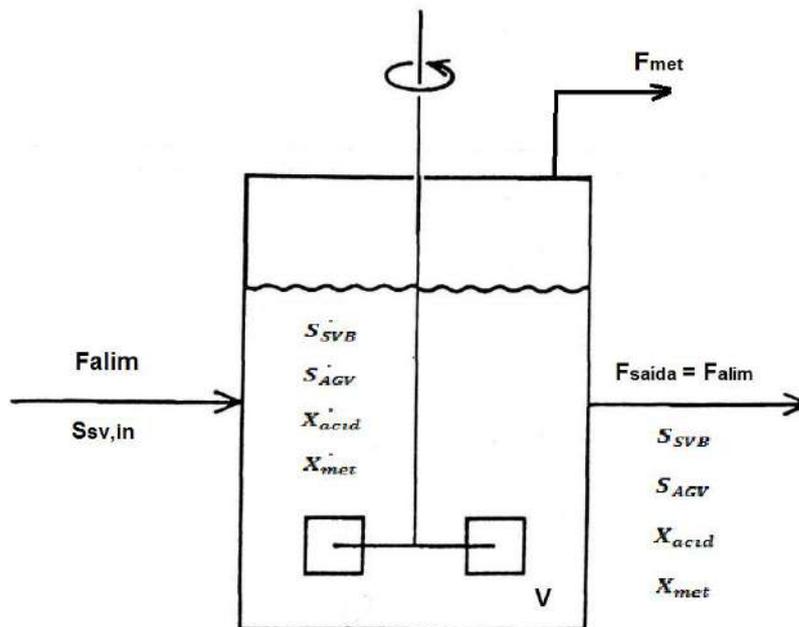


Figura 4 - Esquema de biorreator em regime contínuo. (FONTE: adaptado de ANSEJO & MERCHUK, 1994).

Por fim, serão descritas as equações do modelo de Hill como documentadas no artigo de Haugen et al. (2013). Os autores relatam terem feito algumas modificações nos símbolos utilizados, para ficarem mais semelhantes a outros modelos de digestores anaeróbios, e também que assumiram condições homogêneas para o processo.

A porção de matéria-prima que serve como substrato é calculada conforme a equação 2.1 (etapa A – Figura 3):

$$S_{SVBin} = B_0 * S_{SVin} \quad (2.1)$$

sendo:

S_{SVBin} = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis na corrente de entrada [g SVB/L];

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

S_{SVin} = concentração de sólidos voláteis na corrente de entrada [g SV/L].

A definição da porção de material biodegradável que está inicialmente na forma de ácidos voláteis se dá pela Equação 2.2 (etapa B – Figura 3):

$$S_{AGVin} = A_f * S_{SVBin} \quad (2.2)$$

sendo:

S_{AGVin} = concentração de ácidos graxos voláteis na parcela biodegradável da corrente de entrada [g AGV/L];

A_f = constante de acidez [(gAGV/L)/(gSVB/L)];

Nas Equações 2.3 a 2.6 são apresentados os balanços de massa para sólidos voláteis biodegradáveis, ácidos graxos voláteis, bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas (etapas C, D, E, F respectivamente – Figura 3):

$$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu \frac{1}{Y} X_{acid} \quad (2.3)$$

$$\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGVin} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu \frac{1-Y}{Y} X_{acid} - \mu_C \frac{1}{Y_C} X_{met} \quad (2.4)$$

$$\frac{dX_{acid}}{dt} = \left(\mu - K_d - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{acid} \quad (2.5)$$

$$\frac{dX_{met}}{dt} = \left(\mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}}{V} \right) X_{met} \quad (2.6)$$

sendo:

S_{SVB} = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis [g SVB/L];

S_{AGV} = concentração de ácidos graxos voláteis [g AGV/L];

X_{acid} = concentração de bactérias acidogênicas [g/L];

X_{met} = concentração de arqueas metanogênicas [g /L];

k_1 = constante de rendimento [g SVB/(g/L)];

V = volume efetivo do reator [L];

F_{alim} = vazão de alimentação [L/d] assumida igual a vazão de retirada (volume constante);

μ = taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_c = taxa específica de crescimento de arqueas metanogênicas [1/d];

K_d = taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas [1/d];

K_{dc} = taxa de mortalidade das arqueas metanogênicas [1/d];

Y = coeficiente de rendimento das bactérias acidogênicas [g / g SVB];

Y_c = coeficiente de rendimento das arqueas metanogênicas [g / g AGV].

A taxa de produção de metano é dada pela equação 2.7 (etapa G – Figura 3):

$$F_{met} = V \mu_c K_{met} \frac{1 - Y_c}{Y_c} X_{met} \quad (2.7)$$

Sendo:

F_{met} = vazão de metano [LCH₄/d];

K_{met} = constante de rendimento [L/g];

As taxas de reação μ e μ_c são descritas pelas Equações 2.8 e 2.9, respectivamente:

$$\mu = \mu_m \frac{1}{\frac{K_s}{S_{SVB}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_i}} \quad (2.8)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{1}{\frac{K_{sc}}{S_{AGV}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_{ic}}} \quad (2.9)$$

sendo:

μ_m = taxa específica de crescimento máxima de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_{mc} = taxa específica de crescimento máxima de arqueas metanogênicas [1/d];

K_s = constante de saturação para acidogênese [g SVB/L];

K_{sc} = constante de saturação para metanogênese [g AGV/L];

K_i = constante de inibição de AGV para acidogênese [g AGV/L];

K_{ic} = constante de inibição de AGV para metanogênese [g AGV/L].

As taxas máximas de reação μ_m e μ_{mc} são funções da temperatura do reator (T_{rea}), conforme apresentado na Equação 2.10:

$$\mu_m(T_{rea}) = \mu_{mc}(T_{rea}) = 0.013T_{rea} - 0.129 \quad (2.10)$$

As taxas de mortalidade dos microrganismos acidogênicos e metanogênicos, K_d e K_{dc} respectivamente, são definidas a partir das taxas máximas de reação, conforme apresentado nas Equações 2.11 e 2.12:

$$K_d = 0.1\mu_m \quad (2.11)$$

$$K_{dc} = 0.1\mu_{mc} \quad (2.12)$$

2.4.2 Modelo de Hill modificado

O modelo de Hill (1983) foi modificado por Haugen et al. (2013) para a modelagem de um biorreator contínuo que utiliza como carga resíduos da criação de animais. As modificações feitas pelos autores no modelo visavam facilitar a modelagem do digestor e serão descritas a seguir:

- Novos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 e k_5 substituem os parâmetros de rendimento $1/Y$, $(1-Y)/Y$, $1/Y_c$ e $K_{met}(1-Y_c)/Y_c$, respectivamente, apresentados nas Equações 2.3, 2.4 e 2.7. Com exceção do parâmetro k_3 , todos os outros foram calculados a partir de dados experimentais. O parâmetro k_3 foi obtido a partir dos valores dos parâmetros originais do modelo de Hill.
- As taxas de reação originais do modelo de Hill, Equações 2.8 e 2.9, foram substituídas por funções mais simples de Monod:

$$\mu = \mu_m \frac{S_{SVB}}{K_s + S_{SVB}} \quad (2.13)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{S_{AGV}}{K_{sc} + S_{AGV}} \quad (2.14)$$

sendo:

μ = taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_c = taxa específica de crescimento de arqueas metanogênicas [1/d];

μ_m = taxa específica de crescimento máxima de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_{mc} = taxa específica de crescimento máxima de arqueas metanogênicas [1/d];

S_{SVB} = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis [g SVB/L];

S_{AGV} = concentração de ácidos graxos voláteis [g AGV/L];

K_s = constante de saturação para acidogênese [g SVB/L];

K_{sc} = constante de saturação para metanogênese [g AGV/L].

- As taxas de mortalidade, Equações 2.11 e 2.12, foram substituídas pelas constantes:

$$K_d = 0.02 \quad [1/d] \quad (2.15)$$

$$K_{dc} = 0.02 \quad [1/d] \quad (2.16)$$

sendo:

K_d = taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas [1/d];

K_{dc} = taxa de mortalidade das arqueas metanogênicas [1/d];

- No modelo de Hill (1983), o termo que expressa o tempo de retenção de biomassa, ou seja, o tempo que as bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas permanecem no reator, é V/F_{alim} , que é igual ao tempo de retenção hidráulica do reator. Já no modelo modificado é introduzido um fator b , para expressar que o tempo de retenção de biomassa, ou tempo de retenção de sólidos (TRB), é maior que o hidráulico.

$$T_{rb} = b \frac{V}{F_{alim}} = \frac{V}{\frac{F_{alim}}{b}} \quad (2.17)$$

sendo:

T_{rb} = tempo de retenção de biomassa [d];

V = volume efetivo do reator [L];

F_{alim} = vazão de alimentação [L/d], assumida igual a vazão de retirada (volume constante);

b = índice de tempo de retenção [d/d].

As equações para o modelo de Hill modificado por Haugen et al. (2013), utilizadas para modelagem do digestor anaeróbio, são descritas a seguir..

Primeiramente, define-se a porção de matéria-prima que servirá de substrato (Equação 2.18) e, em seguida, quanto deste substrato já está na forma de ácido (Equação 2.19).

$$S_{SVBin} = B_0 * S_{SVin} \quad (2.18)$$

$$S_{AGVin} = A_f * S_{SVBin} \quad (2.19)$$

sendo:

S_{SVBin} = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis na corrente de entrada [g SVB/L];

S_{AGVin} = concentração de ácidos graxos voláteis na parcela biodegradável da corrente de entrada [g AGV/L];

S_{SVin} = concentração de sólidos voláteis na corrente de entrada [g SV/L];

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

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

Na sequência são apresentados os balanços de massa para sólidos voláteis biodegradáveis (Equação 2.20), ácidos graxos voláteis (Equação 2.21), concentração de bactérias acidogênicas (Equação 2.22) e concentração de arqueas metanogênicas (Equação 2.23).

$$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu k_1 X_{acid} \quad (2.20)$$

$$\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGVin} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu k_2 X_{acid} - \mu_c k_3 X_{met} \quad (2.21)$$

$$\frac{dX_{acid}}{dt} = \left(\mu - K_d - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{acid} \quad (2.22)$$

$$\frac{dX_{met}}{dt} = \left(\mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{met} \quad (2.23)$$

sendo:

X_{acid} = concentração de bactérias acidogênicas [g/L];

X_{met} = concentração de arqueas metanogênicas [g/L];

k_1 = constante de rendimento [g SVB/(g acidogênicas/L)];

k_2 = constante de rendimento [g AGV/(g acidogênicas/L)];

k_3 = constante de rendimento [g AGV/(g metanogênicas/L)].

A vazão de metano é definida na Equação 2.24 a seguir, e as taxas de crescimento das arqueas metanogênicas e bactérias acidogênicas estão descritas pela cinética de Monod, representadas nas Equações 2.13 e 2.14, respectivamente.

$$F_{met} = V \mu_c k_5 X_{met} \quad (2.24)$$

sendo:

F_{met} = vazão de metano [LCH₄/d];

k_5 = constante de rendimento [L/g metanogênicas].

Assim como no modelo de Hill original as taxas máximas de crescimento μ_m e μ_{mc} são dependentes da temperatura do reator (T_{rea}), como mostrado na

Equação 3.10, mas será registrada novamente aqui para facilitar futuras referências.

$$\mu_m(T_{rea}) = \mu_{mc}(T_{rea}) = 0.013T_{rea} - 0.129 \quad (2.25)$$

sendo:

T_{rea} = temperatura do reator [°C].

Após revisar as propriedades e composição do biogás, as reações bioquímicas responsáveis pela formação deste produto, os principais fatores que afetam a digestão anaeróbia e alguns modelos matemáticos que descrevem o processo, este trabalho propõe a modelagem de um biorreator anaeróbio para observação de alguns dos comportamentos relatados na literatura. Com isso, pretende-se fazer um estudo de caso sobre a melhor forma de operação do biorreator, e avaliar quanto alguns parâmetros influenciam no modelo.

Capítulo III– Metodologia

O fluxograma da Figura 5 mostra de forma resumida as etapas desenvolvidas no trabalho.

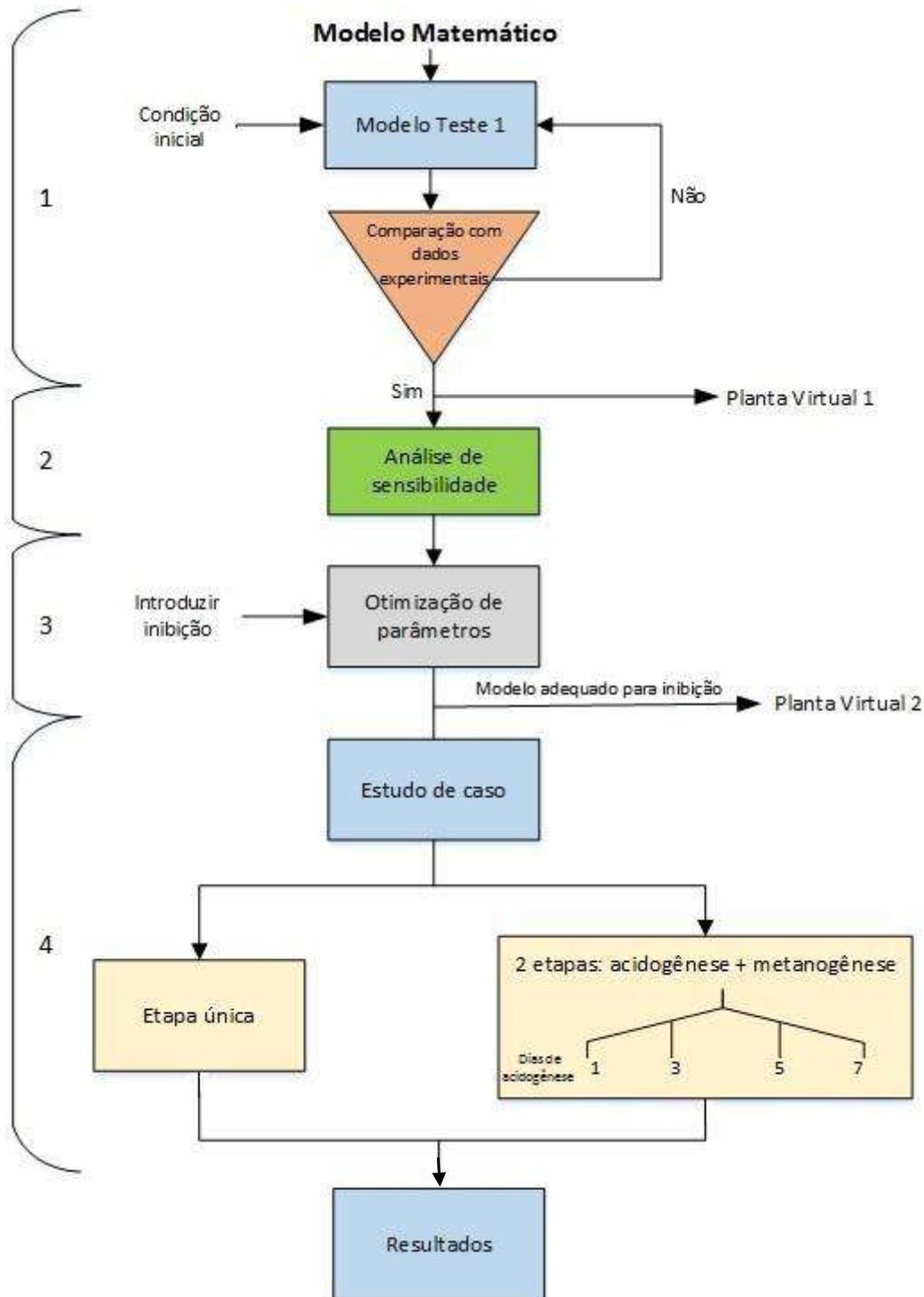


Figura 5 - Etapas desenvolvidas no trabalho.

3.1 Modelagem e Validação do modelo

Para a modelagem do biorreator foi selecionado o modelo matemático descrito por Haugen et al. (2013). Neste artigo, os autores utilizam o modelo de Hill (1983), descrito na seção 2.4.1, como base para modelar um digestor anaeróbio contínuo cujo substrato é o resíduo da criação de animais. Contudo, os autores realizaram algumas modificações no modelo original, e é esse modelo final, apresentado na seção 2.4.2 e chamado de modelo de Hill modificado, que foi utilizado na modelagem deste trabalho.

As equações utilizadas para modelagem do digestor anaeróbio foram as desenvolvidas por Haugen et al. (2013), e são apresentadas no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 - Equações utilizadas para modelagem do digestor anaeróbio.

<u>Equações para modelagem do digestor anaeróbio</u>	
$S_{SVBin} = B_0 * S_{SVin}$	(3.1)
$S_{AGVin} = A_f * S_{SVBin}$	(3.2)
$\frac{dS_{SVB}}{dt} = (S_{SVBin} - S_{SVB}) \frac{F_{alim}}{V} - \mu k_1 X_{acid}$	(3.3)
$\frac{dS_{AGV}}{dt} = (S_{AGVin} - S_{AGV}) \frac{F_{alim}}{V} + \mu k_2 X_{acid} - \mu_c k_3 X_{met}$	(3.4)
$\frac{dX_{acid}}{dt} = \left(\mu - K_d - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{acid}$	(3.5)
$\frac{dX_{met}}{dt} = \left(\mu_c - K_{dc} - \frac{F_{alim}/b}{V} \right) X_{met}$	(3.6)
$F_{met} = V \mu_c k_5 X_{met}$	(3.7)
$\mu = \mu_m \frac{S_{SVB}}{K_s + S_{SVB}}$	(3.8)
$\mu_c = \mu_{mc} \frac{S_{AGV}}{K_{sc} + S_{AGV}}$	(3.9)
$\mu_m(T_{rea}) = \mu_{mc}(T_{rea}) = 0.013T_{rea} - 0.129$	(3.10)

Uma vez definidas as equações matemáticas para o modelo, definiu-se também o valor dos parâmetros, as condições iniciais a serem testadas e os dados experimentais para validação do modelo por comparação. Como para este trabalho não foi realizado nenhum experimento em laboratório que pudesse fornecer esses dados, mais uma vez recorreu-se ao artigo de Haugen et al. (2013), sendo empregados os mesmos valores estabelecidos por Haugen et al. (2013) para os parâmetros k_3 , K_d , K_{dc} , k_{met} e K_{sc} , que foram retirados da literatura, enquanto os parâmetros A_f e B_0 foram estimados através de testes laboratoriais pelos autores.

Os demais parâmetros foram determinados a partir de dados do estado estacionário do reator utilizado como base no artigo, com exceção do parâmetro k_5 , que foi obtido pelos autores a partir de otimização, utilizando o modelo não linear de mínimos quadrados. A Tabela 2 elenca todos os parâmetros utilizados neste trabalho.

O volume (V) foi definido pelo projeto do reator testado no artigo, que foi de 250 litros.

Tabela 2 - Parâmetros do modelo adaptado de Hill.

Parâmetro	Valor	Fonte
V	250 L	HAUGEN et al. (2013)
b	2,90 [d/d]	
k_1	3,89 [g SVB/(g acidogênica/L)]	
k_2	1,76 [g AGV/(g acidogênica/L)]	
k_3	31,7 [g AGV/(g metanogênicas/L)]	Hill (1983)
k_5	26,3 [L/g metanogênicas]	
K_s	15,5 [g SVB/L]	
K_{sc}	3,0 [g AGV/L]	Husain (1998)
K_d	0,02 [1/d]	Batstone et al. (2002)
K_{dc}	0,02 [1/d]	Batstone et al. (2002)
k_{met}	0,5 [L/g metanogênicas]	Hill (1983)
B_0	0,25 [(g SVB/L)/(g SV/L)]	Haugen et al. (2013)
A_f	0,69 [(g SVB/L)/(g SV/L)]	Haugen et al. (2013)

Com o valor dos parâmetros definidos, foi possível lançar mão de um software de simulação para implementar o modelo dinâmico que simula o digestor anaeróbio, que será chamado de: Modelo Teste 1. Para tal, foi utilizado o software MATLAB® (*MATrix LABoratory*) versão 2017.

Dentro das rotinas de resolução de equações diferenciais ordinárias disponíveis no MATLAB, foi utilizada a função *ode45*, que utiliza o método Runge-Kutta, com sintaxe de utilização descrita na Equação 3.11.

$$[t, y] = \text{ode45}(\text{odefun}, \text{tspan}, y_0) \quad (3.11)$$

O argumento *odefun* refere-se ao arquivo contendo as equações diferenciais a serem resolvidas. O argumento *tspan* se refere ao tempo de integração, tempo inicial e final da simulação ($\text{tspan} = [t_0 \ t_f]$), e o ultimo argumento y_0 refere-se às condições iniciais do problema (MATLAB, 2017).

O arquivo de função foi criado com as equações diferenciais descritas no modelo matemático listado no Quadro 1. Para teste do modelo, foram utilizados os dados fornecidos no artigo de Haugen et al. (2013). O estado inicial y_0 foi baseado em uma condição de estado estacionário do biodigestor em $t = 66$ dias, e os valores de entrada, que são F_{alim} , T_{rea} e S_{SVin} , necessários para finalizar o modelo, também foram retirados dessa condição de estado estacionário. A Tabela 3 apresenta esses valores.

Tabela 3 - Entradas e Condição Inicial Considerada na Modelagem

Entrada	
F_{alim}	50 [L/d]
T_{rea}	35 °C
S_{SVin}	32,4 [g SV/L]
<u>Condição inicial</u>	
S_{SVB}	5,81 [g SVB/L]
S_{AGV}	1,13 [g AGV/L]
X_{acid}	1,3 [g acidogênicas/L]
X_{met}	0,39 [g metanogênicas/L]

(FONTE: HAUGEN et al., 2013)

No artigo de Haugen et al. (2013), também é feita uma simulação na qual os valores iniciais são iguais ao estado estacionário em $t = 66$ dias do biorreator, ou seja, os mesmos dados da Tabela 3 com exceção da vazão de alimentação (F_{alim}), para a qual foram utilizados dados em tempo real. Os dados desta simulação foram utilizados como base de comparação para validação do modelo deste projeto.

A próxima etapa foi executar o Modelo Teste 1 com os parâmetros do Tabela 2 (com as condições iniciais e parâmetros de entrada da Tabela 3), e comparar os resultados com os obtidos pelos autores nas mesmas condições. No entanto, como estabelecido nos objetivos deste trabalho, desejava-se comparar formas de operação de biorreatores em batelada, operação em única etapa ou duas etapas (acidogênica e metanogênica). Para isto foi necessário adaptar o Modelo Teste 1 para operar como um reator em batelada e não mais em regime contínuo.

Para simular o Modelo Teste 1 como uma operação em batelada foram feitas alterações nos parâmetros de entrada do processo, considerando nulas a vazão de alimentação (F_{alim}) e a concentração de sólidos voláteis que entram no processo (S_{SVin}) - o reator era carregado apenas no tempo zero com as concentrações iniciais. Os novos valores de entrada e condição inicial podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 - Entradas e condição inicial consideradas na modelagem do reator em batelada.

Entrada	
F_{alim}	0 [L/d]
T_{rea}	35 °C
S_{SVin}	0 [g SV/L]
<u>Condição inicial</u>	
S_{SVB}	5,81 [g SVB/L]
S_{AGV}	1,13 [g AGV/L]
X_{acid}	1,3 [g acidogênicas/L]
X_{met}	0,39 [g metanogênicas/L]

(FONTE: adaptado de HAUGEN et al., 2013)

Com o intuito de assegurar que o Modelo Teste 1 representa uma operação em batelada de forma fidedigna, foram realizados alguns testes em condições nas quais se conhece o perfil de comportamento da operação em batelada. Os testes feitos foram os seguintes:

- Teste 1: verificar se os perfis de comportamento das variáveis de estado em operação em batelada condizem com os perfis da literatura.
- Teste 2: na condição de ausência de arqueas metanogênicas não deve haver produção de metano já que estas arqueas são responsáveis pela produção de gás metano (METCALF & EDDY, 2003).
- Teste 3: na ausência de bactérias acidogênicas e sem concentração inicial de ácidos graxos voláteis, não deve ocorrer o consumo do substrato, pois este é metabolizado por estas bactérias, e também não deve ocorrer produção de metano, já que o substrato para os microrganismos metanogênicos é produzido na acidogênese (METCALF & EDDY, 2003).

Para o primeiro teste buscou-se uma fonte na literatura que descrevesse o comportamento da biomassa em uma batelada. Segundo Metcalf & Eddy (2003), o comportamento das bactérias em uma operação em batelada pode ser descrito em quatro fases, que são: fase *lag*, fase de crescimento exponencial, fase estacionária e fase de morte. Neste teste 1, o Modelo Teste 1 foi simulado com os parâmetros da Tabela 2 e as condições descritas nas Tabelas 4, com um tempo de simulação de 25 dias ($t_{span} = [0 \ 25]$), e foi observado se o perfil das respostas comparativamente ao comportamento descrito por Metcalf & Eddy (2003). Os Testes 2 e 3 também foram feitos com um tempo de simulação de 25 dias, sendo o primeiro com concentração nula de metanogênicas e o segundo com concentrações nulas de acidogênicas e ácidos graxos livres como condição inicial.

Depois de averiguar se o Modelo Teste 1 estava bem ajustado aos dados experimentais e se representava uma operação em batelada de forma

fidedigna, este passou a ser chamado de Planta Virtual 1 (Apêndice 1), a partir da qual foi realizada a análise de sensibilidade descrita na próxima seção.

3.2 Análise de sensibilidade

Com o intuito de avaliar para quais parâmetros o modelo de Hill adaptado é mais sensível, decidiu-se medir o efeito de uma perturbação de 10% em cada um dos doze parâmetros descritos na Tabela 2. O efeito dessa perturbação foi medido para cinco variáveis do modelo, que são: concentração de sólidos voláteis biodegradáveis (S_{SVB}), concentração de ácidos graxos voláteis biodegradáveis (S_{AGV}), concentração de bactérias acidogênicas (X_{acid}), concentração de arqueas metanogênicas (X_{met}) e vazão de metano produzido (F_{met}).

Para realizar a análise de sensibilidade, as condições iniciais e as entradas utilizadas foram as mesmas descritas na Tabela 4. Na definição do tempo de operação da batelada, segundo Metcalf & Eddy (2003), um processo de digestão anaeróbia tratando resíduos sólidos municipais necessita de mais de 30 dias para se alcançar a conversão total dos sólidos. Porém, como a matéria-prima utilizada por Haugen et al. (2013) são dejetos de animais, e também como observou-se que em um período de 30 dias a concentração de substrato simulada pela Planta Virtual 1 já era baixa, foi definido que este período seria suficiente para a operação em batelada.

Em seguida, foi implementado no código da Planta Virtual 1 uma equação para o cálculo da sensibilidade. Foi utilizada a equação descrita em Haugen et al. (2013) para calcular a sensibilidade relativa, com apenas algumas alterações na nomenclatura das variáveis para facilitar a compatibilidade com os parâmetros já descritos neste trabalho.

$$S_{v,p} = \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{v}{p}} \approx \frac{\frac{\Delta v}{v_0}}{\frac{\Delta p}{p_0}} = \frac{\frac{v_1 - v_0}{v_0}}{\frac{p_1 - p_0}{p_0}} \quad (3.12)$$

sendo :

$S_{v,p}$ = sensibilidade relativa do parâmetro v em relação ao parâmetro p.;

v = parâmetro para o qual é avaliada a sensibilidade;

p = parâmetro no qual é feito o pulso;

v_0 = valor do parâmetro v sem o pulso;

v_1 = valor do parâmetro v após o pulso;

p_0 = valor do parâmetro p sem o pulso ;

p_1 = valor do parâmetro p após o pulso;

Em cada teste, apenas um dos parâmetros sofreu aumento de 10% no seu valor, enquanto os demais permaneceriam inalterados. A Tabela 5 resume os casos de análises de sensibilidade estudados.

Tabela 5 - Casos de análise de sensibilidade testados na Planta Virtual 1.

Parâmetros (p)		Variáveis (v)				
		S _{Svb}	S _{Agv}	X _{acid}	X _{met}	F _{met}
1	V	S _{Ssvb,V}	S _{Sagv,V}	S _{Xacid,V}	S _{Xmet,V}	S _{Fmet,V}
2	b	S _{Ssvb,b}	S _{Sagv,b}	S _{Xacid,b}	S _{Xmet,b}	S _{Fmet,b}
3	k ₁	S _{Ssvb,k1}	S _{Sagv,k1}	S _{Xacid,k1}	S _{Xmet,k1}	S _{Fmet,k1}
4	k ₂	S _{Ssvb,k2}	S _{Sagv,k2}	S _{Xacid,k2}	S _{Xmet,k2}	S _{Fmet,k2}
5	k ₃	S _{Ssvb,k3}	S _{Sagv,k3}	S _{Xacid,k3}	S _{Xmet,k3}	S _{Fmet,k3}
6	k ₅	S _{Ssvb,k5}	S _{Sagv,k5}	S _{Xacid,k5}	S _{Xmet,k5}	S _{Fmet,k5}
7	K _s	S _{Ssvb,Ks}	S _{Sagv,Ks}	S _{Xacid,Ks}	S _{Xmet,Ks}	S _{Fmet,Ks}
8	K _{sc}	S _{Ssvb,Ksc}	S _{Sagv,Ksc}	S _{Xacid,Ksc}	S _{Xmet,Ksc}	S _{Fmet,Ksc}
9	K _d	S _{Ssvb,Kd}	S _{Sagv,Kd}	S _{Xacid,Kd}	S _{Xmet,Kd}	S _{Fmet,Kd}
10	K _{dc}	S _{Ssvb,Kdc}	S _{Sagv,Kdc}	S _{Xacid,Kdc}	S _{Xmet,Kdc}	S _{Fmet,Kdc}
11	B ₀	S _{Ssvb,B0}	S _{Sagv,B0}	S _{Xacid,B0}	S _{Xmet,B0}	S _{Fmet,B0}
12	A _f	S _{Ssvb,Af}	S _{Sagv,Af}	S _{Xacid,Af}	S _{Xmet,Af}	S _{Fmet,Af}

Para que fosse possível observar a influência do tempo na sensibilidade de cada variável analisada, os cálculos foram feitos para todo o intervalo da batelada, desde o tempo inicial até o tempo final. Assim, seria possível

observar se, por exemplo, um parâmetro teria influência somente no início ou ao final do processo de digestão anaeróbia, ou se sua influência seria crescente ou decrescente com o decorrer da operação.

Uma rotina para cálculos sucessivos das respostas do modelo em todos os intervalos de tempo foi adicionada ao código fonte da Planta Virtual 1, sendo que em cada uma dessas operações um parâmetro foi perturbado (em 10%) em relação aos valores da Tabela 4, mantendo-se os demais constantes. A primeira operação foi calculada com os valores listados na Tabela 4, para poder servir como valor de referência. Com esses dados, foram calculados os valores de sensibilidade relativa das cinco respostas em todos os intervalos de tempo, e esses resultados foram salvos em um banco de dados, com base na Equação 3.12.

Esse banco de dados foi utilizado para gerar cinco gráficos que permitiram avaliar qual parâmetro influenciava mais cada uma das respostas estudadas (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} , X_{met} e F_{met}). Os parâmetros mais relevantes foram utilizados na etapa de otimização da Planta virtual 1.

3.3 Modelo com inibição e otimização de parâmetros

Nesta etapa do trabalho, abordou-se a necessidade de incluir no modelo Planta Virtual 1 um fator de inibição para os microrganismos acidogênicos e metanogênicos, visando avaliar o impacto da estratégia de operação na inibição.

Para que o modelo incluísse inibição dos microrganismos acidogênicos e metanogênicos, optou-se por utilizar as expressões de taxas de reação (μ e μ_c) originais do modelo de Hill, descritas na seção 2.4.1. Essas expressões são descritas nas Equações 3.13 e 3.14.

$$\mu = \mu_m \frac{1}{\frac{K_s}{S_{SVB}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_i}} \quad (3.13)$$

$$\mu_c = \mu_{mc} \frac{1}{\frac{K_{sc}}{S_{AGV}} + 1 + \frac{S_{AGV}}{K_{ic}}} \quad (3.14)$$

sendo:

μ = taxa específica de crescimento de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_c = taxa específica de crescimento de arqueas metanogênicas [1/d];

μ_m = taxa específica de crescimento máxima de bactérias acidogênicas [1/d];

μ_{mc} = taxa específica de crescimento máxima de arqueas metanogênicas [1/d];

K_s = constante de saturação para acidogênese [g SVB/L];

K_{sc} = constante de saturação para metanogênese [g AGV/L];

S_{SVB} = concentração de sólidos voláteis biodegradáveis [g SVB/L];

S_{AGV} = concentração de ácidos graxos voláteis [g AGV/L];

K_i = constante de inibição de AGV para acidogênese [g AGV/L];

K_{ic} = constante de inibição de AGV para metanogênese [g AGV/L].

No entanto, como Haugen et al. (2013) não utilizaram inibição para modelar seu biorreator, foi necessário estimar os valores de K_i e K_{ic} por uma rotina de otimização. Nesta mesma rotina, incluiu-se também os parâmetros mais relevantes obtidos na análise de sensibilidade, visando obter valores ótimos para os mesmos.

Na regressão dos parâmetros, são considerados dados os resultados obtidos pelo modelo de Haugen et al. (2013), visto que estes foram ajustados a seus experimentos em planta piloto. Utilizou-se o método dos mínimos quadrados, no qual é minimizada a soma dos quadrados dos resíduos entre a resposta predita e os dados.

As variáveis ajustadas foram as quatro variáveis de estado do modelo de Haugen et al. (2013), ou seja, n é igual a quatro. Sendo que. A função objetivo, ou a função para a qual se desejava encontrar o menor valor, foi definida como sendo a soma do quadrado dos erros das quatro variáveis citadas acima.

$$F_{obj} = S_r = \sum_{i=1}^4 e_i^2 = \sum_{i=1}^4 (y_{iexp} - y_i)^2 \quad (3.15)$$

Sendo F_{obj} a função objetivo, a ser minimizada. A concentração de sólidos voláteis biodegradáveis (S_{SVB}) corresponde a y_1 , a concentração de ácidos graxos voláteis (S_{AGV}) é y_2 , a concentração de bactérias acidogênicas (X_{acid}) é y_3 e a concentração de arqueas metanogênicas (X_{met}) é y_4 . O subscrito *exp* refere-se aos dados experimentais, enquanto i relaciona-se ao i -ésimo instante de tempo.

A função *fminsearch* pode ser utilizada para a minimização da função descrita na Equação 3.15. Ela é baseada no método de Nelder-Mead, um método direto de busca que utiliza apenas o valor da função, não necessitando das derivadas, e que consegue lidar com funções objetivo não suaves (CHAPRA, 2013). Contudo, trata-se de uma função que otimiza problemas não-lineares irrestritos. Para restringir o espaço de busca (limitar as variáveis de decisão a valores próximos aos da literatura), foi adotada uma mudança de variável. Assim, definiram-se valores máximo e mínimo para cada um dos parâmetros ajustados. Decidiu-se que estes poderiam assumir um valor mínimo de 70% do valor inicial da busca, e um valor máximo 30% maior que este, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Faixa de variação dos parâmetros na otimização.

<u>Valor Mínimo (p_{min})</u>	<u>Aproximação inicial (p_0)</u>	<u>Valor máximo (p_{max})</u>
$0,7 \cdot p_0$	p_0	$1,3 \cdot p_0$

A expressão utilizada para fazer a mudança de variável foi:

$$\theta_i = \sqrt{\frac{p_i - p_{i,min}}{p_{i,max} - p_i}} \quad (3.16)$$

sendo:

θ_i = novo parâmetro a ser otimizado;

p_i = parâmetro p original do modelo;

$p_{i,min}$ = valor mínimo estipulado para o parâmetro original p ;

$p_{i,máx}$ = valor máximo estipulado para o parâmetro original p ;

i = número de parâmetros a serem otimizados;

A transformação inversa é dada na Equação 3.24.

$$p_i = p_{i,min} + (p_{i,máx} - p_{i,min}) \frac{\theta_i^2}{1 + \theta_i^2} \quad (3.17)$$

Para os parâmetros apontados como mais impactantes nas respostas pela análise de sensibilidade. Para estes, os valores iniciais foram os mesmos da Tabela 2, conforme determinado por Haugen et al. (2013). Já para os parâmetros de inibição, K_i e K_{ic} , procurou-se na literatura um valor que pudesse servir de base. Palatsi et al. (2010) estimaram o valor da constante de inibição para bactérias acidogênicas (K_i) em uma batelada como sendo igual a 3,35 g DQO/L, onde DQO é a demanda química de oxigênio, sendo o valor utilizado como aproximação inicial de K_i . Adicionalmente, Palatsi et al. (2010) sugerem que o valor de K_{ic} é menor que o primeiro. Assim, para aproximação inicial para este parâmetro, foi utilizado metade do valor de K_i .

Como as unidades dos parâmetros de inibição no modelo de Hill (1983) são medidas em g ácidos graxos voláteis/L, foi assumido que a massa de AGV seria equivalente a massa de DQO. Considerando que a concentração de AGV é medida como g ácido acético/L e que a conversão de ácido acético em DQO apresenta um fator de 1,07, tal suposição foi acertada. Os valores iniciais das constantes de inibição são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de aproximação inicial para as constantes de inibição.

K_{i0}	3,35 g AGV/L
K_{ic0}	1,68 g AGV/L

(FONTE: adaptado de PALATSI et al. ,2010)

O modelo ajustado é denominado Planta Virtual 2 (Apêndice 2), que permite avaliar o processo de digestão anaeróbia em uma única etapa com a separação das fases de acidogênese e metanogênese.

3.4 Estudo de caso: Biodigestão em uma ou duas etapas

Com a Planta Virtual 2 disponível, a última etapa do trabalho foi ~~uma~~ comparar dois modos de operar o biodigestor, a forma clássica (em única etapa) e a biodigestão em duas etapas, na qual se separa a fase de acidogênese da fase de metanogênese.

Para o processo em uma única etapa, onde a acidogênese e a metanogênese acontecem em uma mesma batelada, decidiu-se manter o padrão utilizado anteriormente de 30 dias de operação, já que neste período foi observado que a concentração de sólidos voláteis biodegradáveis (S_{SVB}) já não era mais significativa. Para definir a temperatura de reação (T_{rea}), manteve-se a sugestão de Haugen et al. (2013) de 35°C. As condições de entrada também foram as mesmas utilizadas na seção 3.1 para validação do modelo (Tabela 4). A Tabela 8 resume os parâmetros assumidos para a operação em etapa única.

Tabela 8 - Condições de operação da batelada em etapa única.

<u>Entrada</u>	
F_{alim}	0 [L/d]
T_{rea}	35 °C
S_{SVin}	0 [g SV/L]
<u>Condição inicial</u>	
S_{SVB}	5,81 [g SVB/L]
S_{AGV}	1,13 [g AGV/L]
X_{acid}	1,3 [g acidogênicas/L]
X_{met}	0,39 [g metanogênicas/L]
<u>Tempo de operação</u>	
$t_{operação}$	30 dias

Para a operação em duas etapas, quando a acidogênese e a metanogênese acontecem em condições diferentes, buscou-se fontes na literatura que sugerissem formas de conduzir essa operação. De acordo com Metcalf & Eddy (2003), uma forma típica de operar em duas etapas seria conduzir primeiro a etapa de acidogênese de 3 a 7 dias com temperaturas

entre 50 e 60°C e, em seguida, operar a etapa de metanogênese de 7 a 15 dias, com temperaturas entre 30 e 35°C.

Como se desejava comparar o processo em duas etapas com o processo em etapa única, foi decidido que o tempo total de operação das duas situações deveria ser igual, 30 dias. Então, como decisão tem-se a fração de dias dedicados à etapa de acidogênese (etapa 1) e à metanogênese (etapa 2). Com base nos dados de Metcalf & Eddy (2003), foram montados 4 casos a serem estudados, com tempos de acidogênese variando entre 1, 3, 5 e 7 dias, e tempos de metanogênese variando entre 29, 27, 25 e 23 dias.

Adicionalmente, foram adotadas 3 premissas. A primeira é que as temperaturas de operação das duas fases seriam o extremo inferior da etapa 1, 50°C, e o extremo superior da etapa 2, 35°C, conforme sugerido por Metcalf & Eddy (2003), pois desta maneira os gastos energéticos para resfriar o conteúdo da primeira etapa para a segunda seriam menores. A segunda premissa trata de não fazer a etapa 2 estritamente metanogênica, pois para isso seria necessária uma operação intermediária para separação das bactérias acidogênicas. Então, na segunda fase da operação, tenta-se favorecer a ação dos microrganismos metanogênicos, porém, ainda há a presença de bactérias acidogênicas na etapa 2, com a concentração inicial igual à final da etapa 1. A terceira e última premissa é de realizar as duas etapas como sendo bateladas simples com o mesmo volume, ou seja, ao final da etapa 1 todo o conteúdo do biorreator é transferido para outro vaso onde são adicionados os microrganismos metanogênicos, sem alteração do volume útil do reator.

As concentrações iniciais da etapa 1 foram iguais às da operação em etapa única, com exceção da concentração de arqueas metanogênicas, que foi considerada nula ($X_{met} = 0$ g/L). Na etapa 2, as condições iniciais foram consideradas como sendo iguais às concentrações finais da etapa 1, com exceção novamente da concentração de arqueas metanogênicas, que foi considerada igual a 0,39 g/L ($X_{met} = 0,39$ g/L), valor utilizado no processo em etapa única. A Tabela 9 resume as condições adotadas.

Tabela 9 - Condições de operação da batelada em duas etapas.

<u>Entrada</u>		
	Acidogênese	metanogênese
F_{alim}	0 [L/d]	0 [L/d]
T_{rea}	50 °C	35 °C
S_{SVin}	0 [g SV/L]	0 [g SV/L]
<u>Condição inicial</u>		
	Acidogênese	metanogênese
S_{SVB}	5,81 [g SVB/L]	Concentração final da acidogênese
S_{AGV}	1,13 [g AGV/L]	Concentração final da acidogênese
X_{acid}	1,3 [g acidogênicas/L]	Concentração final da acidogênese
X_{met}	0,0 [g metanogênicas/L]	0,39 [g metanogênicas/L]
<u>Tempo de operação</u>		
	Acidogênese	metanogênese
$t_{operação}$	1 - 7 dias	23 - 29 dias

Em suma, foram testados cinco modos de operação do digestor anaeróbico modelado pela Planta virtual 2, visando identificar aquela com maior produção de metano acumulado ao longo dos 30 dias. A Tabela 10 resume as situações testadas.

Tabela 10 - Casos estudados de biodigestão em etapa única e duas etapas.

	Etapa única		Acidogênese		Metanogênese	
	$t_{operação}$ (dias)	T_{rea} (°C)	$t_{operação}$ (dias)	T_{rea} (°C)	$t_{operação}$ (dias)	T_{rea} (°C)
Caso 1	30	35	X	X	X	X
Caso 2	X	X	1	50	29	35
Caso 3	X	X	3	50	27	35
Caso 4	X	X	5	50	25	35
Caso 5	X	X	7	50	23	35

Para que fosse possível comparar a quantidade de metano acumulada ($F_{met,ac}$) em cada um dos casos analisados, foi necessário calcular a integral da

curva de vazão de metano produzido (F_{met}), que é dada em L CH₄/d, no tempo de operação de 30 dias, uma vez que o modelo de Haugen et al. (2013) não fornece uma equação para o cálculo deste acumulado.

A integral da curva foi feita com base em um polinômio de grau dez, como na Equação 3.18, ajustando a curva de vazão de metano (F_{met}) com a função do MATLAB chamada *polyfit*. Em seguida utilizou-se a função *int* do MATLAB para calcular a integral do polinômio encontrado anteriormente, como na Equação 3.19.

$$\begin{aligned} poli_{F_{met}} = & a_0 * x^{10} + a_1 * x^9 + a_2 * x^8 + a_3 * x^7 + a_4 * x^6 + a_5 * x^5 \\ & + a_6 * x^4 + a_7 * x^3 + a_8 * x^2 + a_9 * x + a_0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$F_{met,ac} = \int_0^{30} poli_{F_{met}} dt \quad (3.19)$$

Assim, foi possível comparar a quantidade total de metano produzida em cada um dos casos estudados, e verificar se a operação em duas etapas oferece ou não vantagens para a produção de biogás.

Capítulo IV – Resultados

Este capítulo dedica-se a expor e analisar os resultados obtidos. Para facilitar a análise, estes serão apresentados na mesma ordem que foram no Capítulo 3, primeiro a validação do modelo, seguida da análise de sensibilidade, mostrando quais os parâmetros de maior influência sobre as variáveis de estado propostas por Haugen et al. (2013), a otimização do modelo de biorreator considerando a influência da inibição, chamado de Planta Virtual 2, e por fim, expõe o objetivo final, uma comparação da produção de metano em biorreator em etapa única ou em duas etapas.

4.1 Validação do modelo

Após a implementação do Modelo Teste 1 em MATLAB, este foi testado com os parâmetros e condições iniciais de um caso simulado por Haugen et al. (2013). A seguir são apresentados primeiramente os resultados relatados no artigo, e em seguida os resultados obtidos com o Modelo Teste 1 para comparação.

Haugen et al. (2013) utilizam os parâmetros descritos na Tabela 2, e as condições iniciais e entradas descritas na Tabela 3, com exceção da vazão de alimentação (F_{alim}), para qual não utilizam um valor fixo e sim um perfil de vazão em tempo real, conforme apresentado na Figura 6.



Figura 6 - Vazão de alimentação ao longo do tempo de operação do biorreator utilizada na simulação de HAUGEN et al., 2013. (FONTE: adaptado de HAUGEN et al., 2013).

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos por Hagen et al. (2013) para as variáveis de estado (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}), comparando as duas primeiras, concentração de sólidos voláteis e concentração de ácidos graxos livres, com valores medidos em laboratório por Haugen et al. (2013). A Figura 8 apresenta a vazão de metano calculada pelos autores, também comparada com dados do biorreator (experimentos dos autores).

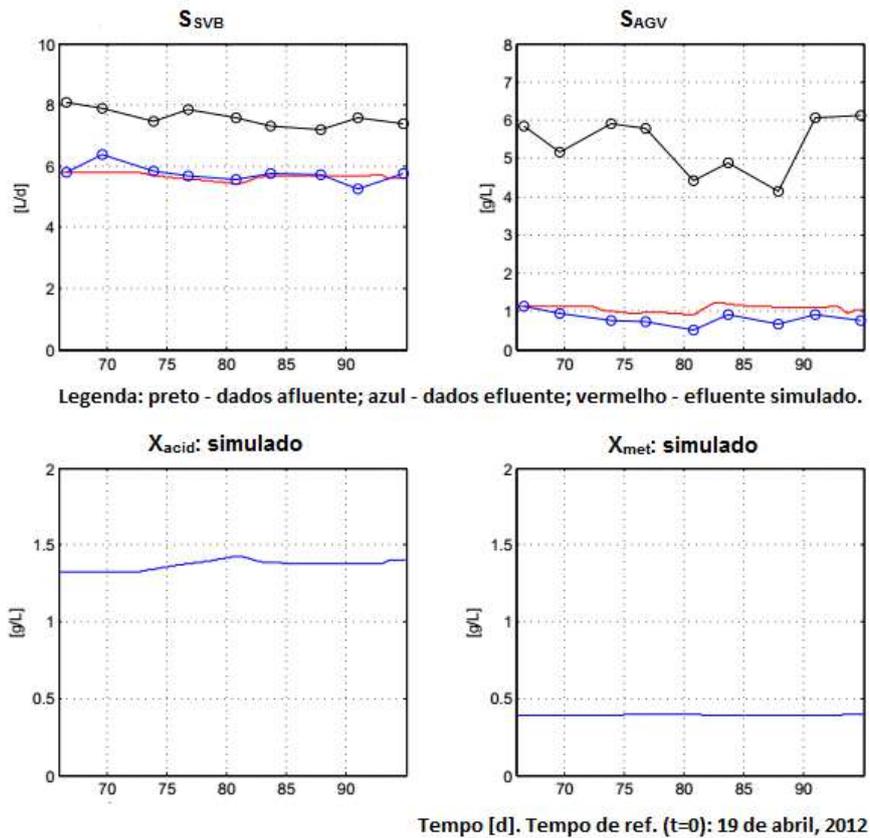


Figura 7 Variáveis de estado (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}) obtidas ao longo do tempo de operação do biorreator (FONTE: adaptado de HAUGEN et al., 2013).

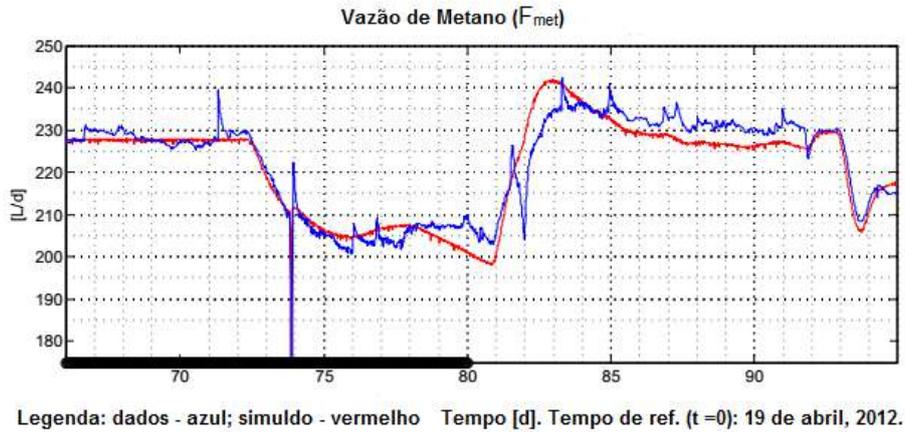


Figura 8 - Vazão de metano obtida ao longo do tempo de operação do biorreator (FONTE: adaptado de HAUGEN et al., 2013).

Com base nesses dados, o Modelo Teste 1 também foi executado com os parâmetros da Tabela 2 e com as condições iniciais e entradas da Tabela 3, sendo o modelo testado com vazão de alimentação (F_{alim}) constante. Para este teste, o tempo de simulação foi definido ente 0 e 100 dias ($tspan = [0 \ 100]$). Porém, a escala dos gráficos foi ajustada entre $t = 60$ dias e $t = 100$ dias para facilitar a comparação visual. As Figuras 9 e 10 mostram os resultados obtidos com a simulação do Modelo Teste 1.

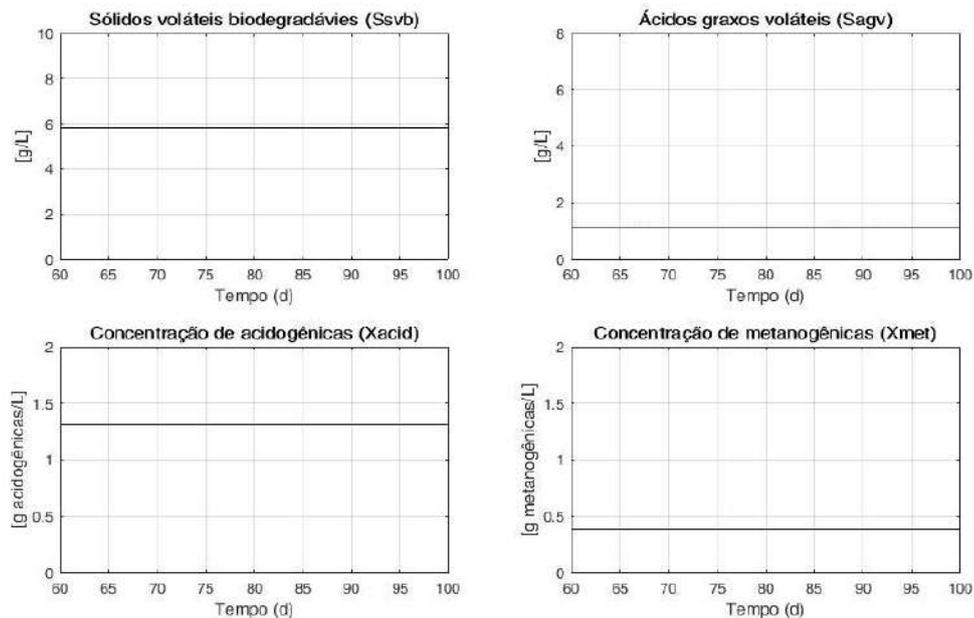


Figura 9 - Variáveis de estado (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}) ao longo do tempo de operação do biorreator pelo Modelo Teste 1.

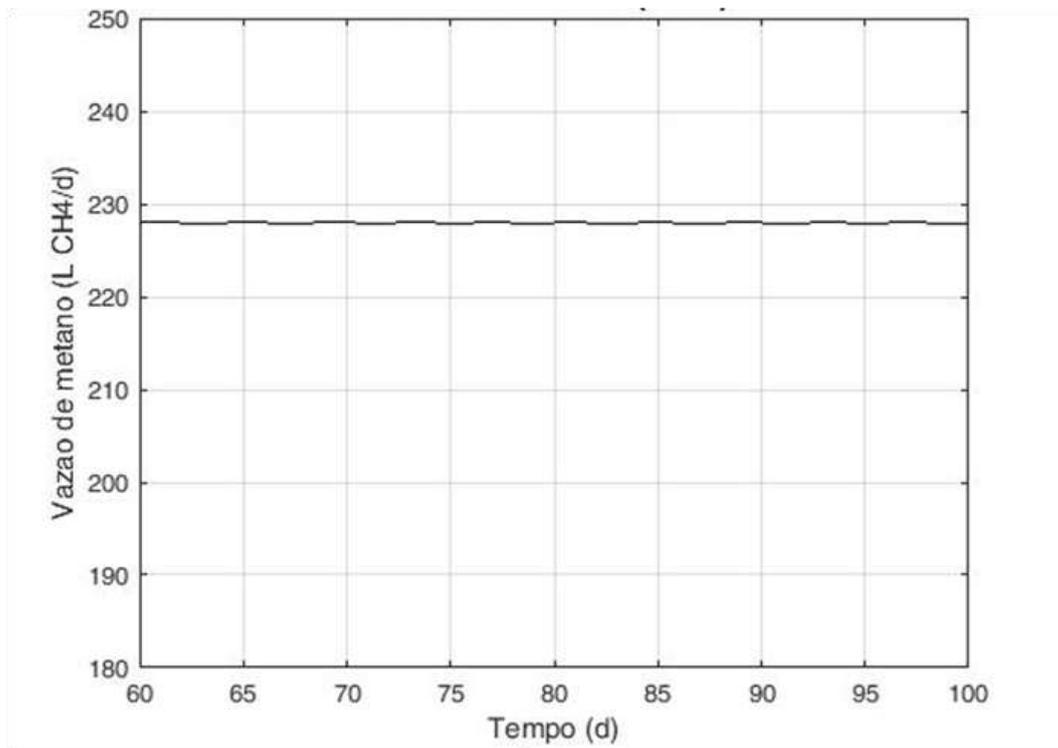


Figura 10 - Vazão de metano ao longo do tempo, simulada pelo Modelo Teste 1.

Observando-se as Figuras 7 e 8, pode-se notar que o comportamento das variáveis de estado no Modelo Teste 1 é bastante semelhante ao reportado por Haugen et al. (2013). A concentração de sólidos voláteis biodegradáveis (S_{SVB}), que é representada no primeiro gráfico superior à esquerda nas duas figuras, permaneceu próxima a 6 g/L em ambas as simulações. A concentração de ácidos graxos voláteis (S_{AGV}), representada no gráfico superior à direita, também mostrou comportamentos semelhantes nas duas simulações, com concentração em torno de 1 g/L. O mesmo acontece para as concentrações de bactérias acidogênicas (X_{acid}) e arqueas metanogênicas (X_{met}), nos dois gráficos inferiores, que em ambas as simulações ficaram com concentrações próximas a 1,3 g/L e 0,4 g/L, respectivamente.

Para comparar as Figura 8 e 10, baseou-se no trecho em que a vazão de alimentação da simulação de Haugen et al. (2013) era aproximadamente constante e igual a 50 L/d, entre $t = 55$ e 72 dias. Neste intervalo, a vazão simulada de metano (F_{met}) era pouco superior a 225 L CH₄/d. Na simulação do Modelo Teste 1 empregou-se uma vazão de alimentação (F_{alim}) constante de 50 L/d, percebendo-se no gráfico da Figura 9 que a vazão de metano

apresentou comportamento linear e valor bem próximo ao obtido por Haugen et al. (2013).

A partir desta comparação, conclui-se que o Modelo Teste 1 está bem ajustado aos parâmetros descritos por Haugen et al. (2013), e representa adequadamente o biorreator estudado pelos autores.

A seguir, foram feitos os três testes descritos na metodologia. O primeiro teste tinha o intuito de verificar se em uma operação em batelada o comportamento dos microrganismos acidogênicos e metanogênicos, a as concentrações de substrato (S_{SVB} e S_{AGV}) simuladas pelo Modelo Teste 1 apresentavam as fases típicas de uma batelada: fase *lag*, crescimento exponencial, fase estacionária e morte. As Figuras 11 e 12 apresentam os perfis de biomassa e substrato resultantes de uma simulação em batelada, com os dados de entrada da Tabela 4, no Modelo Teste 1.

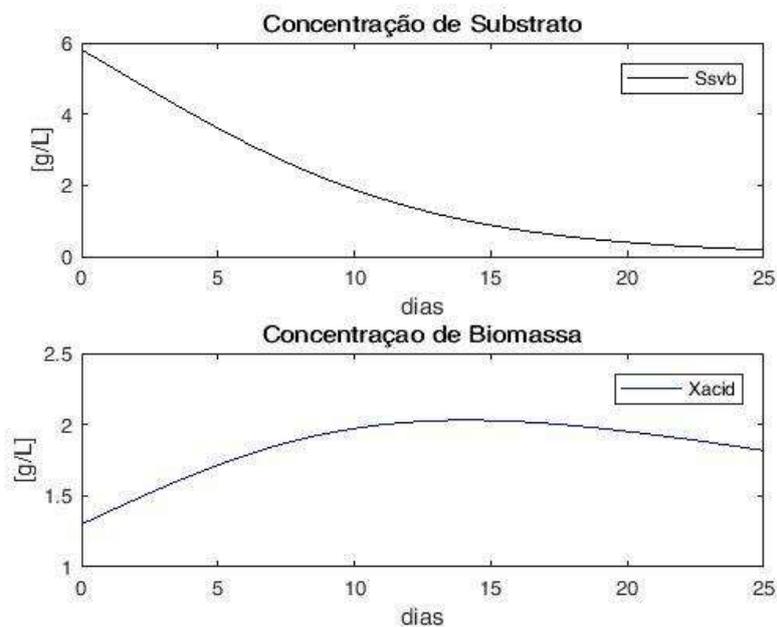


Figura 11 - Perfil de comportamento das concentrações de bactérias acidogênicas e de substrato durante uma operação em batelada pelo Modelo Teste 1.

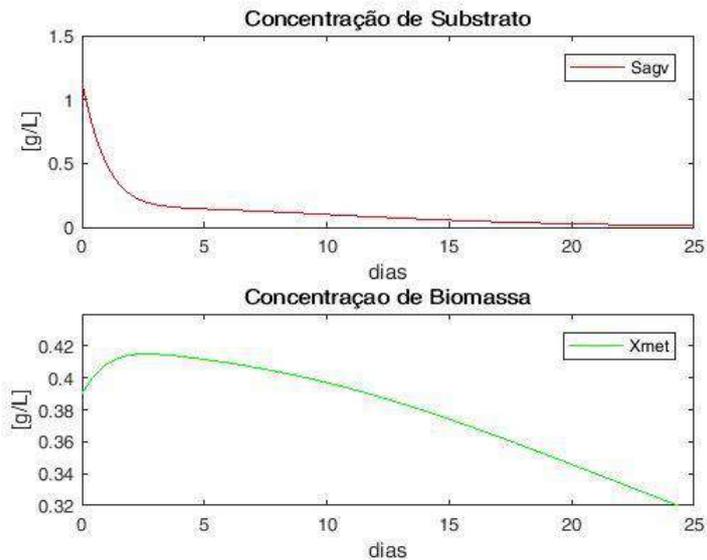


Figura 12 - Perfil de comportamento das concentrações de arqueas metanogênicas e substrato durante uma operação em batelada pelo Modelo Teste 1.

Observando-se todas as fases relatadas na literatura, com exceção apenas da fase *lag*, o que pode ser explicado pelo fato de ela acontecer em um intervalo de tempo muito menor que as outras em função de biomassa adaptada. Pode-se observar também que a taxa máxima de crescimento das arqueas metanogênicas (0,01 g/L.d), obtida pela divisão da variação da concentração pelo tempo na fase exponencial, é menor que a das acidogênicas (0,04 g/L.d) nesta mesma fase, o que também é um comportamento esperado na literatura (FERNANDES, 2017). A partir destas observações, considerou-se que o modelo teve o perfil esperado para uma operação em batelada.

Para o segundo teste, com o objetivo de verificar se o comportamento das arqueas metanogênicas, com relação à produção de metano, estava coerente. Para tal, foram utilizadas novamente as condições de entrada e condições iniciais da Tabela 4, com exceção da concentração de arqueas metanogênicas, que foi definida como zero, condição de ausência destas. Neste teste, era esperado que não houvesse produção de gás metano. O comportamento das variáveis de estado pode ser visto na Figura 13.

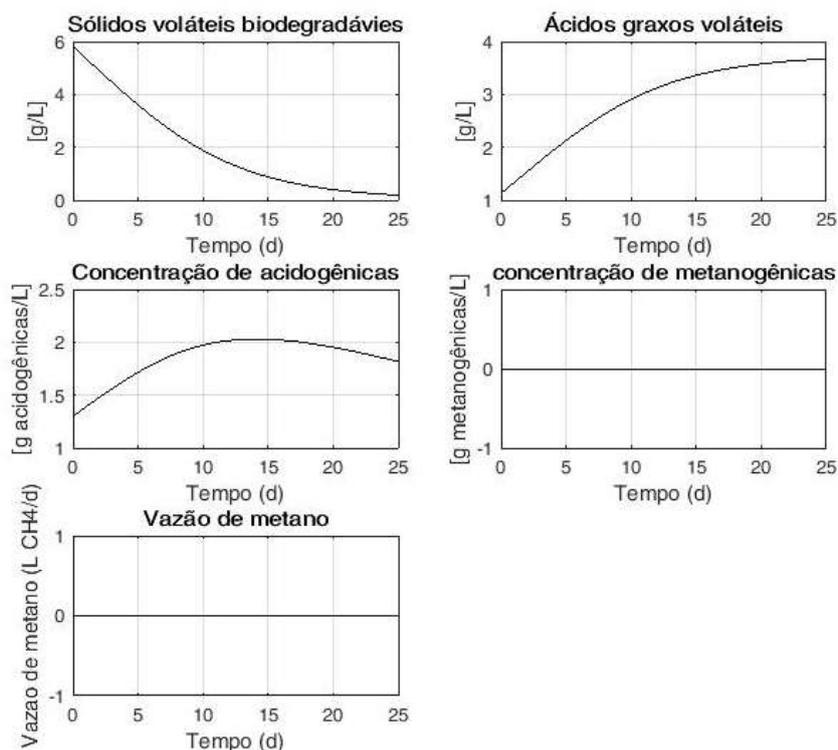


Figura 13 - Simulação de batelada na ausência de arqueas metanogênicas no Modelo Teste 1.

Como pode ser observado na Figura 13, o modelo respondeu da forma esperada no teste, não consumindo os ácidos graxos voláteis e, conseqüentemente, não produzindo metano.

Por fim, realizou-se o último teste, para avaliar o comportamento das bactérias acidogênicas. Na ausência destas era esperado que não houvesse consumo de substrato, e contanto que não houvesse uma concentração de ácidos graxos voláteis no início da operação, também era esperado que não houvesse produção de metano. Para este teste também foram utilizados os dados da Tabela 4, com exceção da concentração de bactérias acidogênicas e da concentração inicial de ácidos graxos, ambas definidas como nulas. Os resultados podem ser vistos na Figura 14. Novamente a resposta foi de acordo com o esperado, não havendo consumo de sólidos voláteis biodegradáveis nem produção de metano por falta de substrato para a metanogênese.

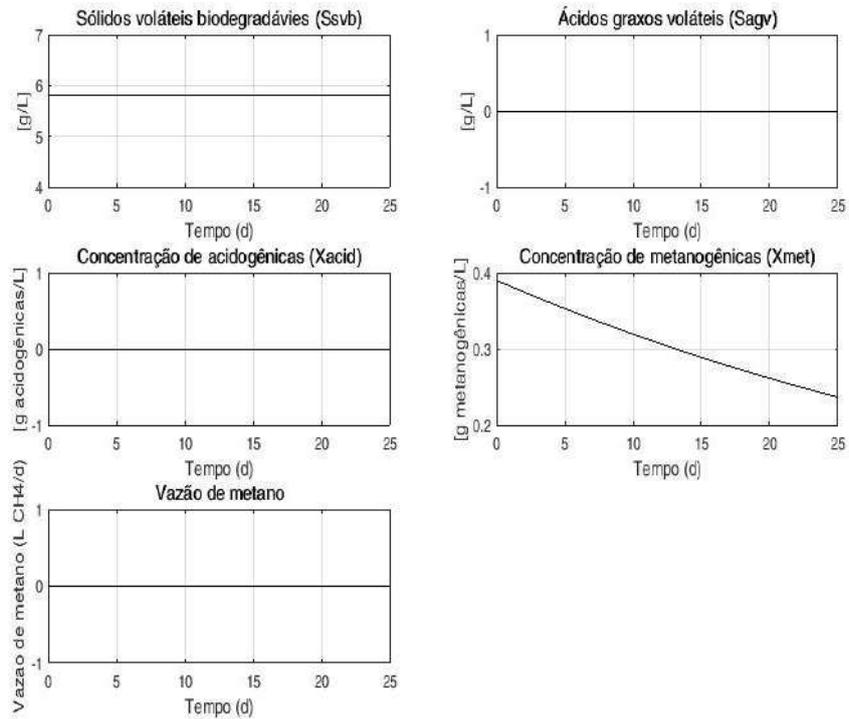


Figura 14 - Simulação de batelada na ausência de acidogênicas e ácidos graxos voláteis no Modelo Teste 1.

A partir destes resultados, foi considerado que o Modelo Teste 1 estava bem adaptado aos parâmetros fornecidos por Haugen et al. (2013), e que este também descrevia corretamente uma operação em batelada. O modelo, então, passou a ser chamado de Planta Virtual 1, na qual foi realizada a análise de sensibilidade do modelo.

4.2 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade avaliou o efeito que uma perturbação de 10% nos parâmetros do modelo de Hill modificado, descritos na Tabela 2, causou nas quatro variáveis de estado do modelo (concentração de sólidos voláteis biodegradáveis, concentração de ácidos graxos voláteis, concentração de bactérias acidogênicas, concentração de arqueas metanogênicas) e na vazão de metano produzida (F_{met}).

Para facilitar a visualização foram feitos 5 gráficos, cada um referente a uma coluna da Tabela 5, onde serão apresentadas as respostas de sensibilidade com o decorrer da batelada para cada uma das variáveis (S_{SVB} ,

S_{AGV} , X_{acid} , X_{met} e F_{met}), em relação aos parâmetros da Tabela 2, com exceção do k_{met} que serve apenas de base para o cálculo de k_5 . Nos gráficos, os parâmetros são representados por números, e esta relação pode ser vista na Tabela 11.

Tabela 11 - Relação de parâmetros utilizados na análise de sensibilidade e suas representações numéricas.

Parâmetros (p)	
V	1
b	2
k_1	3
k_2	4
k_3	5
k_5	6
K_s	7
K_{sc}	8
K_d	9
K_{dc}	10
B_0	11
A_f	12

A primeira análise foi feita para a concentração de sólidos voláteis e pode ser vista na Figura 15. Nesta e demais Figuras (16 a 21), o eixo horizontal representa o parâmetro que sofreu o pulso, o eixo da profundidade mostra o tempo de batelada e o eixo vertical a sensibilidade.

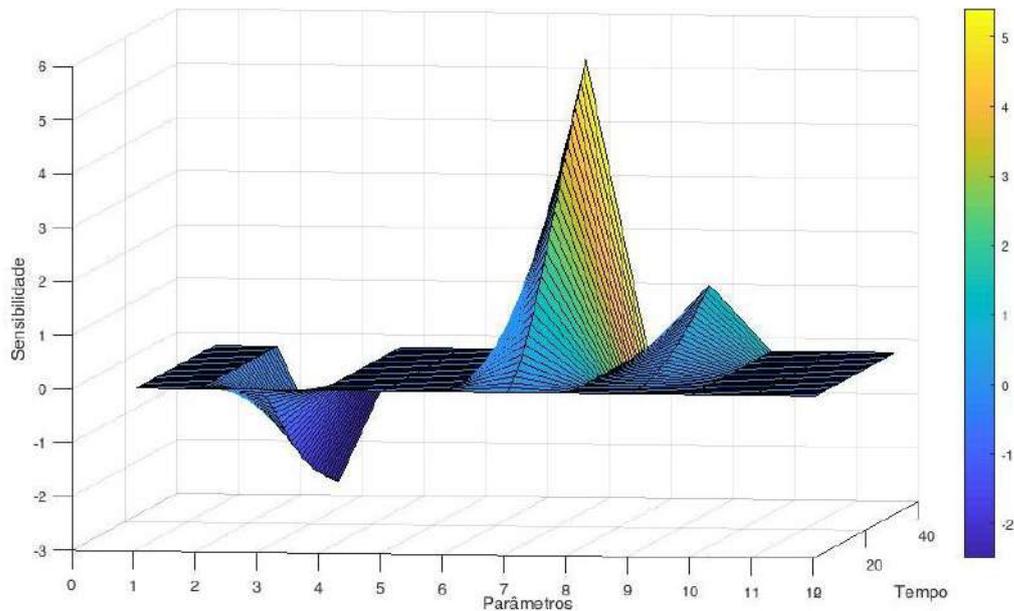


Figura 15 - Análise de sensibilidade da concentração de sólidos voláteis biodegradáveis.

Neste gráfico, três parâmetros afetaram a resposta da concentração de sólidos voláteis, que são os parâmetros 3, 7 e 9, respectivamente k_1 , K_S e K_d . O parâmetro k_1 é uma constante de rendimento expressa em [g SVB/ (g acidogênicas/L)], e a análise mostra que um aumento nesta constante provoca um consumo mais rápido do substrato. Já os parâmetros K_S e K_d que representam, respectivamente, a constante de meia velocidade de Monod para bactérias acidogênicas ou constante de saturação e a taxa de mortalidade de bactérias acidogênicas, apresentaram uma sensibilidade positiva. Isso significa que menos substrato foi consumido ao final da batelada. Também é possível observar que os três parâmetros têm sua influência acentuada ao final do processo.

Valores maiores de K_S indicam uma menor afinidade entre substrato e microrganismos (SCHMIDELL, 2001), reduzindo o consumo de substrato. Valores maiores de K_d , indicam maior taxa de mortalidade, células mais “velhas” (com maior idade do lodo) e com menor consumo de substrato para sua manutenção (METACALF & EDDY, 2003.). A autólise das células, acentuada ao final da batelada, libera no meio material intracelular, que apresenta menor valor metabólico e contribui para maiores valores de K_S e K_d e menor consumo de substrato (MARDANI, 2011).

Em seguida foi realizada a análise de sensibilidade para a concentração de ácidos graxos voláteis, mostrada na Figura 16. Essa resposta mostrou-se sensível a uma quantidade maior de parâmetros, a saber, os parâmetros 3, 4, 5, 7, 8, 9 e 10, respectivamente k_1 , k_2 , k_3 , K_s , K_{sc} , K_d e K_{dc} . Para facilitar a visualização dos parâmetros a Figura 17 apresenta uma vista frontal do mesmo gráfico da Figura 16.

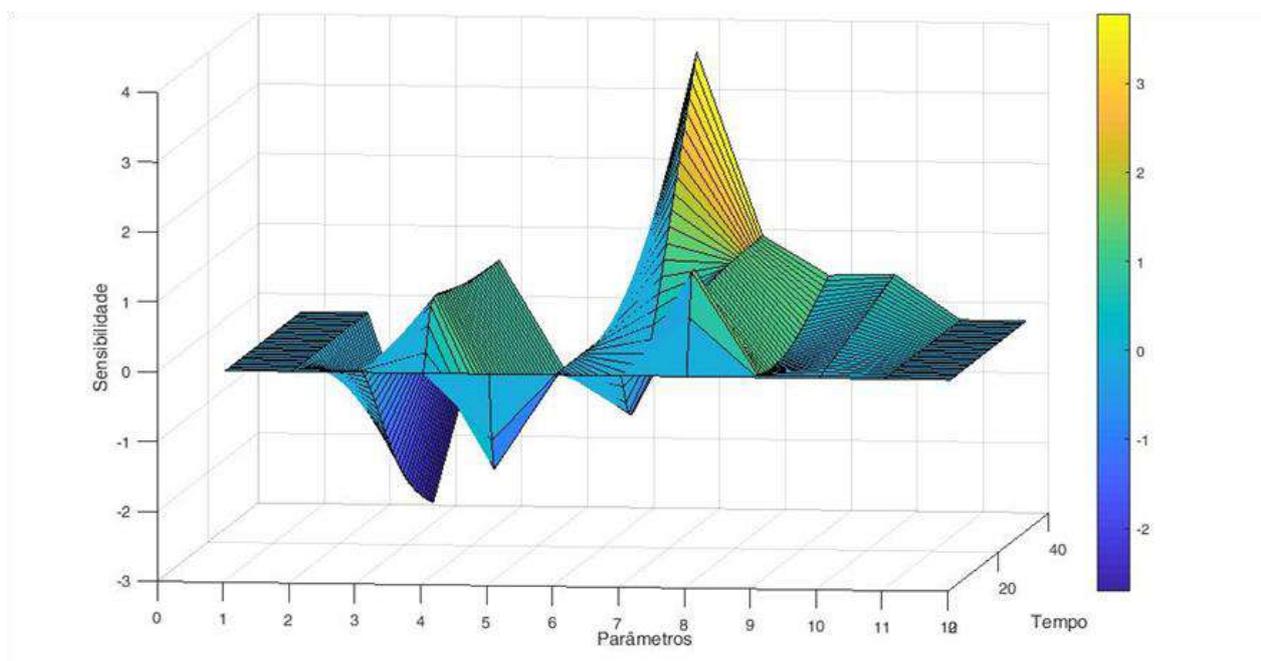


Figura 16 - Análise de sensibilidade da concentração de ácidos graxos voláteis.

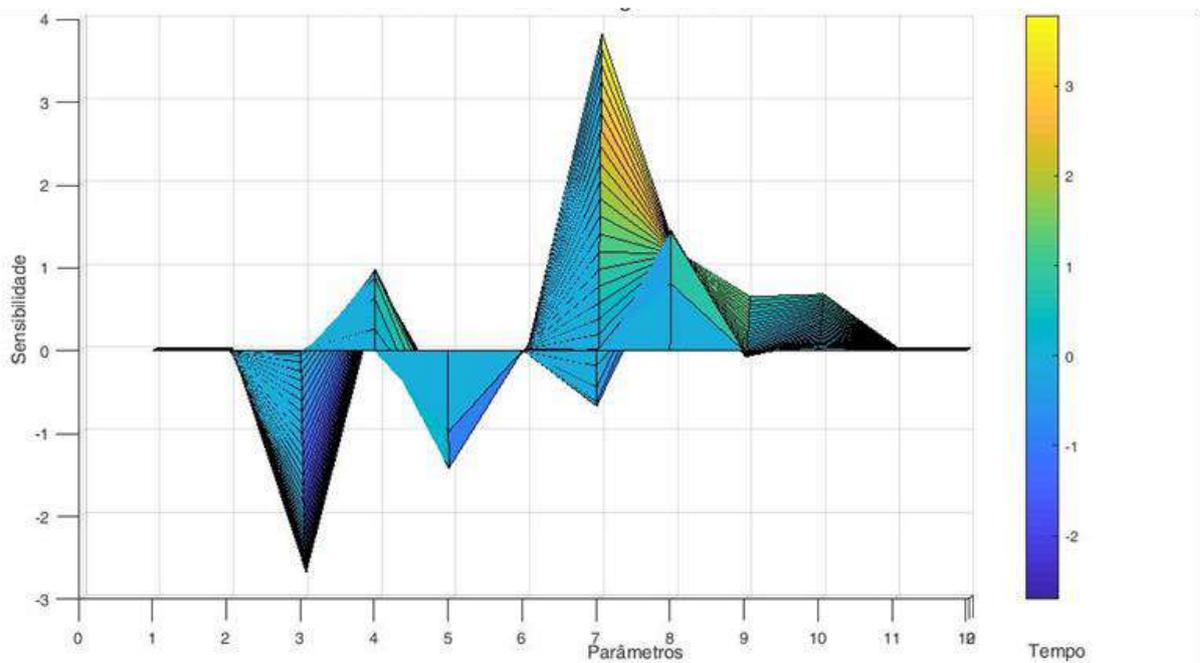


Figura 17 - Vista frontal da análise de sensibilidade da concentração de ácidos graxos voláteis.

Apesar de a concentração de ácidos graxos voláteis ter se mostrado sensível a diversos parâmetros, dois deles se destacam pelo módulo da sensibilidade, que são novamente os parâmetros 3 e 7, k_1 e K_s . Como aconteceu com a concentração de sólidos voláteis biodegradáveis, o parâmetro k_1 causou uma sensibilidade negativa, mostrando que a concentração de ácidos graxos voláteis ao final do processo ficou menor com o aumento de 10% nesse parâmetro. O comportamento da sensibilidade dos ácidos graxos voláteis em relação ao parâmetro 3 também se mostrou crescente ao longo do tempo.

A constante de Monod (K_s) influenciou a concentração de ácidos graxos voláteis de forma positiva e mais uma vez foi o parâmetro que mais influenciou na resposta. Porém, neste caso, é curioso observar a evolução do valor da sensibilidade durante o tempo de batelada. Na Figura 16, é possível observar que no início da operação o aumento no valor de K_s causa uma sensibilidade negativa, porém o quadro se inverte com o decorrer do processo, o que mostra que a influência de um determinado parâmetro pode variar conforme o tempo da batelada.

Cabe ressaltar que a concentração de ácidos graxos voláteis no meio reacional é resultado de um balanço de reações de formação (hidrólise dos sólidos voláteis biodegradáveis pelas bactérias acidogênicas) e de destruição (consumo pelos microrganismos metanogênicos). E este balanço varia com as condições do meio e com o tempo de batelada.

A próxima variável a ser avaliada foi a concentração de bactérias acidogênicas (X_{acid}) e, como mostra a Figura 18, apenas três parâmetros causaram perturbações nas respostas dessa variável.

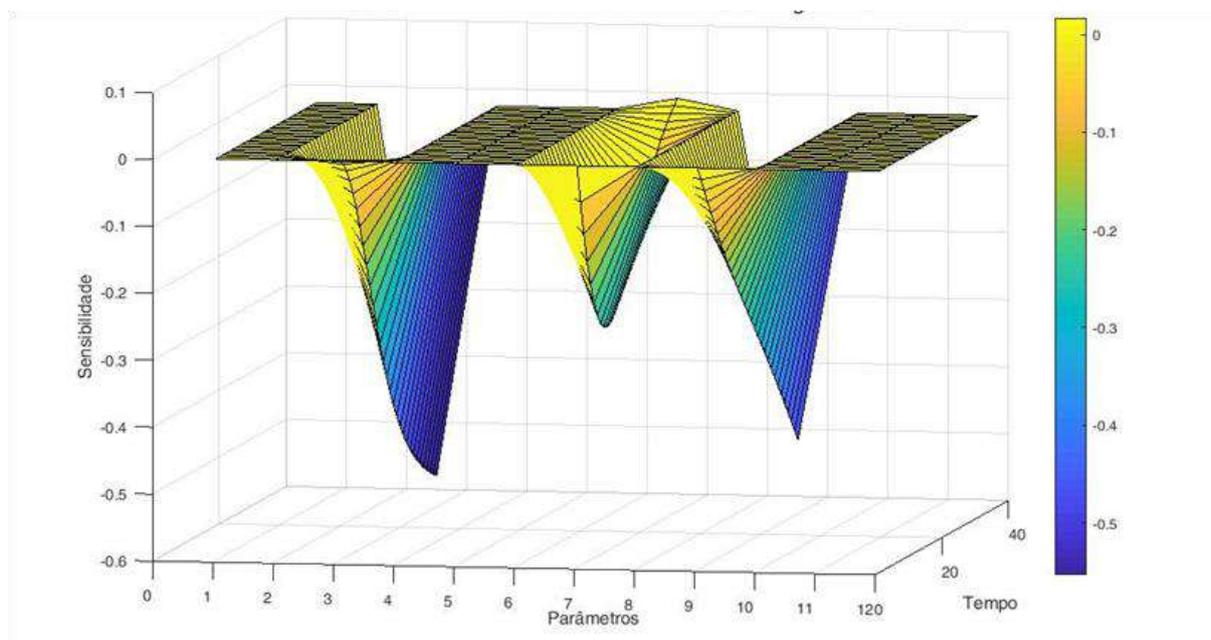


Figura 18 - Análise de sensibilidade da concentração de bactérias acidogênicas.

A concentração de bactérias acidogênicas se mostrou sensível aos parâmetros 3, 7 e 9, que são k_1 , K_s e K_d , e todos tiveram um efeito negativo nesta variável, ou seja, diminuiriam o crescimento das bactérias acidogênicas. No entanto, a sensibilidade nessa variável não é tão expressiva como nas duas anteriores, já que os valores ficam entre 0,2 e 0,5 de sensibilidade, enquanto que a constante de meia velocidade e Monod para as bactérias acidogênicas (K_s), por exemplo, levou uma sensibilidade da ordem de 3,8 para os ácidos graxos voláteis e quase 5,0 para os sólidos voláteis biodegradáveis.

É interessante notar que o parâmetro K_s afeta a concentração destas bactérias principalmente no meio do processo de batelada. No entanto, ao final do processo, a concentração é praticamente a mesma da simulação sem

alteração neste parâmetro, o que mostra que a acidogênese, consegue se ajustar a pequenas alterações na constante de saturação.

A concentração das arqueas metanogênicas se mostrou sensível a mais variáveis que a das bactérias acidogênicas, como pode ser visto na Figura 19. Como no caso anterior, a sensibilidade é menor do que a observada nos sólidos voláteis biodegradáveis e nos ácidos graxos voláteis, ou seja, a variação nos parâmetros tende a afetar menos as taxas de crescimento do que as duas primeiras variáveis.

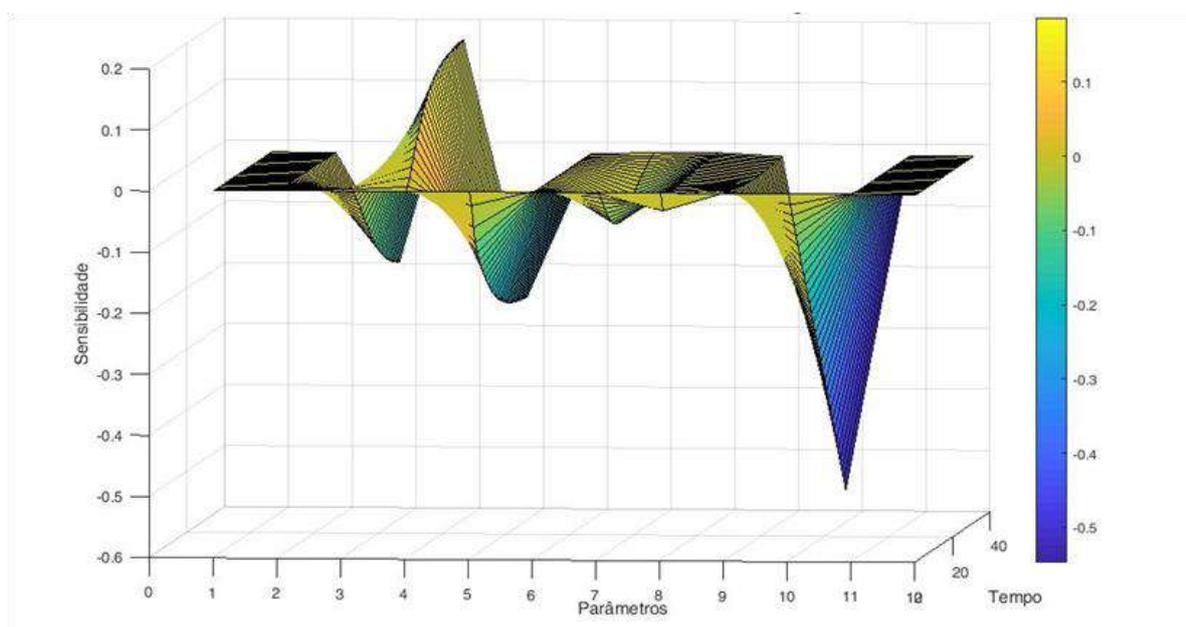


Figura 19 - Análise de sensibilidade da concentração de arqueas metanogênicas.

Os parâmetros 3, 4, 5 e 10 (k_1 , k_2 , k_3 e K_{dc}) foram os que causaram maior variação nas respostas, sendo que o único que favoreceu o crescimento das arqueas foi o parâmetro K_3 , que é uma taxa de rendimento expressa em gramas de ácidos graxos voláteis por concentração de metanogênicas [g AGV/(g metanogênicas/L)]. Por sua vez o parâmetro que mais afetou o crescimento das arqueas metanogênicas foi o K_{dc} , que é o fator que representa a taxa de mortalidade das mesmas.

Outra conclusão importante que pode ser tirada deste gráfico é que, como as bactérias acidogênicas, as arqueas metanogênicas também são capazes de recuperar pequenas variações nas constantes de saturação de Monod, K_s e K_{sc} (parâmetros 7 e 8).

A última análise foi para a vazão de produção de metano, e esta se mostrou sensível a quase todos os parâmetros do modelo, porém algumas sensibilidades foram mais representativas, como pode ser visto na Figura 20.

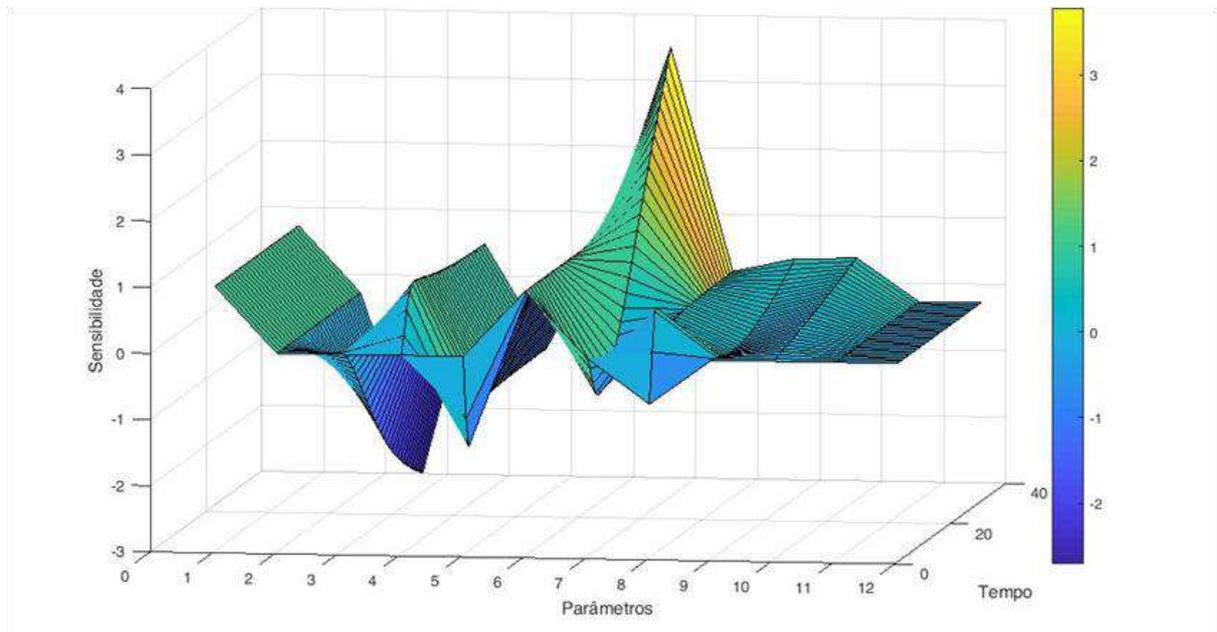


Figura 20 - Análise de sensibilidade da vazão de produção de gás metano.

O gráfico da Figura 20 mostra que apenas os parâmetros 2, 11 e 12, que são a índice de tempo de retenção (b), a constante de biodegradabilidade (B_0) e a constante de acidez (A_f), não afetaram a taxa de produção de gás metano. A Figura 21 apresenta uma visão frontal do mesmo gráfico para facilitar a visualização dos parâmetros.

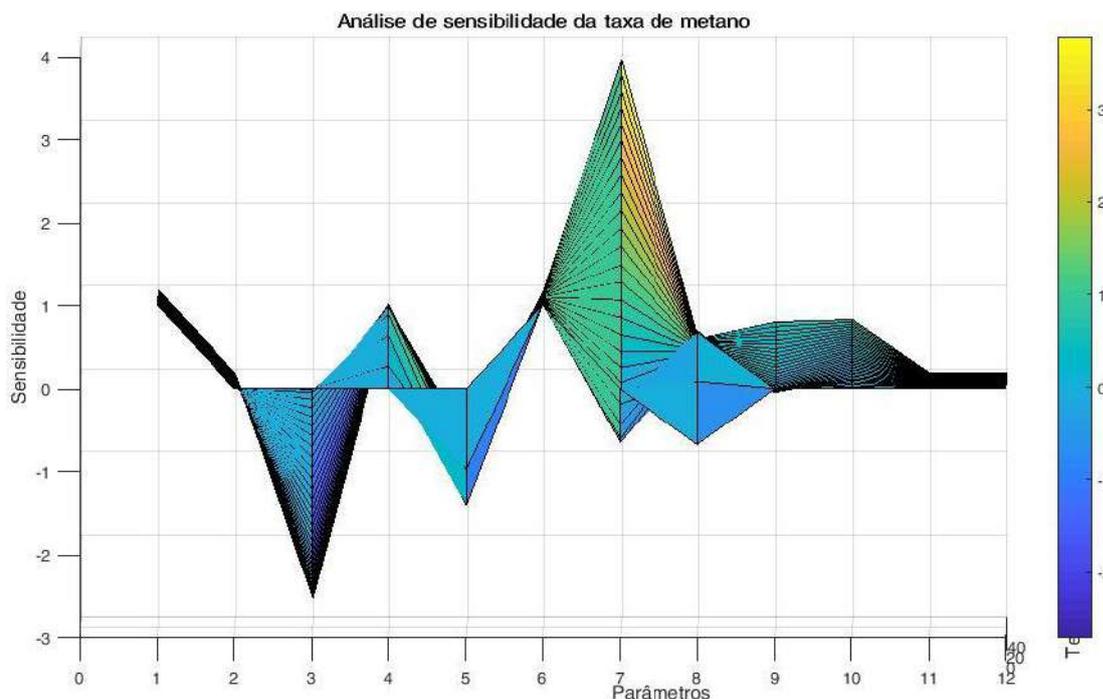


Figura 21 - Vista frontal da análise de sensibilidade da vazão de produção de gás metano.

Apesar da taxa de produção de metano ser sensível a diversos parâmetros, dois se destacam: 3 e 7 (k_1 e K_s). O k_1 novamente tem um efeito negativo, ou seja, a taxa de produção de gás diminui com o aumento do parâmetro. A constante de saturação das bactérias acidogênicas (K_s) no início do processo de batelada tem uma influência negativa na produção de metano. Um aumento desta constante implica em menor afinidade das bactérias acidogênicas pelos seus substratos e menor produção de substrato para as arqueas metanogênicas, que reduzem a produção de metano. Porém, após um curto período de tempo, o comportamento se inverte e a constante K_s passa a favorecer a produção de metano, e passa a ser o parâmetro para o qual a taxa de metano é mais sensível.

Para uma análise final, observou-se a sensibilidade das cinco variáveis de uma forma geral. Pela amplitude do eixo vertical pode-se perceber que tanto a taxa de crescimento das bactérias acidogênicas quanto a das arqueas metanogênicas são menos sensíveis a variações nos parâmetros do que as concentrações de substrato (S_{SVB} e S_{AGV}) e a produção de metano, já que apresentam valores de sensibilidade com módulo entre 0,2 e 0,5.

A concentração de sólidos voláteis biodegradáveis foi a variável que apresentou maior sensibilidade à variação de um determinado parâmetro. Porém, a concentração de bactérias acidogênicas e a taxa de produção de metano também apresentaram valores de sensibilidade acima de 3,0 para alguns parâmetros.

4.3 Modelo com inibição e otimização de parâmetros

Nesta etapa do trabalho, uma rotina de otimização é utilizada para adaptar o modelo da Planta virtual 1 à inibição. Com essa mudança, dois novos parâmetros deveriam ser otimizados, K_i e K_{ic} , que são a constante de inibição para as bactérias acidogênicas e a constante de inibição para as arqueas metanogênicas, respectivamente. Com base na análise de sensibilidade, decidiu-se selecionar o parâmetro mais relevante para otimização de seu valor. Assim, a rotina de otimização calculou novos valores para três parâmetros.

Observando os resultados da análise da seção 4.2, foi possível perceber que dois parâmetros se destacaram na sensibilidade de quase todas as variáveis avaliadas, que são a constante de rendimento (k_1) e a constante de Monod para as bactérias acidogênicas (K_s). Entre os dois, decidiu-se por utilizar a constante de Monod como parâmetro a ser otimizado, já que para a maioria das variáveis foi o que causou maior variação dos resultados, ou seja, maior sensibilidade. O fato de a vazão de gás metano ser mais sensível a esse parâmetro também pesou na decisão, afinal, para este trabalho, o produto principal da operação é o biogás.

Então, foi permitido que a rotina de otimização variasse os parâmetros escolhidos em 30% a mais ou a menos, para garantir que os valores obtidos tivessem significado físico. Para a constante de Monod para as bactérias acidogênicas, também chamada de constante de afinidade, o valor inicial utilizado foi o mesmo da Tabela 2, sugerido por Haugen et al. (2013). Já os valores iniciais das constantes de inibição foram obtidos através de dados da literatura. A Tabela 12 resume os valores iniciais, máximos e mínimos assumidos pelos parâmetros para a otimização.

Tabela 12 - Parâmetros utilizados na otimização e seus valores.

Parâmetros	Aproximação inicial (p_0)	Valor Mínimo (p_{min})	Valor máximo (p_{max})
K_i	3,35 [g AGV/L]	2,345 [g AGV/L]	4,355 [g AGV/L]
K_{ic}	1,68 [g AGV/L]	1,176 [g AGV/L]	2,184 [g AGV/L]
K_s	15,5 [g SVB/L]	10,85 [g SVB/L]	20,15 [g SVB/L]

Primeiramente foi simulada a Planta Virtual 1 com os valores dos parâmetros iguais aos originais, descritos na Tabela 2, e sem a presença de inibição. Os resultados desta simulação foram chamados de dados experimentais (y_{exp}) e foram salvos para serem usados no cálculo da função objetivo. Tendo em mãos os dados experimentais e os valores de chutes iniciais para os parâmetros a serem otimizados, a rotina de otimização foi executada. O ajuste das respostas do modelo com inibição a Planta Virtual 1 (dados experimentais) pode ser visto na Figura 22. Na Figura 22, a curva em preto se refere às respostas do modelo com inibição, enquanto que os dados em vermelho se referem a respostas da Planta Virtual 1 usada como base de comparação. É possível perceber que o modelo com as constantes de inibição foi bem ajustado aos dados experimentais, sendo que o erro mínimo encontrado para a função objetivo foi de $1,16 * 10^{-2}$.

Ambas simulações foram feitas com tempo de operação de 30 dias, e utilizaram valores de entrada e condição inicial descritos na Tabela 4, definidos para operação em batelada.

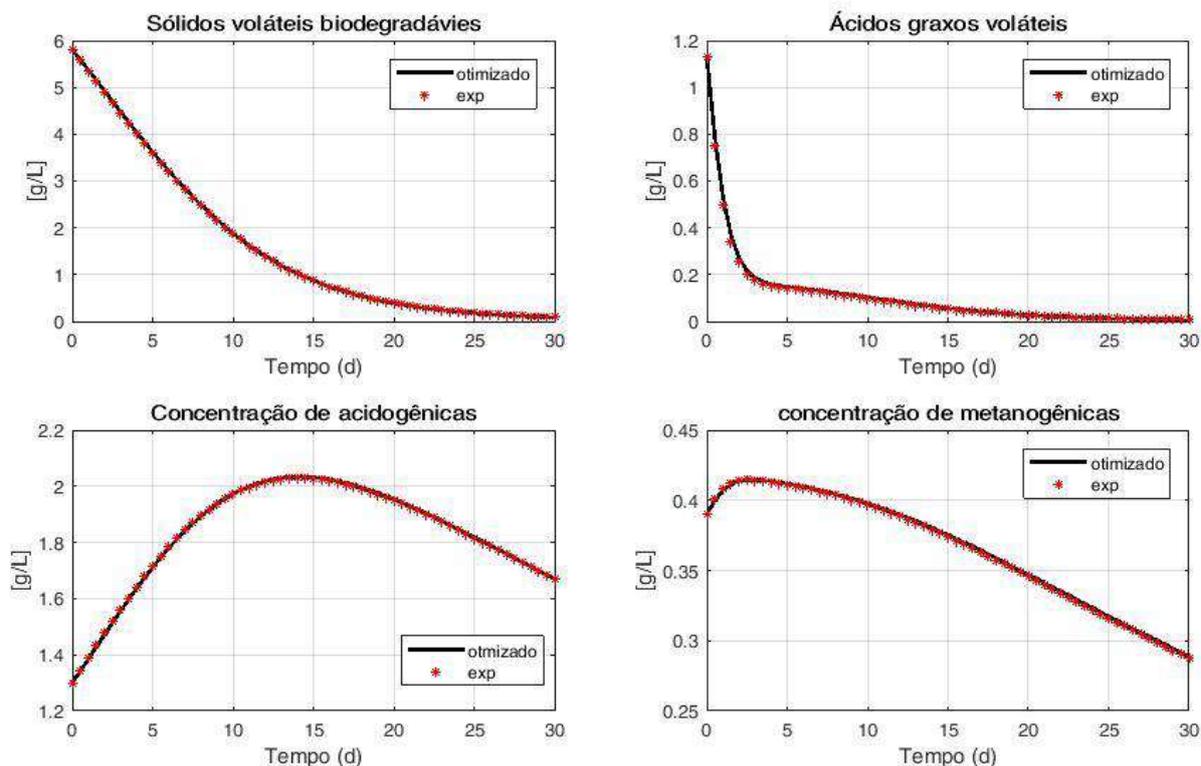


Figura 22 - Ajuste do modelo com inibição aos dados experimentais.

A Tabela 13 mostra o valor ótimo encontrado para os três parâmetros otimizados.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos por otimização

<u>Parâmetro</u>	<u>Valor ótimo</u>
K_i	4,355 [g AGV/L]
K_{ic}	2,184 [g AGV/L]
K_s	15,2748 [g SVB/L]

Observando os valores ótimos obtidos percebe-se que os parâmetros de inibição K_i e K_{ic} foram ajustados para o valor máximo permitido para a otimização, enquanto o valor ótimo para a constante de Monod foi quase inalterado, sofrendo apenas uma pequena penalidade provavelmente para ajustar as constantes de inibição ao modelo.

O modelo otimizado contendo os parâmetros de inibição de microrganismos acidogênicos e metanogênicos e o novo valor da constante de Monod para bactérias acidogênicas, é referido como de Planta Virtual 2.

É possível comparar o perfil da taxa de metano produzida pelo modelo com inibição, Planta Virtual 2, com o modelo anterior sem inibição, Planta Virtual 1. Esta comparação pode ser vista na Figura 23, onde a linha preta representa o modelo com inibição, e os pontos vermelhos o modelo sem inibição.

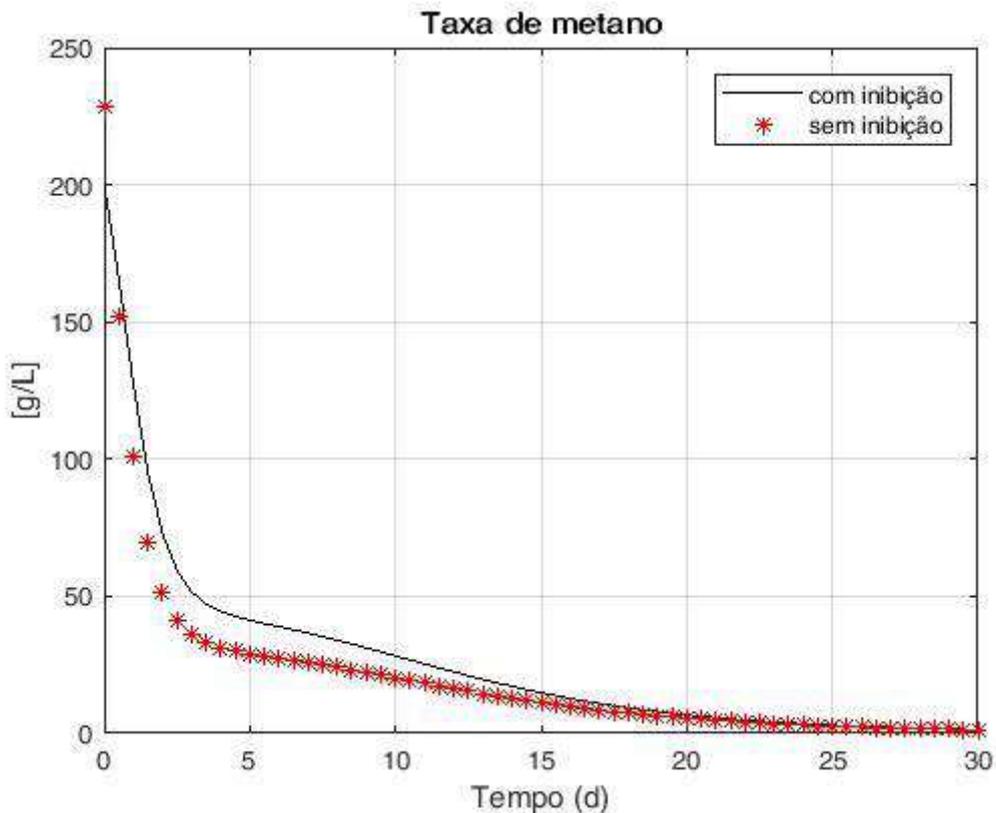


Figura 23 - Comparação da vazão de metano produzida pelo modelo sem inibição e com inibição.

É possível notar que apenas no início da batelada (tempo zero), a taxa de metano produzida pelo modelo sem inibição é maior, provavelmente por que a concentração de ácidos graxos livres nesse período é maior e o modelo da Planta Virtual 2 está prevendo alguma inibição. Porém, na faixa intermediária do processo de batelada, quando a concentração de ácidos graxos livres começa a diminuir, o modelo otimizado produz uma taxa de metano superior ao primeiro. Enfim, ao final do processo os dois modelos se comportam de forma semelhante. É possível observar que nos dois modelos, a taxa de metano produzido é sempre máxima no início do processo. Isto pode ser explicado pelo fato de as simulações utilizarem como condição inicial um dado de estado estacionário de um biorreator contínuo, e não de uma batelada, que envolveria

maior tempo de adaptação dos microrganismos. A condição inicial utilizada provavelmente é muito próxima da condição máxima do processo de Haugen et al. (2013).

Como foi decidido anteriormente que para analisar o processo de digestão anaeróbia o modelo com inibição seria mais adequado, a Planta Virtual 2 foi utilizada para estudar os casos de operação em etapa única e em duas etapas na seção 4.4 a seguir.

4.4 Estudo de caso: biodigestão em uma ou duas etapas

Nesta seção, são apresentados os resultados dos cinco casos expostos na Tabela 10, sendo o primeiro uma operação batelada em etapa única e os outros quatro são operações em batelada em duas etapas, a primeira acidogênica e a segunda metanogênica, variando o tempo de acidogênese de 1 a 7 dias. Todos os casos foram simulados com a Planta Virtual 2, já com os novos parâmetros otimizados na seção 4.3. As condições utilizadas para cada caso se encontram nas Tabelas 8 e 9.

4.4.1 Caso 1

A operação em batelada única foi realizada com as entradas e condições iniciais descritas na Tabela 8 e para um tempo de operação de 30 dias definido na metodologia. O comportamento das variáveis de estado do modelo (S_{SVB} , S_{AGV} , X_{acid} e X_{met}) e o perfil da vazão de metano produzida podem ser vistos na Figura 24.

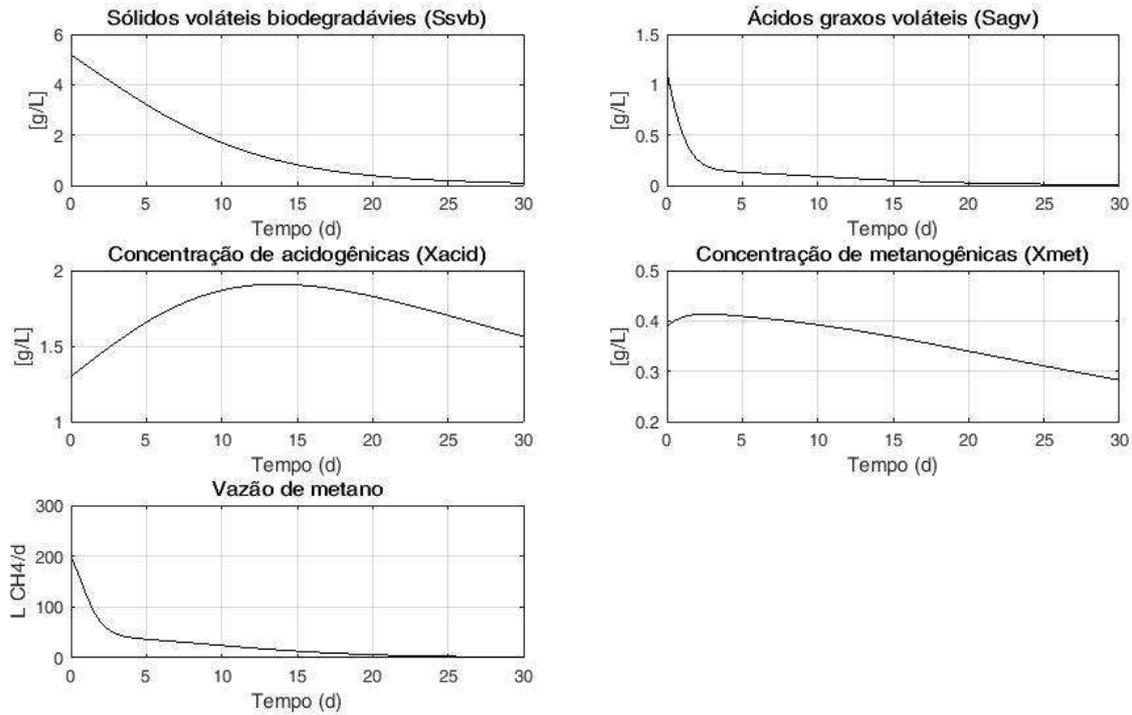


Figura 24 - Resultados da simulação do caso 1.

Na figura 24, é possível perceber que no período de 30 dias, praticamente todo substrato foi consumido, tanto sólidos voláteis como ácidos graxos. O metano começa a ser produzido com uma vazão um pouco menor que 200 L/d, e cai rapidamente até três a quatro dias, quando começa a apresentar um decaimento menor.

Para calcular a quantidade de metano acumulado produzido durante os 30 dias de operação, o gráfico de vazão de metano foi ajustado por um polinômio de décimo grau e em seguida esse polinômio foi integrado no tempo de operação, fornecendo assim a quantidade total de metano produzido. O polinômio ajustado a vazão de metano pode ser visto na Figura 25.

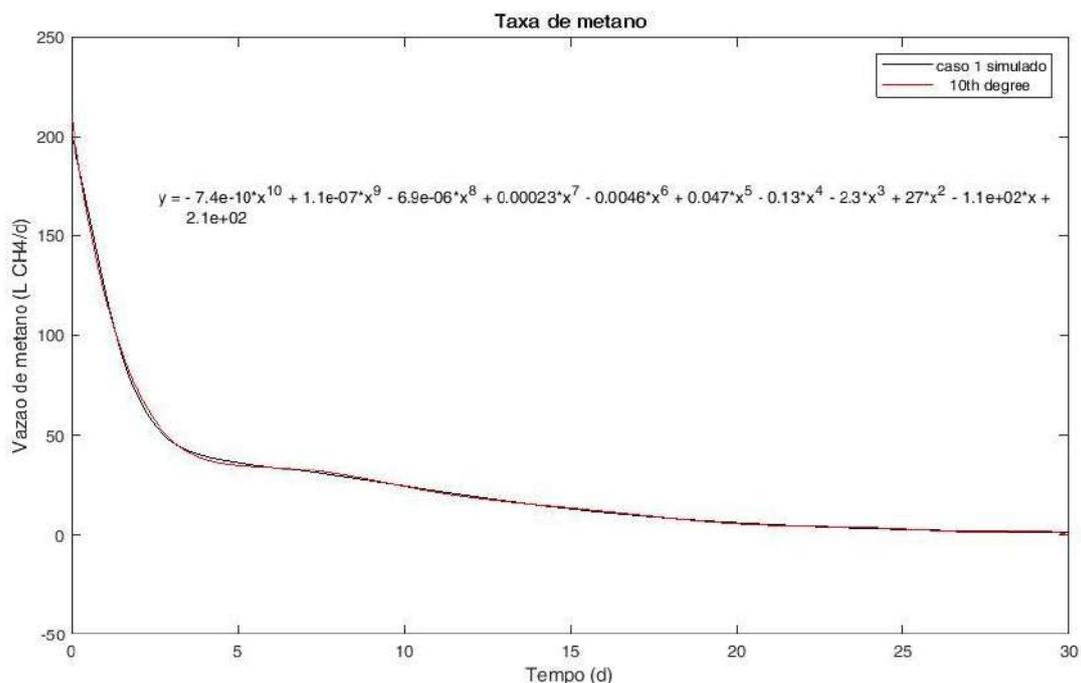


Figura 25 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 1.

Na Figura 25 a curva na cor preta representa os valores simulados pela Planta Virtual 2 para as condições do caso 1, e a curva vermelha é o polinômio de décimo grau ajustado. Calculando a integral da curva mostrada na Figura 24, obteve-se que a produção de metano no caso 1 foi de aproximadamente 718,08 L em 30 dias.

4.4.2 Caso 2

No caso 2, é testada a operação em duas etapas, onde a acidogênese estrita acontece por um dia, a 50°C, e a partir daí todo o volume da acidogênese é resfriado e transferido para outro biodigestor onde ocorrerá o final da acidogênese e a etapa de metanogênese, a 35°C. As condições para esta simulação são descritas nas Tabelas 9 e 10.

A Figura 26 mostra como a vazão de metano e as variáveis de estado se comportaram durante a fase de acidogênese. As concentrações de sólidos voláteis biodegradáveis, ácidos graxos voláteis e bactérias acidogênicas ao final desta fase, serviram de condição inicial para a próxima batelada, na qual são introduzidas as arqueas metanogênicas.

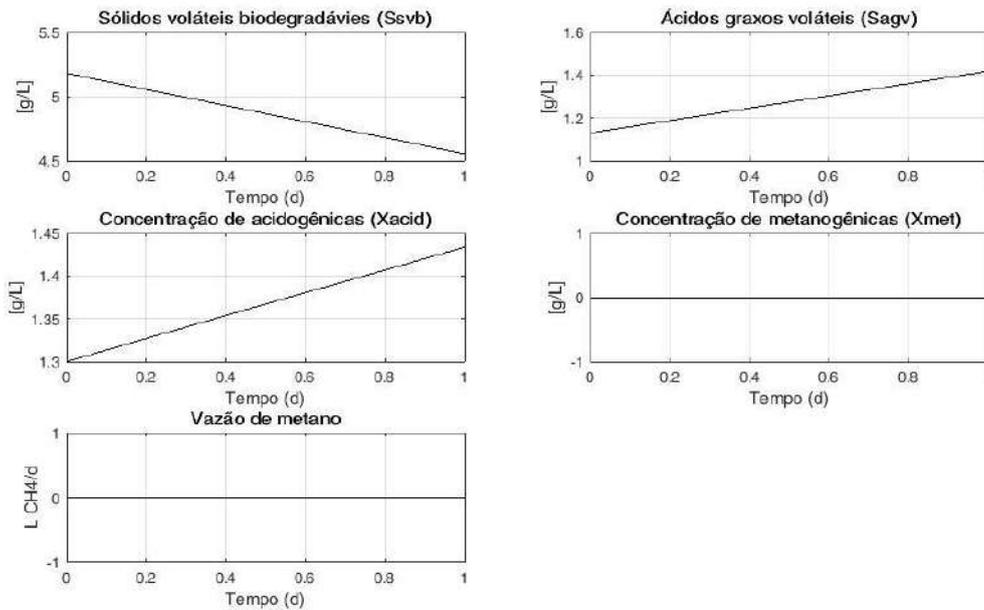


Figura 26 - Fase de acidogênese para o caso 2.

Como se pode observar na Figura 26 na primeira etapa não há produção de gás metano, uma vez que as arqueas metanogênicas ainda não estão presentes na operação. É possível perceber que ao final desta operação as bactérias acidogênicas ainda estão na fase exponencial e poderão participar no início da próxima etapa de metanogênese, uma vez que este modelo não prevê o ajuste de pH que deve ser feito de uma etapa para outra, o que provavelmente diminuiria a ação das bactérias acidogênicas, que trabalham melhor em pH um pouco mais ácido (5,5 a 6,0) (SOUZA, 1984).

Com as concentrações finais da etapa 1, simulou-se a segunda etapa, adicionando-se as arqueas metanogênicas com uma concentração de 0,39 g/L, como é descrito na Tabela 9. A Figura 27 mostra as concentrações durante os 29 dias da segunda etapa.

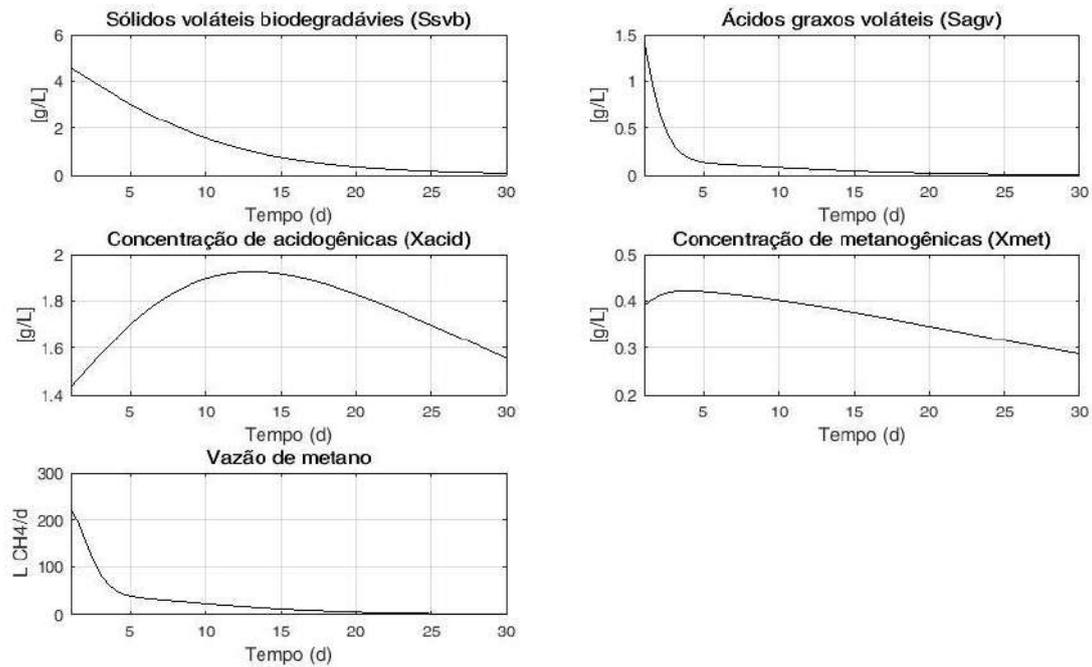


Figura 27 - Fase de metanogênese para o caso 2.

No último gráfico da Figura 27 é possível perceber que a vazão de metano começa a ser produzida com um valor um pouco maior que no caso anterior, mas o comportamento da curva ainda é bem parecido com o caso 1, a partir do dia quatro a vazão começa a decair a uma taxa menor.

Para o cálculo da quantidade de metano produzida no caso 2 novamente foi ajustado um polinômio de décimo grau à curva de vazão de metano, e o resultado pode ser visto na Figura 28. Com o polinômio ajustado foi feita a integral no tempo de operação da segunda etapa, que foi de 29 dias, e obteve-se uma produção de aproximadamente 719,04 L de metano.

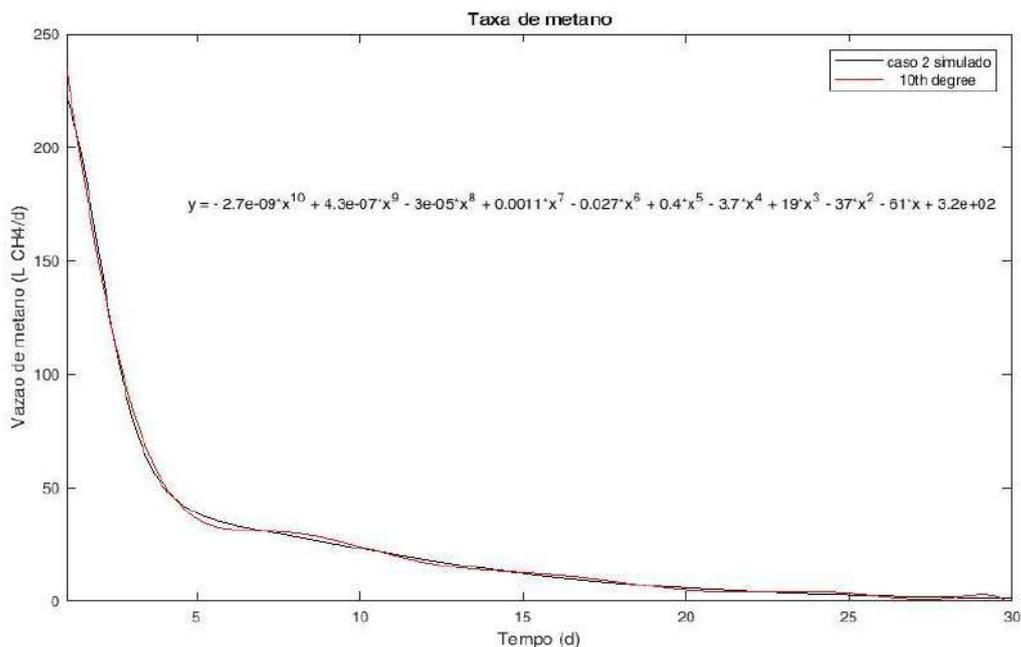


Figura 28 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 2.

4.4.3 Caso 3

No caso 3 o período de acidogênese foi estendido para 3 dias, enquanto a segunda etapa transcorreu em 27 dias, sempre totalizando 30 dias. As temperaturas foram como no caso anterior, 50°C para a acidogênese e 35°C para a metanogênese. As Tabelas 9 e 10 resumem todas as condições utilizadas.

A figura 29 mostra o comportamento das variáveis do modelo para a etapa de acidogênese, e é possível perceber que as bactérias acidogênicas ainda estão na fase de crescimento exponencial, então, como no caso anterior, a segunda etapa do processo ainda terá uma presença significativa destas bactérias.

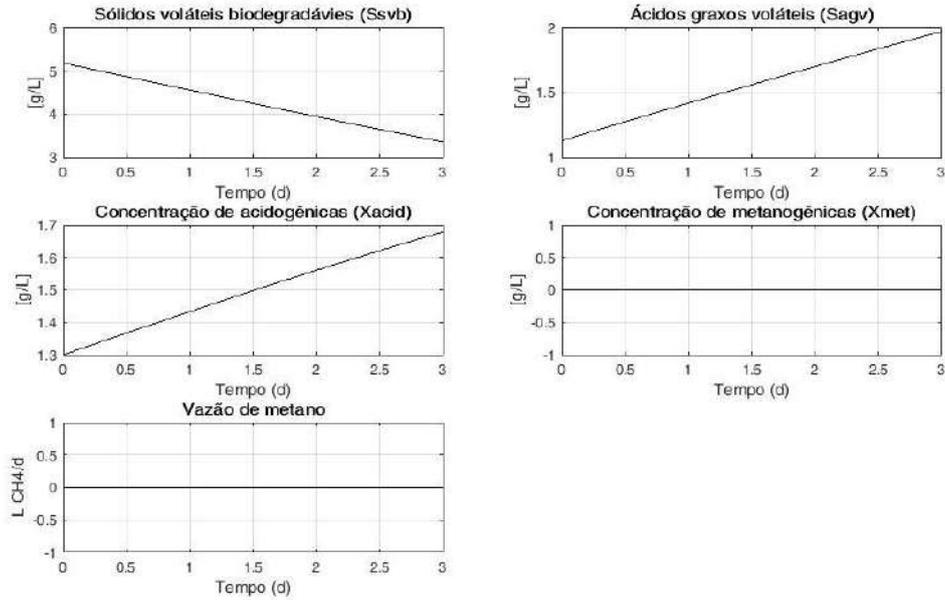


Figura 29 - Fase de acidogênese para o caso 3.

Novamente, observa-se que não há produção de metano na acidogênese, e pode-se perceber que a concentração de sólidos voláteis biodegradáveis ainda não chegou à metade. A partir dos dados de contração final desta etapa, e adicionando-se as arqueas metanogênicas com a mesma concentração dos casos anteriores, foi simulada a fase de metanogênese, como pode ser visto na Figura 30.

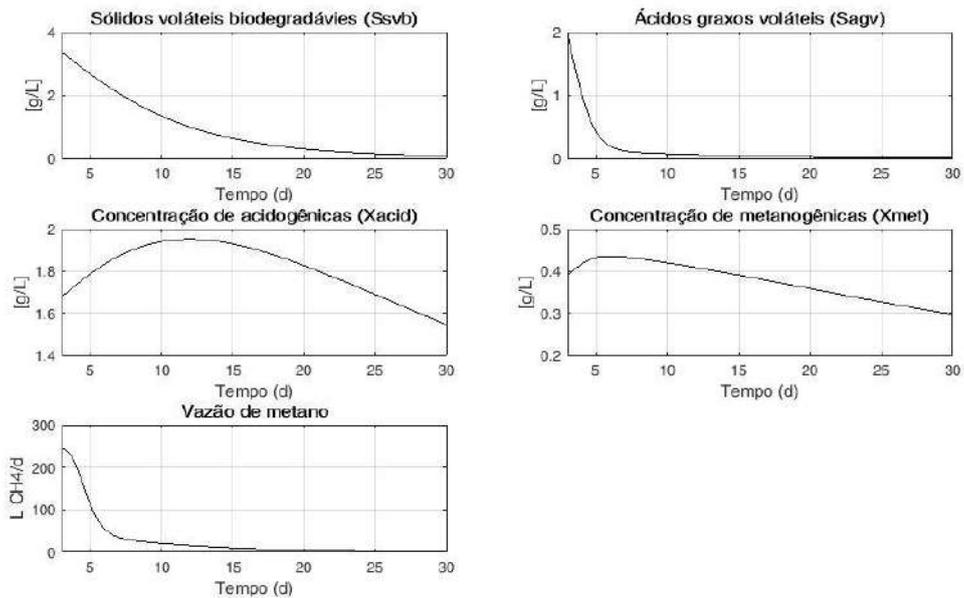


Figura 30 - Fase de metanogênese para o caso 3.

Neste caso já é possível notar uma mudança maior no perfil de vazão de metano. Ele começa a ser produzido com uma vazão perto de 250L/d e não cai tão acentuadamente no primeiro dia de metanogênese. A quantidade de metano produzida foi calculada como nos dois casos anteriores, ajustando um polinômio à curva de taxa de metano e integrando este polinômio no tempo de metanogênese. O resultado pode ser visto na Figura 31.

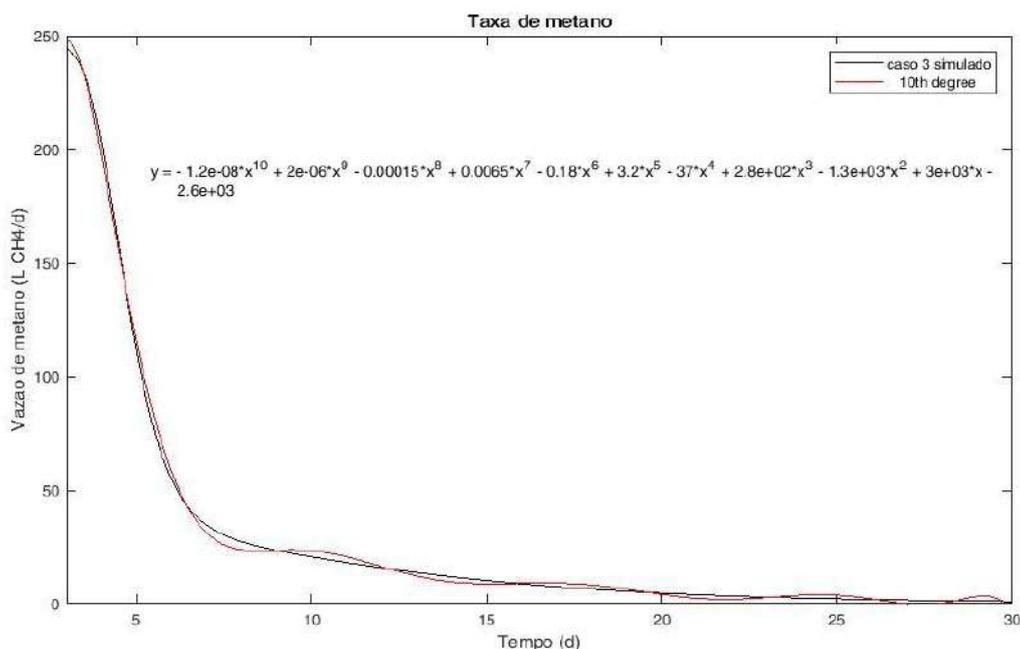


Figura 31 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 3.

Integrando o polinômio ajustado na Figura 30 para o tempo de metanogênese, 27 dias, obteve-se uma produção de metano de aproximadamente 720,80 L.

4.4.4 Caso 4

Para o caso 4 foi testado um tempo de acidogênese de 5 dias, com temperatura operacional de 50°C, e posterior metanogênese com 25 dias, com temperatura operacional de 35°C. A evolução da fase de acidogênese pode ser vista na Figura 32.

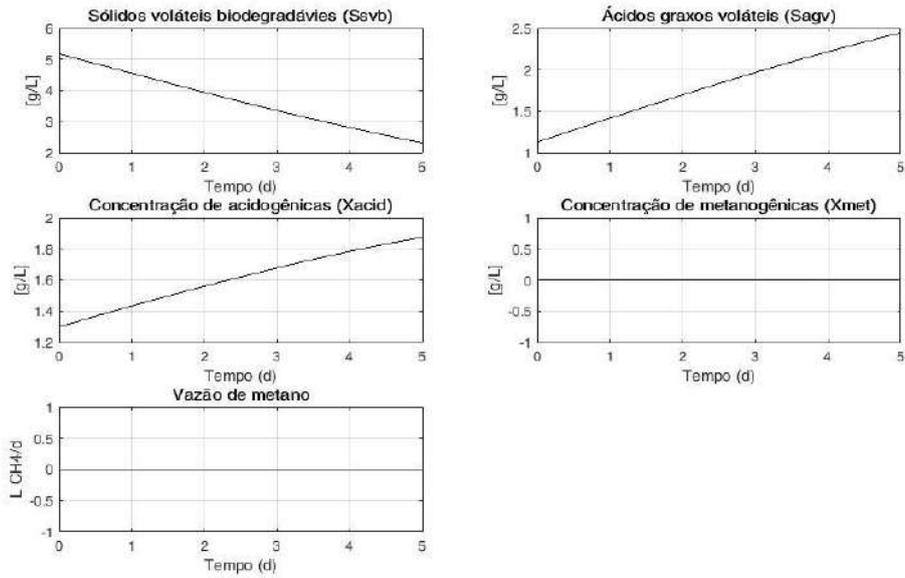


Figura 32 - Fase de acidogênese para o caso 4.

Na Figura 32 é possível perceber que as bactérias acidogênicas ao final de 5 dias já estão chegando ao final da fase de crescimento exponencial. Portanto, espera-se uma menor atividade destes microrganismos na fase de metanogênese. Também é visível que a concentração de sólidos voláteis chega à metade do seu valor inicial no final do processo. Com estas condições finais e adicionando-se as arqueas metanogênicas, como nos casos anteriores, foi simulada a segunda etapa da digestão, como mostra a Figura 33.

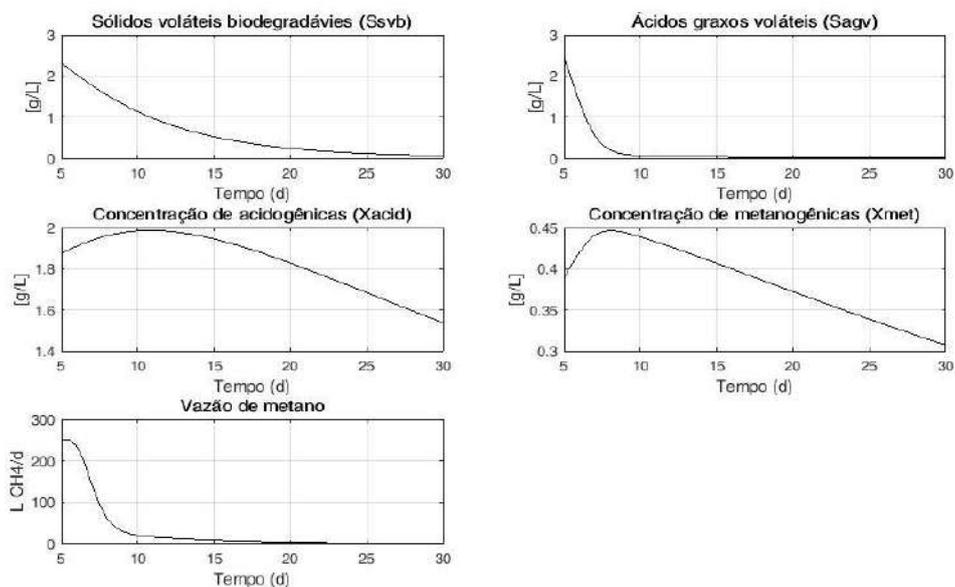


Figura 33 - Fase de metanogênese para o caso 4.

Comparando a vazão de metano produzido no caso 4, ultimo gráfico da Figura 33, com os demais casos, é possível perceber uma mudança no comportamento da curva, que começou a ser percebido no caso 3. Além do valor inicial da vazão ser maior, ela se mantém neste valor por um tempo maior que nos casos anteriores, quando a vazão caia rapidamente com o tempo.

O polinômio de décimo grau foi ajustado a curva de vazão de metano para o cálculo da quantidade de gás produzido (Figura 34). A integral neste caso foi feita para os 25 dias de metanogênese, e a produção de metano foi de aproximadamente 722,27 L.

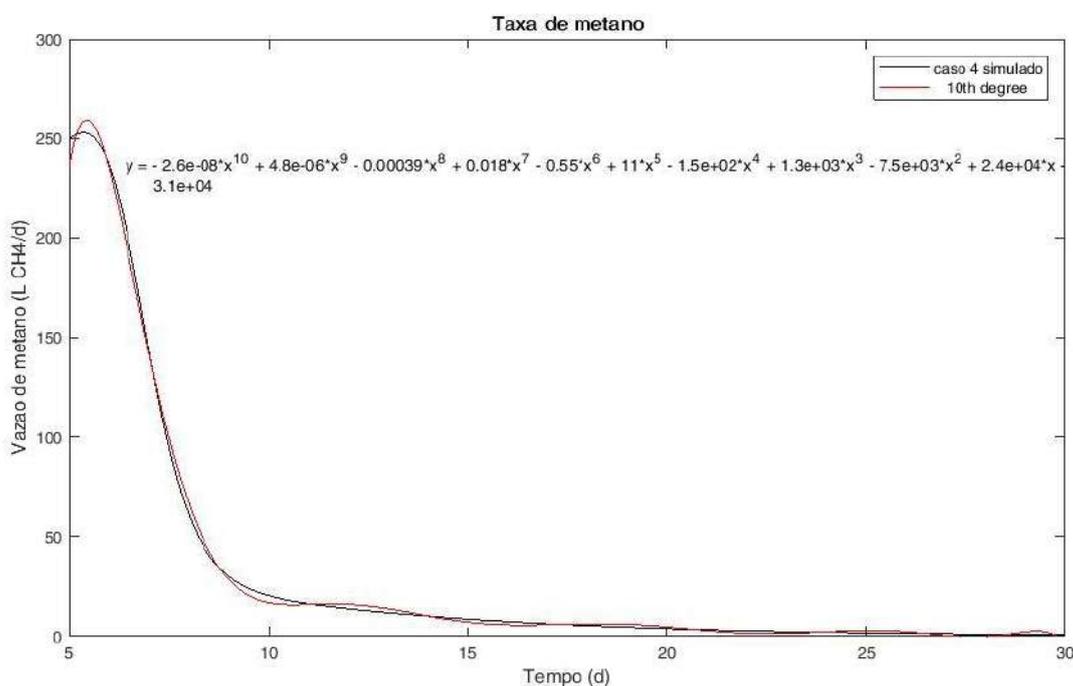


Figura 34 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 4.

4.4.5 Caso 5

O último caso foi testado com o período máximo de acidogênese decidido na metodologia, 7 dias, com as mesmas temperaturas e condições utilizadas para os outros casos, 50°C para a etapa de acidogênese e 35°C para a etapa de metanogênese. Observando-se a Figura 34 a seguir, é possível perceber que com sete dias na primeira etapa, as bactérias acidogênicas já começam a entrar na fase estacionária de crescimento (gráfico a esquerda da

segunda linha) e mais da metade do substrato já foi consumido nesta etapa. Então, para este caso, a segunda etapa é predominantemente metanogênica, como pode ser visto na Figura 35.

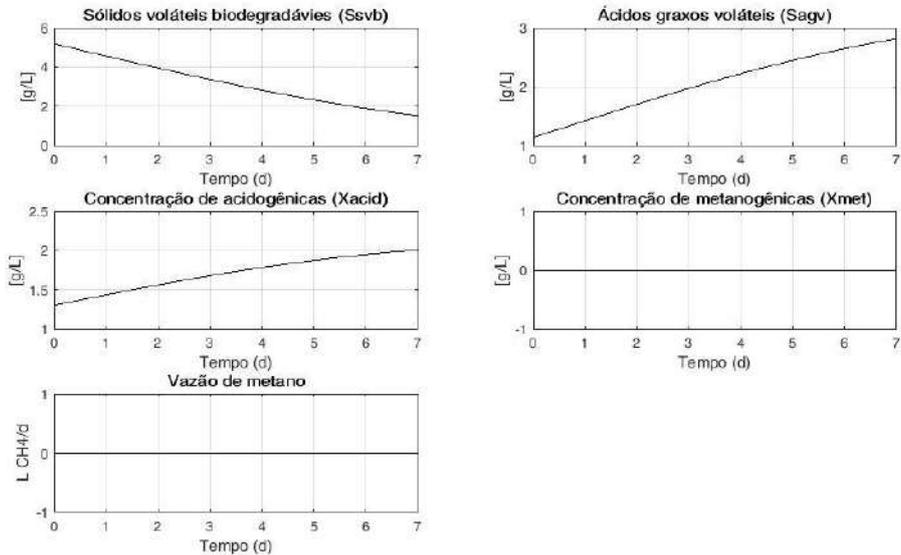


Figura 35 - Fase de acidogênese para o caso 5.

Novamente as condições finais da etapa acidogênica foram utilizadas como condição inicial para a fase metanogênica, na qual adicionou-se as arqueas com a mesma concentração utilizada para os casos anteriores. A Figura 36 mostra o resultado desta operação.

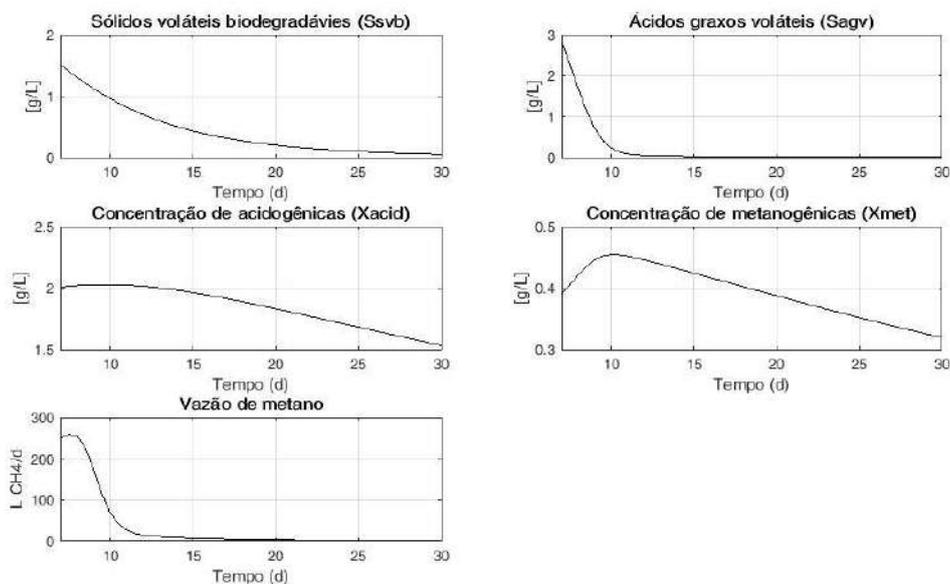


Figura 36 - Fase de metanogênese para o caso 5.

Pelo último gráfico da Figura 36, é possível perceber que o comportamento observado nos dois casos anteriores se consolida, ou seja, com uma concentração de ácidos graxos maior entrando na fase de metanogênese, a vazão de metano se mantém por mais tempo no seu valor máximo. No caso 5 esta vazão até chega a aumentar um pouco em relação ao valor inicial.

A produção total de gás foi calculada como nos outros casos, ajustando-se um polinômio de décimo grau à curva de vazão de metano, como mostra a Figura 36. Integrando a curva obtida para o período de metanogênese, 23 dias, a quantidade total de metano obtida é de aproximadamente de 723,46 L.

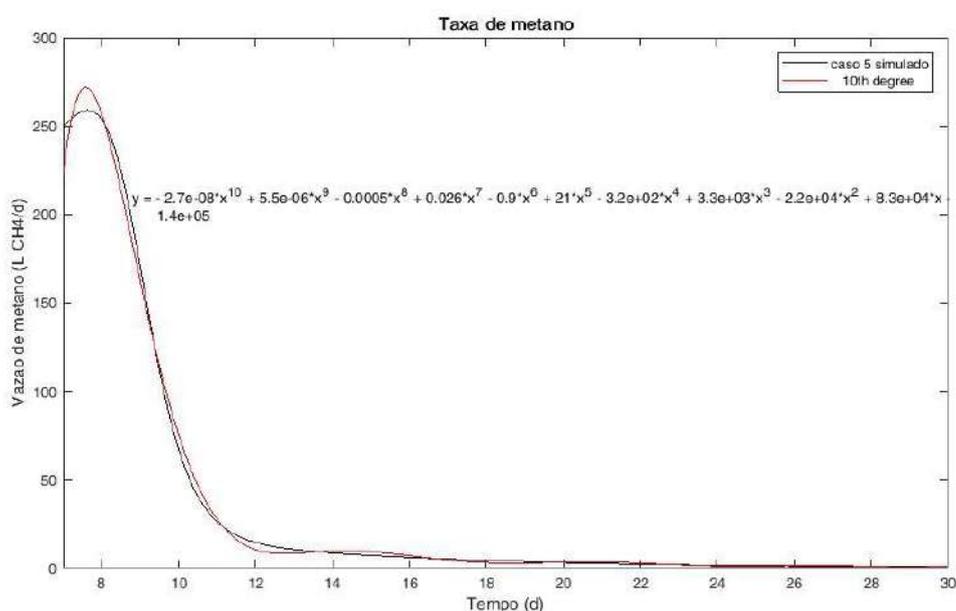


Figura 37 - Ajuste da curva de vazão de metano a um polinômio de décimo grau – caso 4.

4.4.6 Comparação do metano produzido nos cinco casos

O gráfico da Figura 38 a seguir mostra a quantidade total de metano produzido em cada um dos casos estudados, e compara com a quantidade de dias em etapa de acidogênese, com exceção do caso 1, no qual é realizada uma batelada única.

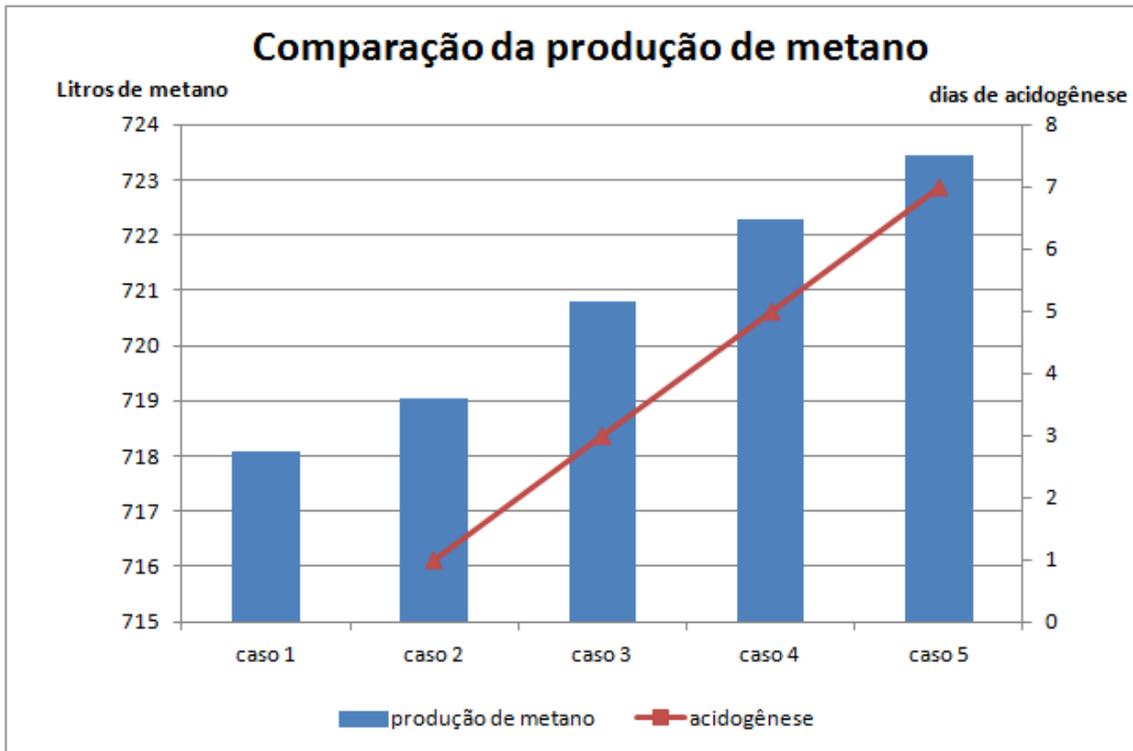


Figura 38 - Produção de metano nos cinco casos estudados.

Como a produção total de gás produzida em cada caso foi calculada a partir da integral da curva ajustada ao gráfico da vazão de produção de metano, os valores acumulados podem conter algum erro do ajuste da curva. Porém a diferença entre os casos extremos, produção em etapa única (caso 1) e a operação com sete dias de acidogênese (caso 5), é de aproximadamente cinco litros, o que pode ser considerado maior que o erro da aproximação. . Portanto, pode-se dizer que operar as fases acidogênica e metanogênica da digestão anaeróbia em etapas e condições diferentes pode ser uma forma de aumentar a quantidade de gás metano produzido.

Observando a produção do caso 1 e do caso 2, por exemplo, pode-se ver que os valores acumulados são próximos, por isso considerou-se que não é vantajoso separar as etapas quando se utiliza apenas um dia de acidogênese.

Para tempos mais elevados de acidogênese, como nos casos 4 e 5, a diferença na produção de gás com o primeiro caso é suficientemente grande para superar o erro. Daí, estes casos serem considerados a melhor forma de operar o digestor anaeróbio se o objetivo é a produção de gás metano.

Capítulo V – Conclusões e Sugestões

Como foi explicitado nos objetivos do trabalho, desejava-se modelar um biorreator que pudesse simular as condições reais de um processo de digestão anaeróbia, avaliar quais parâmetros deste modelo afetavam mais o andamento do processo e, por fim, utilizando o modelo final para avaliar se digestão em duas etapas, quando se separa a fase acidogênica da metanogênica, é vantajosa para a produção de biogás.

Nos resultados da seção 4.1 foi mostrado que o modelo Planta Virtual 1 estava bem ajustado aos dados da literatura e também representava bem uma operação em batelada, que era o procedimento que se desejava testar mais adiante.

Na Planta Virtual 1 foi realizada a análise de sensibilidade para cada uma das variáveis de estado previstas no modelo e também para a vazão de metano produzido no processo. Ficou evidenciado que os parâmetros mais significativos para o processo como um todo são a constante k_1 , que é calculada a partir do coeficiente de rendimento das bactérias acidogênicas (Y), e também a constante de Monod para as bactérias acidogênicas (K_s), que é conhecida como constante de afinidade. De uma forma geral, pode-se concluir que os parâmetros referentes à etapa acidogênica tiveram mais impacto no modelo que os que regulam a etapa metanogênica.

Seguindo o desenvolvimento do trabalho, foi otimizado um novo modelo matemático para representar a digestão anaeróbia, agora contendo constantes de inibição para as bactérias acidogênicas (K_i) e para as arqueas metanogênicas (K_{ic}). A otimização calculou valores para estas duas novas constantes e também para o parâmetro mais significativo da análise de sensibilidade, o K_s . Com os novos valores de parâmetros calculados, foi possível observar que a otimização levou o valor das constantes de inibição para o maior valor permitido na rotina, o que mostra que o modelo tentou se adaptar a uma situação com menor inibição possível. Pode-se concluir destes valores que, provavelmente, os dados da literatura não representavam um processo com grau de inibição elevado.

O novo modelo contendo a inibição foi chamado de Planta Virtual 2, e a partir dele foram analisadas as diferentes formas de condução da digestão anaeróbia: batelada única (caso 1), e duas etapas com acidogênese variando de um a sete dias (caso 2, 3, 4 e 5).

Observando os resultados obtidos na seção 4.4, pode-se perceber que a operação em duas etapas produziu mais metano do que a em batelada única. Considerando o erro de aproximação, concluiu-se que apenas a operação com um dia de acidogênese (caso 2) não seria vantajosa.

Os casos com etapa de acidogênese igual ou superior a três dias foram considerados vantajosos, sendo que o caso 5, com sete dias de acidogênese foi o que obteve maior produção de gás.

A pesar de o trabalho elucidar que a produção de biogás através da digestão anaeróbia em duas etapas pode ser vantajosa, ficam ainda sugestões para pesquisas futuras. A primeira dela seria ajustar o modelo da Planta virtual 2 para dados experimentais obtidos em laboratório, e a partir de uma análise estatística de varias condições concluir se o modelo está devidamente validado para simular a produção de metano na digestão anaeróbia.

A segunda e última sugestão é baseada na diferença de metano obtida nos casos 1 e 5. É fácil notar que a produção não foi muito maior de um caso para o outro, então outra proposta para trabalhos futuros, seria operar a etapa de metanogênese como uma batelada alimentada, controlando a carga de ácidos graxos voláteis para que a vazão de metano permaneça a maior parte do tempo no valor máximo, obtendo-se assim um aumento mais significativo na produção de metano.

Referências

- ((o))eco. Gases do efeito estufa: Dióxido de Carbono (CO₂) e Metano (CH₄). Disponível em: <<http://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/28261-gases-do-efeito-estufa-dioxido-de-carbono-co2-e-metano-ch4/>>. Acessado em: 20 nov. 2017;
- ANDRIANI, Dian et al. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO₂ Removal Using Various Techniques. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 172, i. 4, p. 1909-1928, 2017;
- AQUINO, Sérgio F. de; CHERNICHARO, Carlos AL. Build up of volatile fatty acids (VFA) in anaerobic reactors under stress conditions: causes and control strategies. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005;
- BARROS, Talita D. Biogás. Agência Embrapa de Informação Tecnológica (ageitec). Disponível em:<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn102wx5eo0sawqe3qf9d0sy.html>>. Acessado em: 05 dez. 2017;
- BATISTONE, Damien J. et al. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), *Water Science Technology*. v. 45, n. 10, p. 65-73, 2002;
- BORZANI, Walter et al. *Engenharia Bioquímica*. v. 2. São Paulo: Editora Blücher, 1975;
- BUDZIANOWSKI, Wojciech M.; POSTAWA, Karol. Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configuratios and operating pressures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 68, p. 852-868, 2017;
- BUENO, Rodrigo de F. Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino. *HOLOS Environment*, v. 10, n. 1, p. 111-125, 2010;
- CAPODAGLIO, Andrea G.; CALLEGARI, Arianna; LOPEZ, Maria V. European Framework for the Diffusion of Biogas Uses: Emerging Technologies, Acceptance, Incentive Strategies, and Institutional-Regulatory Support. *Sustainability*, v. 8, ed. 4, p. 298, 2016;
- CHAPRA, Steven C. *Métodos Numéricos Aplicados com MATLAB® para Engenheiros e Cientistas*. 3a Edição. AMGH Editora, 2013;
- DEGANUTTI, Roberto et al. Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. *Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural*, 2002;
- DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, v. 86, supplement 1, p. S151-S161, 2009;

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 1746-1760, 2009;

DREWITZ, M. Minnesota Dairy Runs Hydrogen Fuel Cell On Biogas. *BioCycle*, v. 46, n. 6, p. 58, 2005. Disponível em: <<https://www.biocycle.net/2005/06/15/minnesota-dairy-runs-hydrogen-fuel-cell-on-biogas/>>. Acesso em: 10 dez. 2017;

EMBRAPA AGROENERGIA. Biorrefinarias. Embrapa Agroenergia-Folderes/Folhetos/Cartilhas (INFOTECA-E), 2011. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/908142/1/biorrefinariamodificadoweb.pdf>>. Acessado em: 20 nov. 2017;

Embrapa Agroenergia. Processo de Produção de Biogás a partir de efluente da agroindústria de palma-de-óleo (POME - Palm Oil Mill Effluent), Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agroenergia/vitrine/biotecnologia-industrial/ativo-producao-de-biogas>>. Acessado em: 05 dez. 2017;

FERNANDES, Carlos. Digestão Anaeróbia. Disponível em: <<http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/DigeAnae.html>>. Acessado em: 7 jan. 2018;

FERRAZ, José Maria Gusmann; MARRIEL, Ivanildo Evódio. Biogás: fonte alternativa de energia. Embrapa Milho e Sorgo - Circular Técnica (INFOTECA-E), 1980;

FIELD, Christopher B.; CAMPBELL, John; LOBELL, David B. Biomass Energy: The Scale of the Potential Resource. *Trends in Ecology & Evolution*, v. 23, i. 2, p. 65-72, 2008;

FRAZIER, R. S.; HAMILTON, D.; NDEGWA, P. M. Anaerobic digestion: biogas utilization and cleanup. Oklahoma Cooperative Extension Service (BAE-1752). Oklahoma State University, 2017;

GE imagination at work, GE Anaerobic Digestion Technology to be Used to Convert Food Waste into Biogas for Utah Renewable Energy Project. Disponível em: <<http://www.genewsroom.com/press-releases/ge-anaerobic-digestion-technology-be-used-convert-food-waste-biogas-utah-renewable>>. Acessado em: 9 jan. 2018;

GRANDO, Rafaela L. et al. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 44-53, 2017;

GUARDADO, J. Tecnología del biogás. *Energía y tu*, n. 34, 2006;

HASHIMOTO, A. G.; Chen, Y. R.; Varel, V. H. Theoretical Aspect of Anaerobic Fermentation: State-of the-art. *Livestock Wastes: A Renewable Resource*. American Society of Agricultural Engineers, p.86-91. 1981;

HAUGEN, Finn; BAKKE, Rune; LIE, Bernt. Adapting dynamic mathematical models to a pilot anaerobic digestion reactor. 2013;

HONG, J. Optimal substrate feeding policy for a fed batch fermentation with substrate and product inhibition kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, i. 9, p. 1421-1431, 1986;

HOOGWIJK, Monique et al. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass & Bioenergy*, v. 25, p. 119-133, 2003;

JORDÃO, Eduardo P., PESSOA, Constantino A. Tratamento de esgotos domésticos. 6ª edição. ABES, 2011;

KIELY, G; VEZA, J. M. Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías, y sistemas de gestión. Espanha: Editora McGraw-Hill Interamericana de España, 1999;

LANDELL, Marcos Guimarães de Andrade et al . Residual biomass potential of commercial and pre-commercial sugarcane cultivars. *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)*, Piracicaba , v. 70, n. 5, p. 299-304, Out. 2013;

LYBERATOS, G.; SKIADAS, I. V. Modelling of anaerobic digestion—a review. *Global Nest Int J*, v. 1, n. 2, p. 63-76, 1999;

MAMANI, Leonardo Ariel Benavidez. Desenvolvimento de um Reator para Geração de Biogás a partir de Biomassa de Microalgas como Alternativa Energética nas Áreas Rurais. Dissertação de Mestrado em Engenharia Industrial – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015;

MARDANI, Sh.; MIRBAGHERI, A.; AMIN, M. M.; GHASEMIAN, M. Determination of biokinetic coefficients for activated sludge processes on municipal wastewater. *Environ. Health. Sci. Eng*, Vol. 8, No. 1, pp. 25-34, 2011;

MARQUES, Aline de L., Análise da produção de biogás de microalgas: eficiência e benefícios energéticos do pré-tratamento. 150f. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos - UFRJ, 2016;

MATLAB, Ode45, Disponível em: <
https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html?s_tid=gn_loc_drop&requestedDomain=true>. Acessado em: 9 jan. 2018;

METCALF & EDDY INCORPORATION. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 4a Edição New York: McGraw-Hill, 2003;

Ministério do Meio Ambiente. Acordo de Paris. Disponível em: <
<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acessado em: 20 nov. 2017;

MOREIRA, Diana; PIRES, José CM. Atmospheric CO₂ capture by algae: negative carbon dioxide emission path. *Bioresource technology*, v. 215, p. 371-379, 2016;

NASR, Noha et al. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. *Bioresource technology*, v. 111, p. 122-126, 2012;

OLIVEIRA, R. D. e, Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Produzido pela Fermentação Anaeróbia de Dejetos em Abatedouro e as Possibilidades no Mercado de Carbono. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de São de Carlos, USP, 2009;

PALATSI, J. et al. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource technology*, v. 101, n. 7, p. 2243-2251, 2010;

PARKER, Wayne J. Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource technology*, v. 96, n. 16, p. 1832-1842, 2005;

PARULEKARA, Satish J. Analysis of forced periodic operations of continuous bioprocesses – single input variations. *Chemical Engineering Science*, v. 53, i. 14, p. 2481 – 2502, 1998;

RUAN, Lier; CHEN, Xiao D. Comparison of Several Periodic Operations of a Continuous Fermentation Process. *Biotechnology Process*, v. 12, i. 2, p. 286-288, 1996;

SCHIEVANO, Andrea et al. Two-stage vs single-stage thermophilic anaerobic digestion: comparison of energy production and biodegradation efficiencies. *Environmental science & technology*, v. 46, n. 15, p. 8502-8510, 2012;

SHIMIZU, Kazuyuki. A tutorial review on bioprocess systems engineering. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, n. 6/7, p. 915-941, 1996;

SOUZA, Marcos Eduardo. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. *Revista DAE, São Paulo*. v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984;

THOMPSON, Reese S. Hydrogen production by anaerobic fermentation using agricultural and food processing wastes utilizing a two-stage digestion system. Utah State University, 2008;

TUROVSKIY, I. S.; MATHAI, P. K. Wastewater sludge processing. New York: Wiley –Interscience, 2006;

United Nations Climate Changes, Paris Climate Change Conference - November 2015, Disponível em: <http://unfccc.int/meetings/paris_nov_2015/meeting/8926.php>. Acessado em: 20 nov. 2017;

VERINGA, H. J., Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, ECN, 2009;

Water & Wastes Digest – WWD, GE'S WATER BUSINESS TO ACQUIRE U.K.-BASED MONSAL, JUL 03, 2014, Disponível em: <<https://www.wwdmag.com/anaerobic-digestion-equipment/ge%E2%80%99s-water-business-acquire-uk-based-monsal>>. Acessado em: 9 jan. 2018;

Apêndice 1

Código MATLAB da Planta Virtual 1:

Código principal

```
%Modelo do biorreator do artigo "Adapting dynamic Mathematical Models
to a Pilot Anaerobic Digestion Reactor"
clear all
close all
clc
%Definido parametros e constantes do processo:

%1-condição inicial(dados de estado estacionario fornecido pelo
artigo):

%y0 = [SbvsEE ; SvfaEE ; XacidEE ; XmethEE]
y0=[ 5.81 ; 1.13 ; 1.3 ; 0.39];

%2-vetor de parametros:

%pbase = [ V ; b ; K1 ; K2 ; K3 ; K5 ; Ks ; Ksc ; Kd ; Kdc ; B0 ; Af]
pbase=[ 250 ; 2.9 ; 3.89 ; 1.76 ; 31.7 ; 26.3 ; 15.5 ; 3 ; 0.02 ; 0.02
; 0.25 ; 0.69];

%3-tempo de simulação:

tspan=(0:0.01:30); %lembrar de diminuir o intervalo de integração
para remover oscilação numerica = quebrar o intervalo de tempo

%4-imput:
%in = [Ffeed ; Treac; Svsin]
in = [0 ; 35; 0];

%Criando memoria de calculo: (matriz com os valores iniciais e os
calculados com o 'for' => analisar sensibilidade)
y1memo=[];
y2memo=[];
y3memo=[];
y4memo=[];
Fmethmemo =[];
pmemo=[];

%simulação:

[t,y]=ode45('deriv_proj3',tspan,y0,[],pbase,in);
Fmeth=pbase(1)*((0.013*in(2)-
0.129)*(y(:,2)/(pbase(8)+y(:,2))))*pbase(6)*y(:,4); %Fmeth - vazao de
metano
mi=(0.013*in(2)-0.129)*(y(1)/(pbase(7)+y(1))); %mi - taxa de
crescimento de acidogenicas
mic=(0.013*in(2)-0.129)*(y(2)/(pbase(8)+y(2))); %mic - taxa de
crescimento de metanogenicas

%metano produzido (acumulado):
```

```

%ajuste de um polinômio a curva de Fmeth --> integrar t0 - tf
p = polyfit(t,Fmeth,10);
syms x
z = p(1)*x^10 + p(2)*x^9 + p(3)*x^8 + p(4)*x^7 + p(5)*x^6 + p(6)*x^5 +
p(7)*x^4 + p(8)*x^3 + p(9)*x^2 + p(10)*x + p(11);
Fmethac = int(z,x,t(1),t(end));

%Análise de sensibilidade:
p = pbase;
for i = 1:length(p);
    p(i)= pbase(i)*1.1;

    [t,y]=ode45('deriv_proj_s',tspan,y0,[],p,in);
    Fmeth=p(1)*((0.013*in(2)-
0.129)*(y(:,2)/(p(8)+y(:,2))))*p(6)*y(:,4);

    y1memo = [y1memo y(:,1)];
    y2memo = [y2memo y(:,2)];
    y3memo = [y3memo y(:,3)];
    y4memo = [y4memo y(:,4)];
    Fmethmemo = [Fmethmemo Fmeth];
    pmemo = [pmemo p];

    p = pbase;

end

%Análise de sensibilidade:

A = [ones(size(p))];

%sólidos voláteis biodegradáveis
multiS1 = y(:,1)*A' ;
numS1 = (y1memo - multiS1)./(multiS1);
multiD1 = p*A';
denS1 = (pmemo - multiD1)./(multiD1);
S1 = numS1/denS1;

%ácidos graxos voláteis:
multiS2 = y(:,2)*A' ;
numS2 = (y2memo - multiS2)./(multiS2);
S2 = numS2/denS1;

%taxa de crescimento de aciogenicas:
multiS3 = y(:,3)*A' ;
numS3 = (y3memo - multiS3)./(multiS3);
S3 = numS3/denS1;

%taxa de crescimento de metanogenicas:
multiS4 = y(:,4)*A' ;
numS4 = (y4memo - multiS4)./(multiS4);
S4 = numS4/denS1;

%taxa de metano:
multiFmeth = Fmeth*A' ;
numFmeth = (Fmethmemo - multiFmeth)./(multiFmeth);
S5 = numFmeth/denS1;

```

Função com as equações diferenciais:

```
function dy = deriv_proj(t,y,flag,pbase,in);

dy(1)=(pbase(11)*in(3)-y(1))*(in(1)/pbase(1))-((0.013*in(2)-
0.129)*(y(1)/(pbase(7)+y(1))))*pbase(3)*y(3);
%Sbvs
dy(2)=(pbase(12)*pbase(11)*in(3)-y(2))*(in(1)/pbase(1))+((0.013*in(2)-
0.129)*(y(1)/(pbase(7)+y(1))))*pbase(4)*y(3)-((0.013*in(2)-
0.129)*(y(2)/(pbase(8)+y(2))))*pbase(5)*y(4); %Svfa
dy(3)=(((0.013*in(2)-0.129)*(y(1)/(pbase(7)+y(1))))-pbase(9)-
(in(1)/(pbase(2)*pbase(1))))*y(3);
%Xacid
dy(4)=(((0.013*in(2)-0.129)*(y(2)/(pbase(8)+y(2))))-pbase(10)-
(in(1)/(pbase(2)*pbase(1))))*y(4);
%Xmeth
dy=dy(:);
```

Apêndice 2

Código MATLAB da Planta Virtual 2:

Código principal

```
%simulação:
close all;
clear all;
clc;
%1-condição inicial(dados de estado estacionario fornecido pelo
artigo):
Sbvs0 = 5.18;
Svfa0 = 1.13;
Xacid0 = 1.3;
Xmeth0 = 0.39;

y0=[ Sbvs0 ; Svfa0 ; Xacid0 ; Xmeth0];

%2-vetor de parametros:
V = 250.0;
b = 2.9;
K1 = 3.89;
K2 = 1.79;
K3 = 31.7;
K5 = 26.3;
Ks = 15.2748;
Ksc = 3.0;
Kd = 0.02;
Kdc = 0.02;
B0 = 0.25;
Af = 0.69;

pbase = [ V ; b ; K1 ; K2 ; K3 ; K5 ; Ks ; Ksc ; Kd ; Kdc ; B0 ; Af];
```

```

%4-imput:
Ffeed = 0.0;
Treac = 35.0;
Svsin = 0.0;

in = [Ffeed ; Treac; Svsin];

K = [4.3550; 2.1840];

%tempo de simulacao:
tspan=(0:0.01:30);

[t,y]=ode45('deriv_proj4_inib',tspan,y0,[],pbase,in, K);
Fmeth= pbase(1).*((0.013*in(2) -
0.129).*(1./((pbase(8)./y(:,2))+1+(y(:,2)./K(2)))))).*pbase(6).*y(:,4);
%Fmeth - vazao de metano

%metano produzido (acumulado):
%ajuste de um polinômio a curva de Fmeth --> integrar t0 - tf
p = polyfit(t,Fmeth,10);
syms x
z = p(1)*x^10 + p(2)*x^9 + p(3)*x^8 + p(4)*x^7 + p(5)*x^6 + p(6)*x^5 +
p(7)*x^4 + p(8)*x^3 + p(9)*x^2 + p(10)*x + p(11);
Fmethac = int(z,x,t(1),t(end));

```

Função com as equações diferenciais:

```

function dy = deriv_proj(t,y,flag,pbase,in,K);

dy(1)=(pbase(11)*in(3) - y(1))*(in(1)/pbase(1)) - ((0.013*in(2) -
0.129)*(1/((pbase(7)/y(1))+1+(y(2)/K(1))))) *pbase(3)*y(3);
%Sbvs
dy(2)=(pbase(12)*pbase(11)*in(3) - y(2))*(in(1)/pbase(1)) +
((0.013*in(2) -
0.129)*(1/((pbase(7)/y(1))+1+(y(2)/K(1))))) *pbase(4)*y(3) -
((0.013*in(2) -
0.129)*(1/((pbase(8)/y(2))+1+(y(2)/K(2))))) *pbase(5)*y(4); %Svfa
dy(3)=(((0.013*in(2) - 0.129)*(1/((pbase(7)/y(1))+1+(y(2)/K(1))))) -
pbase(9) - (in(1)/(pbase(2)*pbase(1)))) *y(3);
%Xacid
dy(4)=(((0.013*in(2) - 0.129)*(1/((pbase(8)/y(2))+1+(y(2)/K(2))))) -
pbase(10) - (in(1)/(pbase(2)*pbase(1)))) *y(4);
%Xmeth
dy=dy(:);

```