

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Narely Portela Matos**



APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 PARA PREDIÇÃO DA  
GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE LODOS DE ESTAÇÕES  
DE TRATAMENTO DE ESGOTO

RIO DE JANEIRO

2023

Narely Portela Matos

APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 PARA PREDILEÇÃO DA GERAÇÃO DE  
BIOGÁS A PARTIR DE LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

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

Orientador(es): André Ferreira Young  
Raquel Massad Cavalcante

Rio de Janeiro

2023

### CIP - Catalogação na Publicação

M433a MATOS, NARELLY  
Aplicação do modelo ADM1 para predileção da geração de biogás a partir de lodos de estações de tratamento de esgoto / NARELLY MATOS. -- Rio de Janeiro, 2023.  
87 f.

Orientadora: Raquel Massad.  
Coorientador: André Young.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. ADM1. 2. Biogás. 3. Estação de Tratamento de Esgoto. I. Massad, Raquel, orient. II. Young, André, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Narely Portela Matos

APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 PARA PREDILEÇÃO DA GERAÇÃO DE  
BIOGÁS A PARTIR DE LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

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

Aprovado em 19 de julho de 2023.

---

André Ferreira Young, D. Sc., UFF

---

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc., UFRJ

---

Isabelli Dias Bassin, D. Sc., UFRJ

---

Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, D. Sc., UERJ

Rio de Janeiro  
2023

Dedico este trabalho a minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por estar presente em minha vida. Me dar força e iluminar meus caminhos todos os dias.

Aos meus pais, Claudia Portela e Antonio Matos, que são meus pilares e exemplos, obrigada por serem tanto para mim. A Lucila Portela, Nayara Portela e Wanucci por serem meus conselheiros. As crianças da família, Miguel, Louise e Theo por me arrancarem uma risada, mesmo quando estou distante. Ao meu padrinho, por sempre estar lá por mim.

À minha irmã, Nátalie Portela, te desejo toda a força nesse último ano da escola para que você possa entrar logo nesse meio universitário e possa ter uma experiência tão incrível quanto eu tive nesses últimos 5 anos. Da minha família, são muitos nomes que gostaria de dizer aqui, mas não teria espaço ou palavras o suficiente para descrever o quanto eu sou grata por cada um de vocês.

Ao meu namorado, Eduardo Braga, que acompanhou também cada momento da graduação e me deu suporte. Celebrou comigo minhas vitórias e me ajudou a passar pelas dificuldades que enfrentei.

Aos meus amigos que a faculdade me proporcionou, sempre me apoiando quando preciso. Em especial a Paola Perre, Beatriz Villela, Juliana Sequeira e Larissa Zamunner, que desde o primeiro período estamos caminhando juntas.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, por ser meu “lar” durante este tempo. Agradeço, também, a todos professores que contribuíram para a minha formação.

Aos professores Raquel Massad e André Young que disponibilizaram seu tempo e conhecimento para me auxiliar. Vocês são excelentes profissionais e pessoas, obrigada por me apoiar nessa fase.

## RESUMO

MATOS, Narely. **Aplicação do modelo ADM1 para predileção da geração de biogás a partir de lodos de Estações de Tratamento de Esgoto**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A modelagem de um processo permite a realização de análise de diferentes cenários, e ganha destaque dado a necessidade de poucos recursos financeiros e a capacidade de previsão de parâmetros importantes para o processo. A formação de biogás – biocombustível produzido a partir de resíduos orgânicos – tem como pilar o processo de digestão anaeróbia, sendo modelo mais aplicado para a sua representação é o *Anaerobic Digestion Model Number 1* (ADM1). O objetivo deste trabalho foi a adaptação do Modelo de Digestão Anaeróbia N°1 (ADM1) para lodos provenientes estações de tratamento de efluentes domésticos genérica. Primeiramente, fez-se uma implementação e validação do modelo no *software* MATLAB. A validação do modelo foi realizada utilizando o trabalho de Danielsson (2014) como referência. Para utilização do modelo no contexto de Estações de tratamento de esgoto (ETE) foi feita uma busca e ajuste dos parâmetros necessários para condição inicial da corrente de entrada. O modelo foi aplicado para condições estipuladas e foram encontradas algumas dificuldades, que são relatadas ao longo do trabalho. O resultado da simulação obteve algumas divergências do que era esperado da prática, entretanto foi contornado com um ajuste de pH. Dessa maneira, possível aplicar ao sistema de digestão anaeróbia com um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA ou UASB na sigla em inglês). Com auxílio de dados experimentais é possível fazer um ajuste para os parâmetros cinéticos, corrente de entrada e iniciais e as dificuldades encontradas serão superadas. Espera-se a aplicação futura deste modelo em uma ETE real, de modo a permitir estudos de viabilidade econômica.

Palavras-chave: Biogás. ADM1. Estação de Tratamento de Esgoto.

## ABSTRACT

MATOS, Narely. **Aplicação do modelo ADM1 para predileção da geração de biogás a partir de lodos de Estações de Tratamento de Esgoto**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The modeling of a process allows the analysis of different scenarios and is highlighted given the need for few financial resources and the ability to predict important parameters for the process. The formation of biogas – biofuel produced from organic waste – is based on the process of anaerobic digestion, the most applied model for its representation being the Anaerobic Digestion Model Number 1 (ADM1). The objective of this work was the adaptation of Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1) for sludge from domestic effluent treatment plants. Firstly, the model was implemented and validated in MATLAB software. The validation of the model was carried out using the work of Danielsson (2014) as a reference. To use the model in the context of Sewage Treatment Stations (ETE), a search and adjustment of the necessary parameters for the initial condition of the inlet current was carried out. The model was applied for stipulated conditions and some difficulties were encountered, which are reported throughout the work. The simulation result obtained some divergences from what was expected in practice; however, it was overcome with a pH adjustment. In this way, it is possible to apply to the anaerobic digestion system with an upflow anaerobic reactor (RAFA or UASB). With the aid of experimental data it is possible to make an adjustment for the kinetic parameters, inlet and initial current and the difficulties encountered will be overcome. The future application of this model in a real ETE is expected, in order to allow economic feasibility studies.

Keywords: Biogas. ADM1. Sewage Treatment Station.



# ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Objetivo Geral.....	2
1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Biogás como Fonte de Energia Renovável .....	3
2.2. Produção de Energia Elétrica a partir do Biogás .....	7
2.3. Produção de Biogás a partir dos resíduos gerados na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE).....	10
2.4. Etapas da Digestão Anaeróbia (DA).....	14
2.4.1. Hidrólise .....	16
2.4.2. Acidogênese.....	16
2.4.3. Acetogênese.....	18
2.4.4. Metanogênese .....	19
2.4.5. Reações do Modelo ADM1.....	20
2.5. Fatores que Afetam o Processo de Digestão Anaeróbia. ....	22
2.5.1. Temperatura .....	22
2.5.2. pH e Alcalinidade .....	23
2.5.3. Concentração de Matéria Orgânica e Nutriente nos Substratos.....	24
3. Metodologia .....	25
3.1. Unidades do Modelo .....	25
3.2. Equações do Modelo ADM1 .....	26
3.2.1. Fase Líquida .....	27
3.2.2. Equilíbrio Ácido-Base .....	32
3.2.3. Fase Gasosa .....	34
3.2.4. Balanço Iônico.....	35

3.2.5. Inibição .....	36
3.3. Validação do modelo .....	38
3.3.1. Variáveis de Entrada.....	38
3.4. Adequações do Modelo para aplicação em Lodo de ETE's .....	49
3.4.1. Dados de Entrada.....	51
4. Resultados e Discussão .....	59
4.1. Validação do modelo .....	59
4.2. Simulação com as condições teóricas do lodo .....	60
5. Conclusões e sugestões de próximos trabalhos .....	66
6. Bibliografia.....	67
ANEXO A .....	71
ANEXO B.....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de blocos da produção e aplicação simplificada do biogás e biometano. .....	5
Figura 2: Evolução anual do número de plantas em operação e da produção de biogás..	6
Figura 3: Ciclo termodinâmico – turbina a gás combinado com turbina a vapor. ....	8
Figura 4: Níveis de tratamento de uma ETE. ....	12
Figura 5: Fluxograma convencional de ETE's.....	13
Figura 6: Composição do esgoto doméstico.....	14
Figura 7: Processos referentes à digestão anaeróbia. ....	15
Figura 8: Exemplo de reação de Stickland. ....	18
Figura 9: Modelo de digestão anaeróbia implementado com a inclusão de processos bioquímicos. ....	21
Figura 10: Sequências de processos metabólicos durante a digestão anaeróbia. ....	22
Figura 11: Influência da temperatura sobre as taxas relativas de crescimento das archeas metanogênicas. ....	23
Figura 12: Fluxograma das etapas do estudo de potencial teórico do lodo. ....	25
Figura 13: Ilustração de entradas e saídas do modelo de um biodigestor típico. ....	27
Figura 14: Diagrama esquemático de um reator RAFA. ....	49
Figura 15: Diagrama de blocos indicativo da fase de aplicação do modelo desenvolvido nesse trabalho na ETE. ....	50
Figura 16: Divisão da DQO do afluente.....	53
Figura 17: Comportamento dos parâmetros envolvidos na etapa de desintegração ao longo do tempo. ....	62
Figura 18: Taxa de decaimento de biomassa ao longo do tempo.....	62
Figura 19: Comportamento da concentração de monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos e biomassa consumidora desses compostos ao longo do tempo.....	63
Figura 20: Comportamento dos compostos intermediários e pH ao longo do tempo. ...	64
Figura 21: Gráfico do comportamento inicial de pH e de CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e Carbono inorgânico.....	64
Figura 22: Comportamento da composição e vazão do biogás ao longo do tempo. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Categorias dos substratos em relação à sua fonte.....	3
Tabela 2: Composição média da mistura gasosa do biogás.....	4
Tabela 3: Tipos de tratamentos utilizados para remoção de H <sub>2</sub> S do biogás.....	9
Tabela 4: Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos. .....	11
Tabela 5: Produtos da degradação da glicose.....	17
Tabela 6: Reações acetogênicas.....	19
Tabela 7: Reações metanogênicas.....	20
Tabela 8: Fator de conversão de demanda química de oxigênio para o composto <i>i</i> ( <i>fDQO, i</i> ).....	26
Tabela 9: Expressões cinéticas de bioconversão do ADM1.....	29
Tabela 10: As 24 equações diferenciais referentes ao balanço de massa na fase líquida ( <i>i</i> = 1 - 24).....	30
Tabela 11: Parâmetros dos gases a 25°C.....	39
Tabela 12: Coeficientes de equilíbrio ácido-base.....	40
Tabela 13: Valor dos parâmetros encontrados na matriz de coeficientes (Matriz de Peterson).....	40
Tabela 14: Parâmetros da cinética biológica.....	42
Tabela 15: Parâmetros de inibição.....	44
Tabela 16: Parâmetros operacionais.....	45
Tabela 17: Quantidade de carbono ou nitrogênio nas variáveis do modelo.....	45
Tabela 18: Características do afluente.....	47
Tabela 19: Condições iniciais do inóculo.....	48
Tabela 20: Quantidade de lodo produzido em tratamento de águas residuárias.....	51
Tabela 21: Valores operacionais assumidos para o modelo aplicado para lodo de ETE. .....	52
Tabela 22: Composição e quantidades típicas do lodo.....	55
Tabela 23: Características do afluente.....	58
Tabela 24: Resultado da simulação para o estado estacionário com os parâmetros da validação.....	59

# NOMENCLATURA

## ABREVIATURAS

<b>Termo</b>	<b>Descrição</b>
AA	Aminoácidos
Ac-	Acetato
AcH	Ácido Acético
ADM1	Modelo de Digestão Anaeróbia N°1
AGCL ( <i>LCFA</i> )	Ácidos Graxos de Cadeia Longa
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ANP	Agência Nacional de Petróleo
Bu-	Butirato
BuH	Ácido Butanoico
CSTR	Reator Contínuo de Tanque Agitado
COT	Carbono Orgânico Total
DAE	Equação Diferencial e Algébrica
DE	Equação Diferencial
DQO ( <i>COD</i> )	Demanda Química de Oxigênio ( <i>Chemical Oxygen Demand</i> )
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EtOH	Etanol
GNR	Gás Natural Renovável
Lac-	Lactato
LacH	Ácido Lático
MS	Monossacarídeos
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
Pro-	Propionato
ProH	Ácido Propanoico

RAFA (UASB)	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente ( <i>upflow anaerobic sludge blanket</i> )
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
tep	Toneladas Equivalentes de Petróleo
TRH	Tempo de retenção hidráulica
TRH (HRT)	Tempo de Retenção Hidráulica ( <i>Hydraulic Retention Time</i> )
TRS (SRT)	Tempo de Retenção de Sólidos ( <i>solid retention time</i> )
TSR	Tempo de retenção de sólidos
Val-	Valerato
ValH	Ácido Valérico

## CONSTANTES

Símbolo	Descrição	Unidades
R	Constante dos gases	$Jmol^{-1}K^{-1}$
T	Temperatura	K

## SOBRESCRITOS

Símbolo	Descrição	Unidades
$C_i$	Quantidade de carbono presente no componente $i$	$\frac{kmolC}{kgDQO}$
$I_{i,j}$	Função de inibição do processo $j$ causada pelo inibidor $i$	-
$K_{H,i}$	Constante de Henry do componente $i$	$M_{liq}/bar_{gas}$
$K_{S,i}$	Coefficiente de meia saturação do componente $i$	$kgDQO_S/m^3$
$N_i$	Quantidade de nitrogênio presente no componente $i$	$\frac{kmolN}{kgDQO}$
$P_{atm}$	Pressão atmosférica	bar
$P_{gás,i}$	Pressão do gás $i$	bar

$S_i$	Concentração do componente solúvel $i$	$kgDQO/m^3$
$X_i$	Concentração do componente particulado $i$	$kgDQO/m^3$
$Y_i$	Rendimento da conversão de biomassa no componente $i$	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$
$f_{DQO,i}$	Fator demanda química de oxigênio (DQO) para o composto $i$	$\frac{kgDQO}{kmol}$
$f_{i,j}$	Rendimento da conversão do componente $j$ no produto $i$	-
$k_{hyd,i}$	Taxa de hidrólise do componente $i$	$dia^{-1}$
$k_{AB,i}$	Constante ácido-base cinética do ácido $i$	$M^{-1}dia^{-1}$
$k_{Ii,j}$	Coefficiente para 50% de inibição do processo $j$ causada pelo inibidor $i$	$kgDQO/m^3$
$k_{a,i}$	Constante de dissociação ácida do ácido $i$	$M$
$k_{dec,i}$	Taxa de degradação de biomassa pelo degradador $i$	$dia^{-1}$
$k_{dis}$	Taxa de desintegração	$dia^{-1}$
$k_{m,j}$	Taxa máxima de absorção do processo $j$	$\frac{kgDQO_S}{kgDQO_X} dia^{-1}$
$k_w$	Constante iônica para a água	$M$
$pH_{LL,i}$	Limite inferior de pH para a absorção do componente $i$	-
$pH_{UL,i}$	Limite superior de pH para a absorção do componente $i$	-
$pK_{a,i}$	Constante de equilíbrio ácido-base do ácido $i$	-
$v_{ij}$	Coefficiente estequiométrico do componente $i$ no processo $j$	-
$\rho_T$	Taxa de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa	$kmol m^3 dia^{-1}$
$\rho_j$	Taxa de reação do processo $j$	-
$V$	Volume	$m^3$
$q$	Vazão	$m^3 dia^{-1}$

## SUBSCRITOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
<i>h2</i>	Hidrogênio
<i>pb</i>	Particulada biodegradável
<i>sb</i>	Solúvel biodegradável
<i>ta</i>	total
<i>up</i>	Particulada não biodegradável
<i>us</i>	Solúvel não biodegradável
<i>C</i>	Complexo
<i>I</i>	Inertes
<i>IC</i>	Carbono inorgânico
<i>IN</i>	Nitrogênio inorgânico
<i>aa</i>	Aminoácidos
<i>ac</i>	Acetato
<i>an</i>	Ânions
<i>bac</i>	Biomassa
<i>bu</i>	Butirato
<i>c4</i>	Butirato e Valerato
<i>ch</i>	Carboidratos
<i>ch4</i>	Metano
<i>cat</i>	Cátions
<i>fa</i>	Ácidos graxos de cadeia longa
<i>i</i>	Componente
<i>in</i>	Entrada (afluente)
<i>j</i>	Processo
<i>li</i>	Lipídios
<i>out</i>	Efluente
<i>pr</i>	Proteínas



*pro*

Propionato

*su*

Monossacárideos

*va*

Valarato

## 1. Introdução

O biogás é uma mistura gasosa que pode ser definida como subproduto da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos que pode ser utilizado como biocombustível (SOUZA; PEREIRA; PAVAN, 2004). A relevância deste processo se dá por consistir na transformação de um passivo ambiental em ativo energético. Por essa razão, observa-se hoje o constante desenvolvimento de tecnologias e estudos de viabilidade, com horizonte de aplicação de curto prazo.

A Lei N° 14.026, de 15 de julho de 2020 atualiza o marco legal do saneamento básico. Dentre suas medidas, ela determina que as prestadoras desse tipo de serviço devem definir metas que assegurem o atendimento de 90% da população com coleta e tratamento de esgoto até o ano de 2033. As prestadoras também ficam obrigadas a determinar metas quantitativas para a redução de perdas e de melhoria dos processos de tratamento (BRASIL, 2020).

Diante desse contexto, o presente trabalho busca apresentar o que se entende como possibilidade de produção de biogás em uma estação de tratamento de efluentes domésticos. Isso é possível uma vez que grande parte dos resíduos gerados nessas plantas é biodegradável. Dessa forma, visa-se agregar valor e mitigar impactos ambientais no tratamento do esgoto.

Dada a necessidade de uma análise quantitativa robusta para se justificar investimentos neste setor, fazem-se necessários modelos para simulação da produção do biogás em função das características físico-químicas da matéria-prima de origem. Para isso, neste trabalho, foi escolhido o modelo de digestão anaeróbia N°1 (ADM1, na sigla em inglês) proposto pela *Internacional Water association* (IWA) em 2002, o qual possui as seguintes vantagens.

- O modelo é amplamente estudado e aplicado em simulação de processos envolvendo digestão anaeróbia (COUTO, 2021);
- A base do modelo se dá em princípios termodinâmicos e bioquímicos do processo anaeróbio que são bem estabelecidos, contemplando diversas etapas fundamentais da digestão anaeróbia;

- Por meio dele é possível obter a previsão de desempenho de um sistema de modo a estimar a produção de biogás, a taxa de degradação dos substratos e demais parâmetros relevantes para o processo para novas plantas e/ou otimização de um processo existente;
- Flexibilidade para aplicação em diferentes substratos e condições reacionais, de maneira que pode ser adequado para representar diferentes tipos de resíduos e configurações;
- Apresenta equacionamento completo das fases da biodigestão anaeróbia, além de ser consolidado e testado em outros trabalhos (SANTOS, 2020).

### **1.1. Objetivo Geral**

Implementação do método ADM1 (Modelo de Digestão Anaeróbia N° 1) no software MATLAB e sua assimilação no contexto de Estações de tratamento de Esgotos.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Descrever o processo de produção de biogás a partir das ETE's;
- Indicar usos e formas de utilização do biogás gerado nas ETE's;
- Indicar os parâmetros de entrada importantes para o processo;
- Validar a implementação do modelo ADM1 com dados da literatura;
- Adaptar o modelo ADM1 para aplicação em lodos de ETE's.

No Capítulo 2 é apresentado o processo de formação de biogás, assim como sua importância e o contexto em que ele pode ser gerado neste trabalho. Ainda nesse capítulo, são discriminadas as equações relativas ao modelo ADM1. A metodologia utilizada para aplicação do modelo ao sistema se encontra no Capítulo 3. O Capítulo 4 contém os resultados obtidos para a adaptação do modelo ao contexto das ETE's, com a devida discussão. E no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Biogás como Fonte de Energia Renovável

O biogás é uma fonte de energia renovável. Isso se deve ao fato que, em sua produção, a matéria-prima do processo se compõe de resíduos e/ou fontes capazes de se regenerar na natureza. Além disso, o processo bioquímico em que resulta a produção de biogás ocorre naturalmente, uma vez que está contido no Ciclo do Carbono. A exploração desse processo é vantajosa, pois evita a emissão de metano diretamente na atmosfera, amenizando o impacto dos gases do efeito estufa (GEE), já que o gás carbônico é significativamente menos poluente que o gás metano.

Existem diversos tipos de matérias-primas para a produção de biogás. No contexto atual, resíduos provenientes da agropecuária possuem um maior número de plantas em operação. Entretanto, de acordo com o relatório anual feito pela CIBiogas (2022), quando mensuradas pelo volume produzido, sua participação não é tão significativa quanto a de resíduos sólidos urbanos (RSU) e Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Os substratos podem ser categorizados conforme sua fonte, sendo a divisão detalhada pela Tabela 1.

*Tabela 1: Categorias dos substratos em relação à sua fonte.*

<b>Fonte</b>	<b>Descrição</b>	<b>Substrato</b>
Agropecuária	Envolve atividades de criação animal (aves, bovinos suínos etc.).	Esterco animal, efluente proveniente do manejo de dejetos (urina, fezes, água de lavagem), restos de ração, etc.
Indústria	Contempla abatedouros e frigoríficos, usinas de açúcar e etanol, cervejarias, entre outras.	Efluente industrial e demais resíduos orgânicos provenientes do processo industrial.
Saneamento	Contempla os aterros sanitários (RSU), as usinas de tratamento de resíduos orgânicos e as ETE's.	RSU depositado em aterro sanitário, RSU segregado na fonte (fração orgânica), resíduos de frutas e vegetais (CEASA), restos alimentares (restaurantes, supermercado), esgoto sanitário.

Fonte: Freedo (2020).

A composição do substrato, assim como as condições operacionais, configuração do reator e alguns outros fatores, impactam diretamente na produção do biogás (BRITO, 2021). Embora a porcentagem de cada componente não seja fixa, é possível saber a composição média do biogás pela Tabela 2.

Tabela 2: Composição média da mistura gasosa do biogás.

Gases	Intervalo (% <sub>m</sub> )	Propriedade
Metano	40 – 75	Potencial energético
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	25 – 40	Corrosivo, reduz potencial energético
Vapor d'água (H <sub>2</sub> O)	1 – 5	Causa corrosão em equipamentos
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	1 – 3	Potencial energético
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0,5 – 2,5	Reduz potencial energético
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0,1 – 1	-
Ácido sulfídrico (H <sub>2</sub> S)	0,1 – 0,5	Corrosivo; emissão de SO <sub>2</sub> na combustão
Amônia (NH <sub>3</sub> )	0,1 – 0,5	Emissão de NO <sub>x</sub> na combustão
Monóxido de carbono (CO)	0 – 0,1	-
Siloxanos <sup>1</sup>	0 – 500 ppm	Formação de SiO <sub>2</sub> : corrosivo e depósito em queimadores, válvulas, etc.

Adaptado de: Soares, Feiden, Tavares (2017) e Pobleto (2019).

A composição do biogás é relevante pois tem influência direta em seu poder calorífico, uma medida utilizada para indicar o potencial energético do combustível por unidade volume, ou seja, quanto é possível aproveitar energeticamente o combustível. Esse indicador para uma mistura gasosa pode ser calculado pela soma dos produtos da composição pelo poder calorífico de cada componente, vide a equação (1).

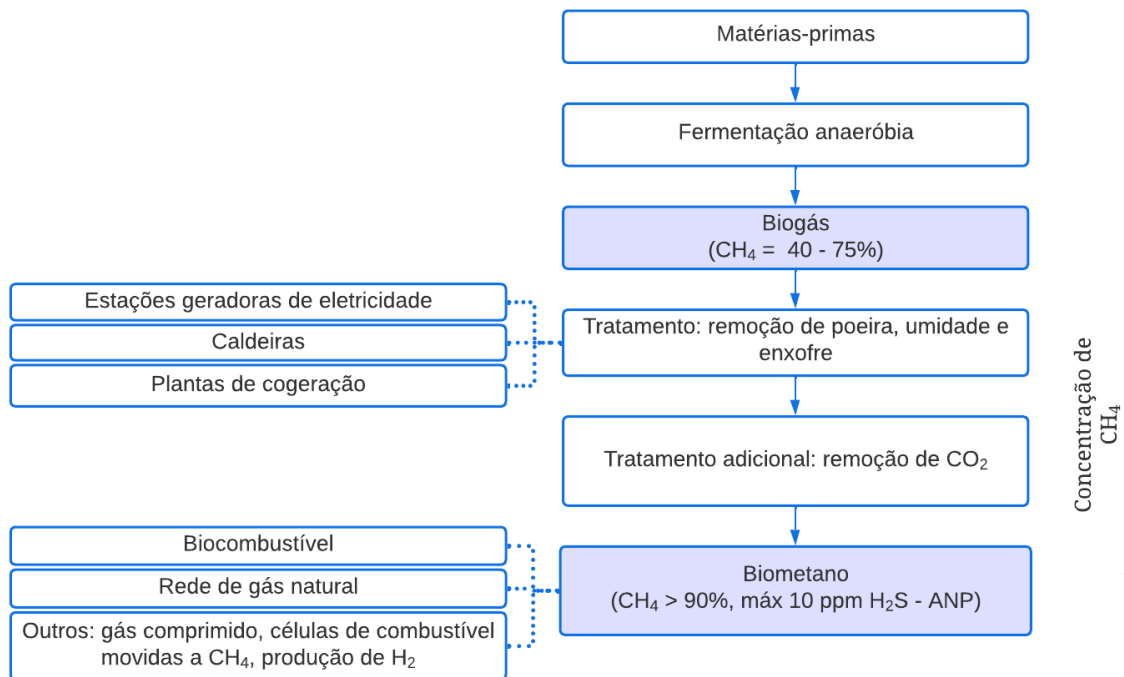
$$PCI_{mistura} = \sum_i x_i PCI_i \quad (1)$$

<sup>1</sup> Os siloxanos são compostos orgânicos de silício. Eles são utilizados em cosméticos, desodorantes, sabões, detergentes, entre outros. Dessa forma, é possível que estejam presentes no biogás produzido a partir de esgotos domésticos (SCHEUER, 2019).

De maneira que  $i$  representa todos os componentes da mistura e  $x_i$  a fração mássica dos mesmos. É utilizado o poder calorífico inferior (PCI) como indicador pois se aproxima mais do real valor operacional, dado que em seu cálculo, que é realizado com a variação de entalpia da reação de combustão<sup>2</sup>, a água formada é considerada no estado vapor, diferentemente do poder calorífico superior (PCS).

O biometano é um biocombustível gasoso obtido a partir do processamento do biogás com um teor de pureza de metano (superior a 95% conforme as normas da ANP). Em consequência disso, o seu PCI também é mais elevado. A Figura 1 mostra de maneira simplificada as etapas necessárias para a formação de gás natural renovável (GNR)/biometano, assim como suas possíveis aplicações.

Figura 1: Estrutura de blocos da produção e aplicação simplificada do biogás e biometano.



Adaptado de: Milanez et al. (2018).

Um detalhe importante que pode ser visualizado pela Figura 1 é a necessidade de tratamento do biogás para as suas aplicações. Nesse contexto, o biogás possui uma ampla aplicação energética, podendo ser aproveitado tanto termicamente – como na produção de vapor em uma caldeira, por exemplo – quanto para produzir energia elétrica ou, ainda, na produção de GNR/biometano.

<sup>2</sup> Reação de combustão de hidrocarbonetos:  $C_nH_{2n+2} (g) + (3/2n + 0,5) O_2 (g) \rightarrow n CO_2 (g) + (n+1) H_2O (g)$

Entre as possibilidades, ao analisar o histórico de 2003 até 2021, verifica-se que a produção de energia elétrica constitui, indubitavelmente, a maior parte da aplicação do biogás produzido no Brasil, embora sua relevância na matriz energética<sup>3</sup> ainda seja bem pequena. Isso é comprovado pelo balanço energético nacional (BEN), publicado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) referente ao ano de 2021, o qual indica que o biogás representa 1,4% na participação da parcela de “Outras renováveis” – o que representaria uma porcentagem ínfima entre todas as outras fontes citadas no relatório – totalizando 376 10<sup>3</sup> tep proveniente da sua produção (EPE, 2022).

No que tange ao número de produção, que indica o quanto de biogás é obtido no Brasil, é possível perceber que este combustível está em ascensão ano após ano, conforme mostra a Figura 2. Nesse gráfico, nota-se uma crescente linha em laranja, cujo valor numérico cresceu mais de 1 bilhão em 10 anos e que representa a produção volumétrica anual de biogás. As barras em verde representam as plantas existentes e novas a cada ano, e em 2021 são mais de 600 plantas no total conforme CIBiogas (2023).

Figura 2: Evolução anual do número de plantas em operação e da produção de biogás.



Fonte: CIBiogas (2023).

Os avanços nessa área estão em contínuo crescimento. No início deste ano (2023), iniciou-se a operação do primeiro gasoduto de biometano do Brasil. A construção do gasoduto foi feita pelo GasBrasiliiano, e o biogás é produzido pela empresa Cocal, localizada em Narendiba (SP), a partir de resíduos da cana-de-açúcar (EPBR, 2023).

Entretanto, ainda existe muito espaço para a exploração dessa fonte. Segundo dados fornecidos pelos relatórios da CIBiogas, levando em consideração todas as categorias de substrato, o potencial teórico de produção no Brasil é de 84,6 bilhões de

<sup>3</sup> A matriz energética é o conjunto das fontes de energia em geral que se encontra disponível, incluindo a energia necessária para movimentar os carros, preparar a comida no fogão e gerar eletricidade. A matriz elétrica é formada pelo conjunto de fontes utilizadas apenas para a geração de energia elétrica.

metros cúbicos por ano. Em termos de energia elétrica, este valor corresponde a 40% da demanda interna e 70% do consumo de diesel. Apenas 3% desse potencial é aproveitado, considerando o que foi gerado em 2021 (CIBiogás, 2022).

## **2.2. Produção de Energia Elétrica a partir do Biogás**

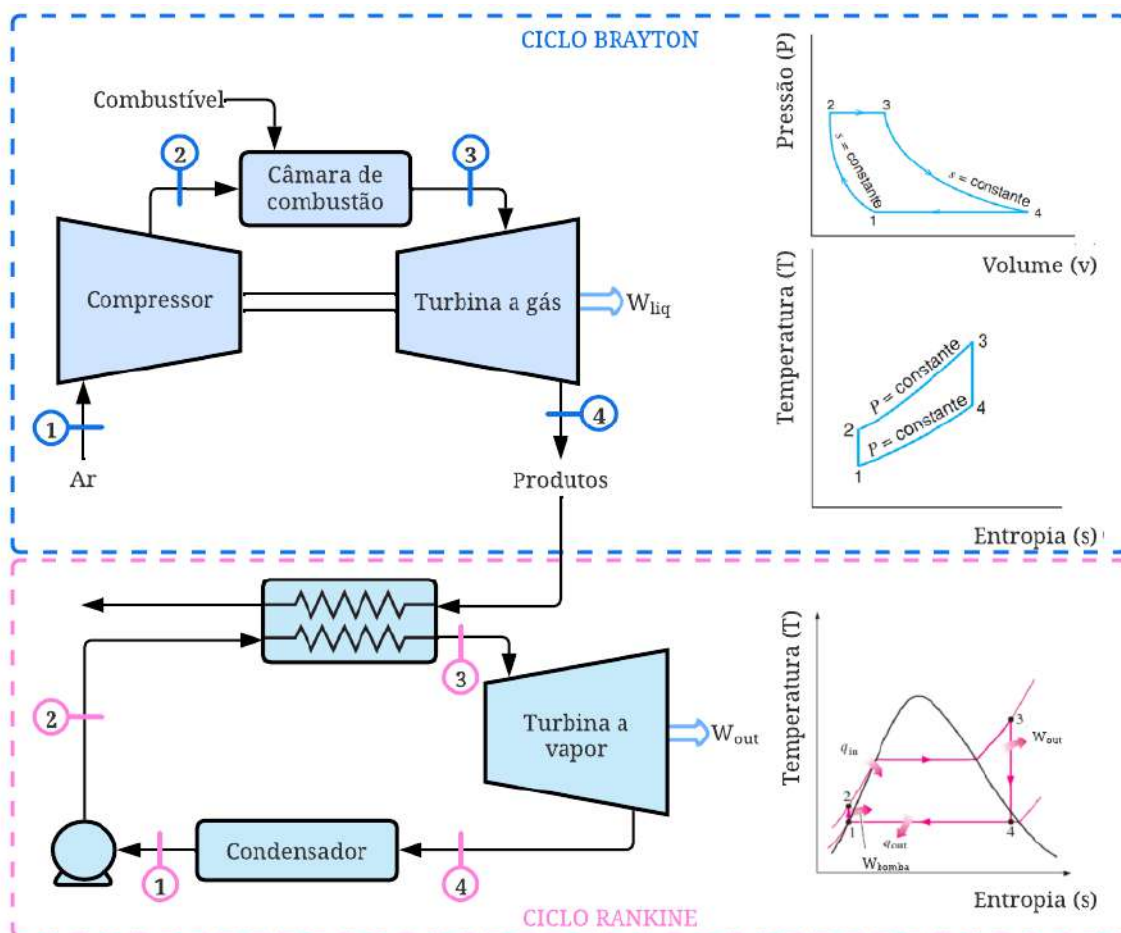
Entre todas as formas de aproveitamento do biogás ganha destaque a produção de energia elétrica. Para isso, assim como para o gás natural, a energia elétrica é formada por meio de conversões de formas de energia (mecânica, elétrica ou química) pela combustão controlada (LIMA; PASSAMANI, 2012). Existem diversas tecnologias, no entanto as mais comuns são as turbinas a gás, as microturbinas e os geradores de combustão interna (SCHEUER, 2019).

Turbinas a gás utilizam o ciclo termodinâmico de Brayton. Existem nesse ciclo duas etapas isentrópicas, que são o compressor de ar (1-2) e a expansão na Turbina (3-4), e mais duas etapas isobáricas, que são a câmara de combustão entre ar e gás (2-3) e o resfriamento do gás exausto pelo ar atmosférico a pressão constante (4-1). Quando o ciclo é fechado, a turbina utiliza processos de transferência de calor; já para o ciclo aberto simples, é usado um processo de combustão interna (BORGNAKKE; SONNTAG, 2012).

Existem, por meio da recuperação de energia desses gases exaustos (produtos), variações desse ciclo. Uma delas é a junção dos ciclos Brayton e Rankine. No ciclo combinado, dois fluidos de trabalho são responsáveis por gerar energia: o gás combustível (biogás) e o vapor (formado com o aproveitamento energético) (POBLETE, 2019). No ciclo Rankine, a água é comprimida isoentropicamente por uma bomba (1-2), chegando ao evaporador, que no caso é um recuperador de calor gerador de vapor, em que há uma troca de calor a pressão constante (2-3). A produção de energia elétrica se dá com a expansão isentrópica na turbina (3-4) e, por fim, o condensador retorna às condições iniciais da água (4-1) (ÇENGEL; BOLES, 2005). A Figura 3 mostra o ciclo combinado, juntamente com os gráficos P-V e T-S, para um ciclo fechado de Brayton e Rankine e um fluxograma do ciclo aberto.



Figura 3: Ciclo termodinâmico – turbina a gás combinado com turbina a vapor.



Adaptado de: Poblete (2019).

Assim como as turbinas, os motores de combustão interna produzem energia elétrica por meio da reação química. Esses equipamentos são divididos em motores de ignição por centelha (ou Otto) e de ignição por compressão (ou Diesel), podendo ser de dois ou quatro tempos (SCHEUER, 2019). Eles são mais utilizados para a queima do biogás, sendo o motor ciclo Otto o mais recomendável por consistir em máquinas mais simples, robustas e flexíveis (LIMA; PASSAMANI, 2012).

Nesse sentido, são conhecidas algumas formas de conversão em energia elétrica. No entanto, uma vez que o biogás é formado, não é possível usá-lo diretamente nos equipamentos, sendo necessárias algumas etapas de tratamento. Existem diversas tecnologias para a remoção de impurezas que fazem com que sejam atingidas as especificações mínimas de concentração de carbono e eliminação de contaminantes.

O processo de tratamento para gerar energia elétrica não precisa atingir o mesmo nível de pureza que o biometano. Dessa maneira, as tecnologias empregadas para a

produção de biometano são diferentes das citadas, uma vez que para o uso em turbinas e geradores é fundamental, sobretudo, a remoção de H<sub>2</sub>S e umidade.

Para a remoção de umidade, o resfriamento é o processo mais utilizado. Ele se baseia no princípio da separação do condensado pela diminuição da temperatura do biogás abaixo do ponto de orvalho (SCHEUER, 2019). Os métodos mais comuns para remoção do ácido sulfídrico, suas aplicações, vantagens e desvantagens estão descritos na Tabela 3.

*Tabela 3: Tipos de tratamentos utilizados para remoção de H<sub>2</sub>S do biogás.*

<b>Processo</b>	<b>Exemplo</b>	<b>Fase de aplicação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Biológico	Injeção de ar	Durante a DA*	Baixo custo	Lento
Químico	Adição de sais de ferro (dentro do reator) e filtro de limalha (fora do reator)	Durante a DA*	Baixo custo de instalação	Custo moderado de operação
Lavagem	Lavadores com água/soda	Após a DA*	Fácil operação	Custo moderado de entupimentos
Adsorção	Carvão ativado	Após a DA*	Alta eficiência	Alto custo de operação
Membrana	PTFE <sup>4</sup>	Após a DA*	Seletivo, Alta eficiência	Altíssimo custo

\*DA: Digestão anaeróbia.

Fonte: CIBiogás (2020).

<sup>4</sup> Politetrafluoretileno

### **2.3. Produção de Biogás a partir dos resíduos gerados na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)**

Os substratos para a produção do biogás são o esgoto e/ou o lodo. O lodo é um resíduo sólido formado durante o tratamento do esgoto e possui diferentes características conforme a etapa do processo de tratamento de efluentes. Para uma melhor compreensão é necessário detalhar os níveis de tratamento em uma ETE:

- Pré-tratamento: nessa etapa é feita a remoção dos sólidos grosseiros e areia, de forma que não há remoção de demanda química de oxigênio (DQO). O processo, geralmente, consiste em gradeamento, peneiras e caixa de areia;
- Tratamento primário: visa a remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis, em suspensão ou flutuantes, por meio de, principalmente, tanques de decantação;
- Tratamento secundário: busca a remoção de matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos e/ou em suspensão (não removida pelo tratamento primário) e não sedimentável (SIMÃO, 2021). O material orgânico é convertido seja de forma aeróbia ou anaeróbia. Para isso, entre os principais sistemas, podem ser utilizados: lodos ativados, biorreatores com membranas, filtros biológicos, reatores anaeróbios ou lagoas de estabilização. Dependendo da configuração da planta, gera-se mais ou menos lodo, entretanto o volume gerado é maior no nível secundário quando aplicado tratamentos aeróbios.
- Tratamento terciário: remoção de poluentes tóxicos ou não biodegradáveis remanescentes. É normalmente utilizado quando se tem por objetivo o reuso de águas (SCHEUER, 2019). Podem ser utilizados os processos físico-químicos. As estações de tratamento de esgoto, muitas vezes não possuem esse nível de tratamento uma vez que é normalmente atingido os padrões especificados pelas leis sem o tratamento terciário.

Uma vez compreendidos os níveis de tratamento, é possível produzir biogás caso a aplicação do tratamento secundário seja o uso de reatores anaeróbios, nesse caso o produto do tratamento primário é a carga do biodigestor. As ETE's que não utilizam tratamento anaeróbio para o tratamento secundário podem produzir biogás a partir do

subproduto. O lodo que é aproveitado como substrato na digestão anaeróbia deve apresentar elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável (SILVEIRA et al., 2017). A Tabela 4 detalha os subprodutos sólidos formados e indica se são adequados ou não para aplicação na produção de biogás.

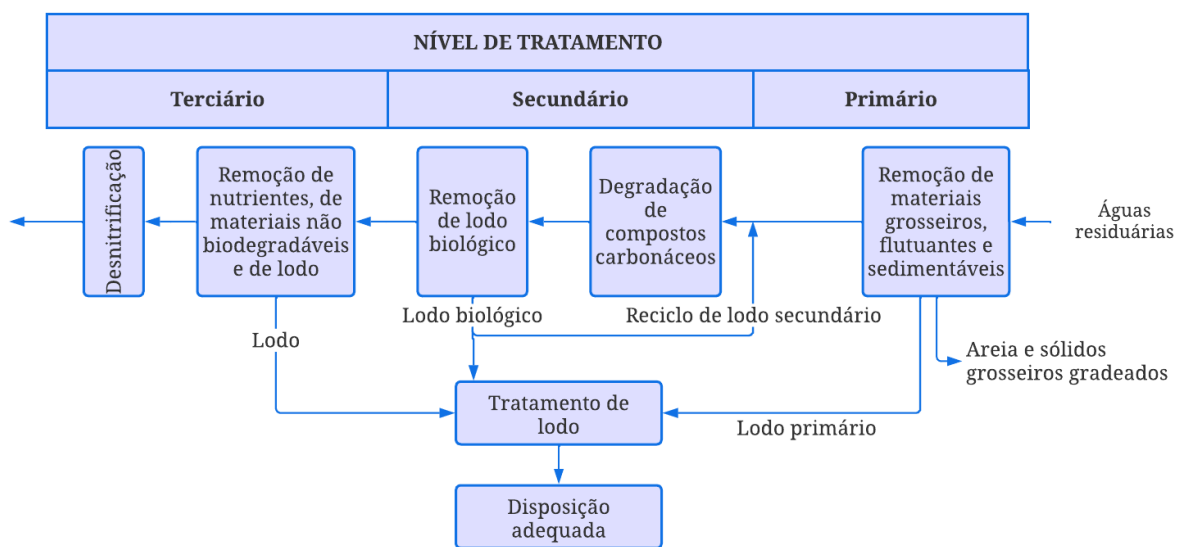
*Tabela 4: Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos.*

<b>Subproduto sólido gerado</b>	<b>Origem do resíduo na ETE</b>	<b>Adequação para digestão do lodo</b>
Sólidos grosseiros	Grade	-
Areia	Desarenador	-
Escuma	Desarenador, decantador primário, decantador secundário	-
Lodo primário	Tanque séptico e decantador primário	Os compostos orgânicos presentes no lodo primário apresentam alto valor energético, substrato ideal para DA.
Lodo biológico aeróbio (não estabilizado)	Lodos ativados convencional e reatores aeróbios com biofilme (alta carga)	Nos lodos gerados (biomassa) no tratamento com alta carga (baixo tempo de retenção de sólidos), os compostos orgânicos absorvidos ainda não estão digeridos, apresentando alto valor energético para a DA.
Lodo biológico aeróbio (estabilizado)	Lodos ativados – aeração prolongada e reatores aeróbios com biofilme (baixa carga)	A biomassa gerada está mineralizada devido à baixa carga orgânica. Estes lodos não são aptos como substratos para a digestão.
Lodo biológico anaeróbio (estabilizado)	Lagoas de estabilização, reatores UASB e filtros anaeróbios	O tempo de permanência em condições anaeróbias é suficiente para proporcionar a digestão dos compostos orgânicos.

Fontes: Silveira et al (2017) e Pedroza et al. (2010).

Por meio da análise da Tabela 4, entende-se que o lodo biológico e o lodo secundário são equivalentes (PEDROZA et al., 2010). Dessa forma, é possível concluir que durante o tratamento de efluentes são gerados subprodutos como: espuma, material gradeado, areia, lodo, gases, entre outros. Todos eles precisam ser devidamente levados a sua destinação final, de forma a atender as especificações legais. No entanto, em termos operacionais, o lodo é o que apresenta maior percentual dos custos totais (20 a 60%) e maior complexidade operacional (CRISPIM; BERNARDI, 2021). A Figura 4 tem por objetivo ilustrar os detalhamentos da classificação dos lodos conforme os níveis.

Figura 4: Níveis de tratamento de uma ETE.



Fonte: Crispim e Bernardi (2021).

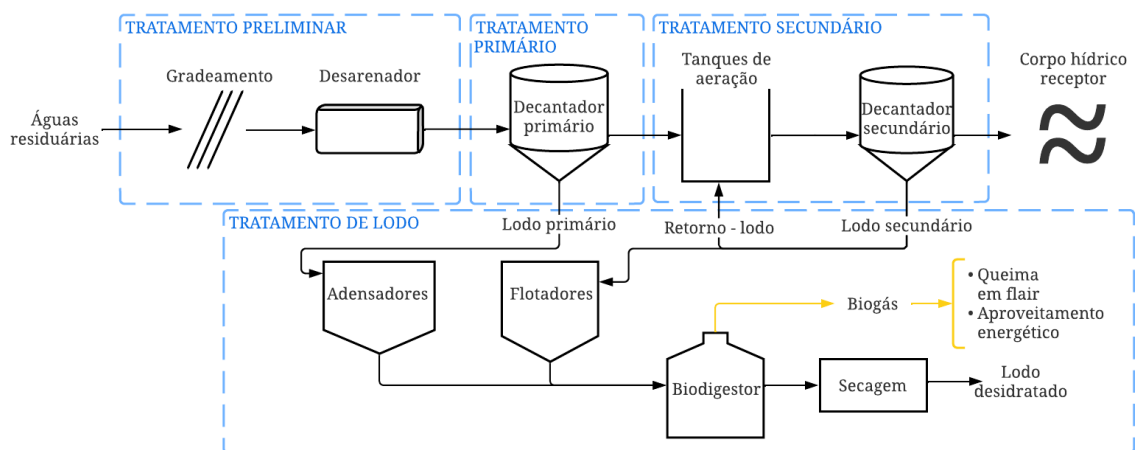
Instabilidade biológica, possibilidade de transmissão de patógenos e grandes volumes são características do lodo, de maneira que é imprescindível o seu tratamento. Conforme Pedroza et al. (2010), esse processo é dividido conforme os objetivos das etapas da seguinte forma:

- Adensamento: redução de umidade (redução de volume);
- Estabilização: redução de matéria orgânica (redução de sólidos voláteis);
- Condicionamento: preparação para a desidratação (principalmente mecânica);
- Desidratação: redução adicional de umidade (redução de volume);
- Disposição final: destinação final dos subprodutos.

A disposição final do lodo pode ser aterros ou incineração. Dependendo do tratamento utilizado, por apresentar quantidades significativas de matéria orgânica e nutrientes, pode ser empregado como biofertilizante na agricultura (PEDROZA et al. 2010), assim como acontece na planta da ETE de Belém.

O processo de estabilização do lodo pode ser conduzido por meio da digestão anaeróbia, que apresenta como produto o biogás. Em resumo a tudo que foi abordado neste tópico, a Figura 5 mostra um fluxograma convencional com as etapas de tratamento de lodo e dos níveis de tratamento do esgoto bruto.

Figura 5: Fluxograma convencional de ETE's.



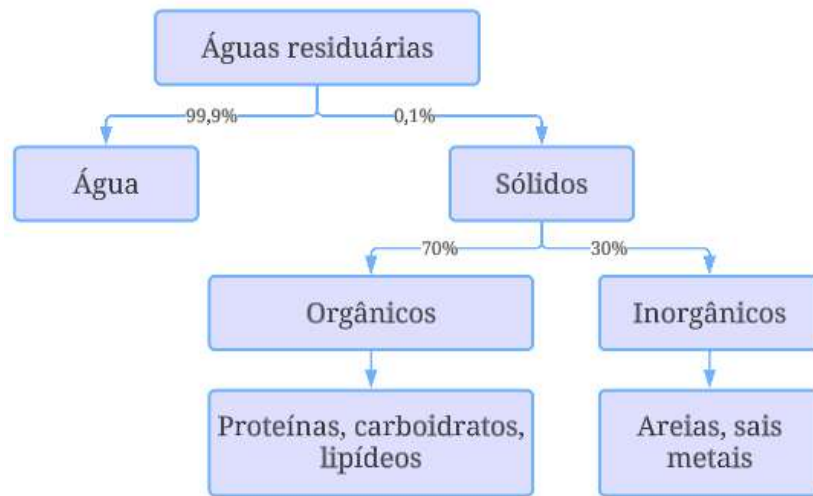
Fonte: Queen (2006).

Entre os sistemas de tratamento anaeróbio de esgotos e de lodo gerados, destacam-se os reatores RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente, ou *UASB* na sigla em inglês). Existem variações desses reatores, por exemplo os reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF), que são amplamente utilizados no Estado do Paraná (SILVEIRA et al., 2017), mas neste trabalho não será abordado esse tipo de digestor. Neste contexto, cabe destacar que o reator do tipo RAFA é um biodigestor que apresenta como característica principal o fluxo ascendente do afluente por uma manta de lodo (local em que ocorre o processo de digestão anaeróbia) até o topo do reator, onde há um separador trifásico (KUNZ; STEINMETZ; CESTONARO, 2019).

Nem todas as ETE's vão formar a mesma quantidade de biogás, pois as quantidades e características dos lodos são bastante variadas. Os volumes, composições específicas e concentrações dependem da região atendida, da disponibilidade de água, do nível socioeconômico local e das atividades desenvolvidas na região, entre outros fatores

(SILVEIRA et al., 2017). Em termos gerais, a composição do efluente domiciliar pode ser descrita conforme é mostrado na Figura 6.

Figura 6: Composição do esgoto doméstico.



Adaptado de: Batista e Souza (2015).

A primeira usina de geração de energia elétrica por meio de esgoto no Brasil está localizada dentro das instalações da ETE de Belém. O projeto possui capacidade de processamento de 900 m<sup>3</sup>/dia de lodo e 120 t/dia de RSU, com geração de 20 mil m<sup>3</sup>/dia de biogás e potência de 2,8 MW<sub>elétrico</sub>. Além da energia elétrica, a planta possui outras receitas, sendo uma delas a produção de biofertilizantes e o material inorgânico que é separado e aproveitado para outro processo industrial (MILANEZ et al., 2018, p. 255).

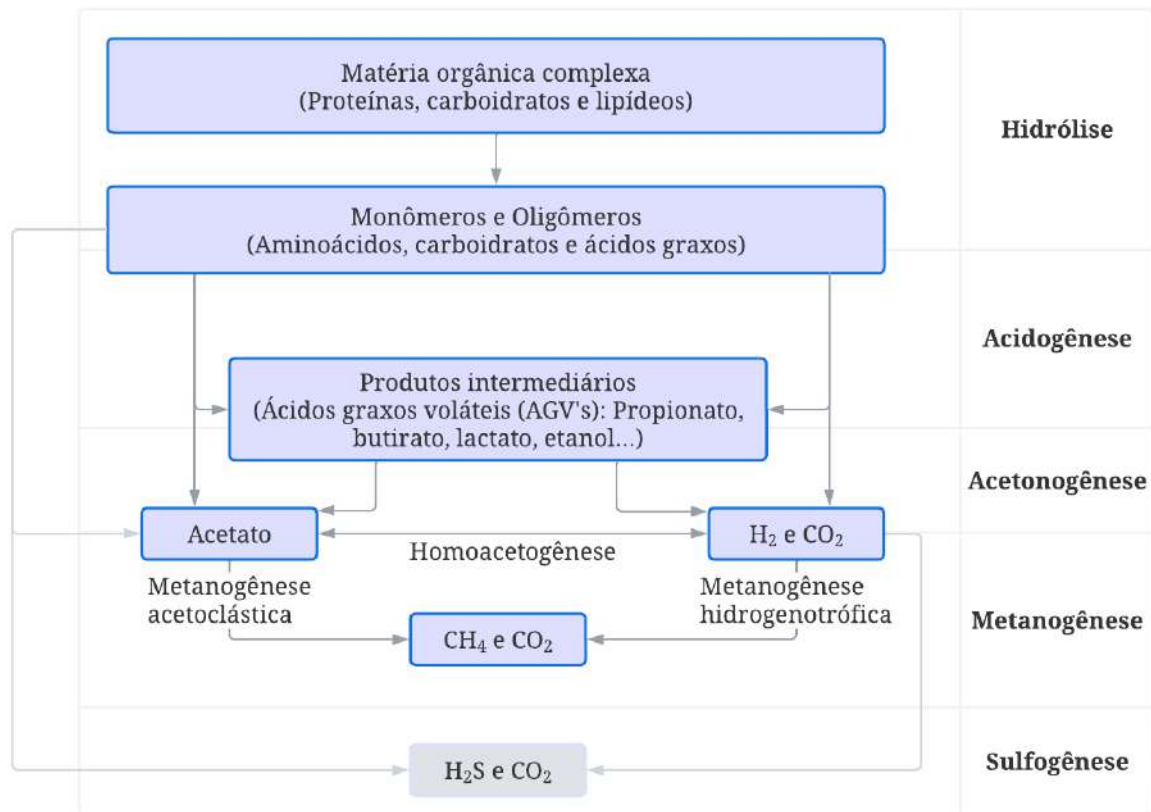
#### 2.4. Etapas da Digestão Anaeróbia (DA)

A DA é um processo metabólico complexo e depende da atividade conjunta de diferentes microrganismos para transformar material orgânico em dióxido de carbono e metano em condições anaeróbias (KUNZ; STEINMETZ; CESTONARO, 2019). É importante entender suas etapas, uma vez que ela permite uma melhor compreensão do modelo ADM1 e do sistema. Dado que o modelo considera 19 processos bioquímicos diretamente relacionados as principais etapas.

A produção de biogás é acastelada no processo de digestão anaeróbia, que por sua vez é dividida em quatro principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e

metanogênese. A Figura 7 ilustra essas biotransformações, que serão posteriormente detalhadas.

Figura 7: Processos referentes à digestão anaeróbia.



Adaptado de: Scheuer (2019) e Martins (2021).

A sulfogênese é uma etapa que, não é considerada originalmente no modelo AMD1. Nessa etapa há a formação de H<sub>2</sub>S, gás que posteriormente precisa ser removido, é corrosivo e gera odores. A redução de sulfato apresenta algumas inconveniências como: redução da eficiência da remoção de DQO, acumulação de material inerte no lodo, redução da formação de metano (uma vez que estão competindo pelo mesmo substrato) (MELO, 2011).

Na Digestão Anaeróbia existem algumas configurações possíveis para a produção de biogás. Uma delas é a produção em dois estágios, em que se separa a etapa metanogênica das demais, possibilitando assim o aproveitamento maior da produção de H<sub>2</sub>, pois o hidrogênio que seria consumido na metanogênese será retirado antes de ir para o segundo reator, o trabalho de Thamsiriroj e Murphy (2010) utiliza o modelo ADM1



nessa configuração. O presente trabalho irá considerar que todas as etapas ocorrem em um único estágio.

#### 2.4.1. Hidrólise

Na hidrólise ocorre a quebra de proteínas, carboidratos e lipídios por meio de enzimas extracelulares (celulase, proteinase e lipase) excretadas pelas bactérias hidrolíticas, em compostos orgânicos de menor massa molar (KUNZ; STEINMETZ; CESTONARO, 2019). Essa reação tem esse nome em virtude de seu mecanismo reacional, que envolve o consumo de água e a formação de íons  $H^+$  e  $OH^-$  (KABEYI; OLANREWAJU, 2022).

Essa etapa é essencial, pois a absorção das moléculas para o meio intracelular só é feita com partículas solúveis e pequenas o suficiente para passar através da membrana celular. A rapidez do processo depende das características do material e de como está estruturado (KUNZ; STEINMETZ; CESTONARO, 2019).

#### 2.4.2. Acidogênese

Ao contrário da etapa anterior, a acidogênese é uma etapa intracelular. Os produtos resultantes do processo anterior (hidrólise) são degradados em ácidos graxos de cadeia curta (propionato, butirato, valerato e acetato), formando também outros produtos, como hidrogênio, ácidos láticos, gás carbônico, amônia e sulfeto de hidrogênio.

Diferentes substâncias passam pela etapa acidogênica. Para facilitar o entendimento, neste trabalho o processo é dividido em duas principais partes: acidogênese de carboidratos e de aminoácidos.

Carboidratos são poli-hidroaldeídos ou poli-hidroxiacetonas ou substâncias que geram esses compostos quando sofrem o processo de hidrólise (NELSON; COX, 2014, p. 243). Conforme o número de carbonos em cada molécula, são divididos em monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos. Os monossacarídeos e dissacarídeos são solúveis em água, porém apenas os monossacarídeos são transportados para o interior das células das bactérias (EDWIGES; MULLER; MARINEZ, 2020, p. 22).

É possível tomar como exemplo o processo de acidogênese de carboidratos com a glicose, embora não seja o único carboidrato passível de estar presente no meio. Então, um polissacarídeo (como, por exemplo, a celulose) é hidrolisado formando moléculas de

glicose, que por sua vez são convertidas em compostos intermediários nessa etapa pelas reações da Tabela 5.

Tabela 5: Produtos da degradação da glicose.

<b>Reação</b>	
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2$	$CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$
<i>glicose</i>	<i>ácido acético</i>
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2 \rightarrow 2$	$CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$
<i>glicose</i>	<i>ácido propiônico</i>
$3 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4$	$CH_3CH_2COOH + 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 2 H_2O$
<i>glicose</i>	<i>ácido propiônico      ácido acético</i>
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow$	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$
<i>glicose</i>	<i>ácido butírico</i>
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2$	$CH_3CHOHCOOH$
<i>glicose</i>	<i>ácido láctico</i>
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2$	$CH_3CH_2OH + 2 CO_2$
<i>glicose</i>	<i>etanol</i>

Fonte: Batstone et al.(2002).

Para os anaeróbios facultativos, a conversão máxima da glicose em hidrogênio é de 2 mol de  $H_2$  por mol de glicose – em conformidade com as reações da Tabela 5. Em contrapartida, os anaeróbios estritos podem alcançar uma relação teórica de 4:1 (JACOB, 2015). Embora a maioria das bactérias relacionadas a esse processo sejam anaeróbias obrigatórias, as facultativas são de extrema importância, haja vista que o oxigênio dissolvido, eventualmente presente, poderia ser tóxico para os micro-organismos metanogênicos.

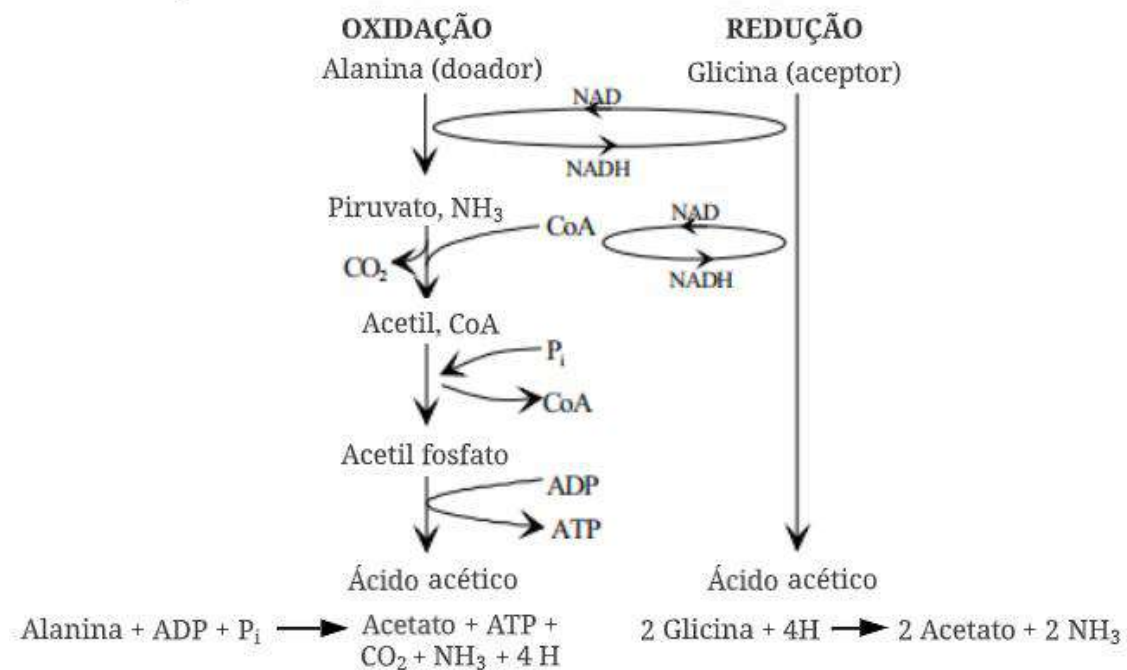
Acetato, propionato, butirato e lactato são ácidos graxos de cadeia curta (AGCC) e são consideravelmente formados nessa etapa, sobretudo o acetato – base conjugada do ácido acético – cujo papel é imprescindível durante a metanogênese. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos ligados a uma cadeia cujo comprimento varia de 4 a 36 carbonos (NELSON; COX, 2014). A degradação de ácidos graxos é uma reação de oxidação anaeróbia, por isso, é tratada nas reações acetogênicas.

Por fim, aminoácidos são as unidades estruturais básicas para a formação de peptídeos e proteínas. São 20 tipos principais de aminoácidos diferidos um grupo R ligado, juntamente com um grupo carboxila e um grupo amino, a um átomo de carbono

(NELSON; COX, 2014). Dependendo desse grupamento específico a cada aminoácido, podem estar presentes propriedades diferentes, como, por exemplo, o  $pK_a$ .

Os aminoácidos reagem na acidogênese de forma a produzir ácidos orgânicos e liberarem amônia ( $NH_3$ ) em decorrência da quebra de ligações peptídicas (EDWIGES; MULLER; MARINEZ, 2020, p. 23). Existem duas rotas principais para fermentação de aminoácidos, sendo a mais relevante no processo a redução-oxidação de *Stickland* (BATSTONE et al., 2002) p17. Nessa reação, diferentes aminoácidos atuam como doadores, aceptores de elétrons ou ambos. A Figura 8 mostra um exemplo dos produtos formados.

Figura 8: Exemplo de reação de Stickland.



Fonte: Batstone et al. (2002).

### 2.4.3. Acetogênese

Na acetogênese, os ácidos graxos de cadeia longa e cadeia curta (propionato, butirato e valerato), além do  $CO_2$  e  $H_2$  formados nas duas últimas etapas, são oxidados, ocasionando a formação de hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. A Tabela 6 revela algumas reações importantes para esse processo.

Tabela 6: Reações acetogênicas.

Representação das equações químicas das reações no processo de acetogênese	$\Delta G$ (kJ/mol)
$2 CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2 H_2O$ ácido acético	-104,6
$CH_3(CH_2)COOH + 2 H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3 H_2$ ácido propiônico                      ácido acético	+76,1
$CH_3(CH_2)_2COOH + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 H_2$ ácido butírico                              ácido acético	+48,1
$CH_3CHOHCOOH + 2 H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCO_3 + H^+ + 2 H_2$ ácido láctico                              ácido acético	- 4,2
$CH_3(CH_2)OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2 H_2$ etanol                                      ácido acético	+ 9,6

Adaptado de: Kunz, Steinmetz, Cestonaro (2019).

Com isso, é possível observar como os compostos intermediários formam acetato, que por sua vez será responsável para a formação de metano.

#### 2.4.4. Metanogênese

Na etapa chamada metanogênese, há a formação de metano, conforme o nome do processo sugere, com auxílio das aqueas. Existem diversas rotas para esse fim e variam conforme o composto de carbono usado como substrato. A Figura 7 indica a formação a partir de acetato, gás carbônico e hidrogênio, sendo importante notar que as arqueas metanogênicas acetoclásticas (produzem metano a partir de acetato) representam aproximadamente 70% do biogás produzido em um reator (EDWIGES; MULLER; MARINEZ, 2020). A Tabela 7 tem por objetivo indicar reações observadas nesse processo.

Tabela 7: Reações metanogênicas.

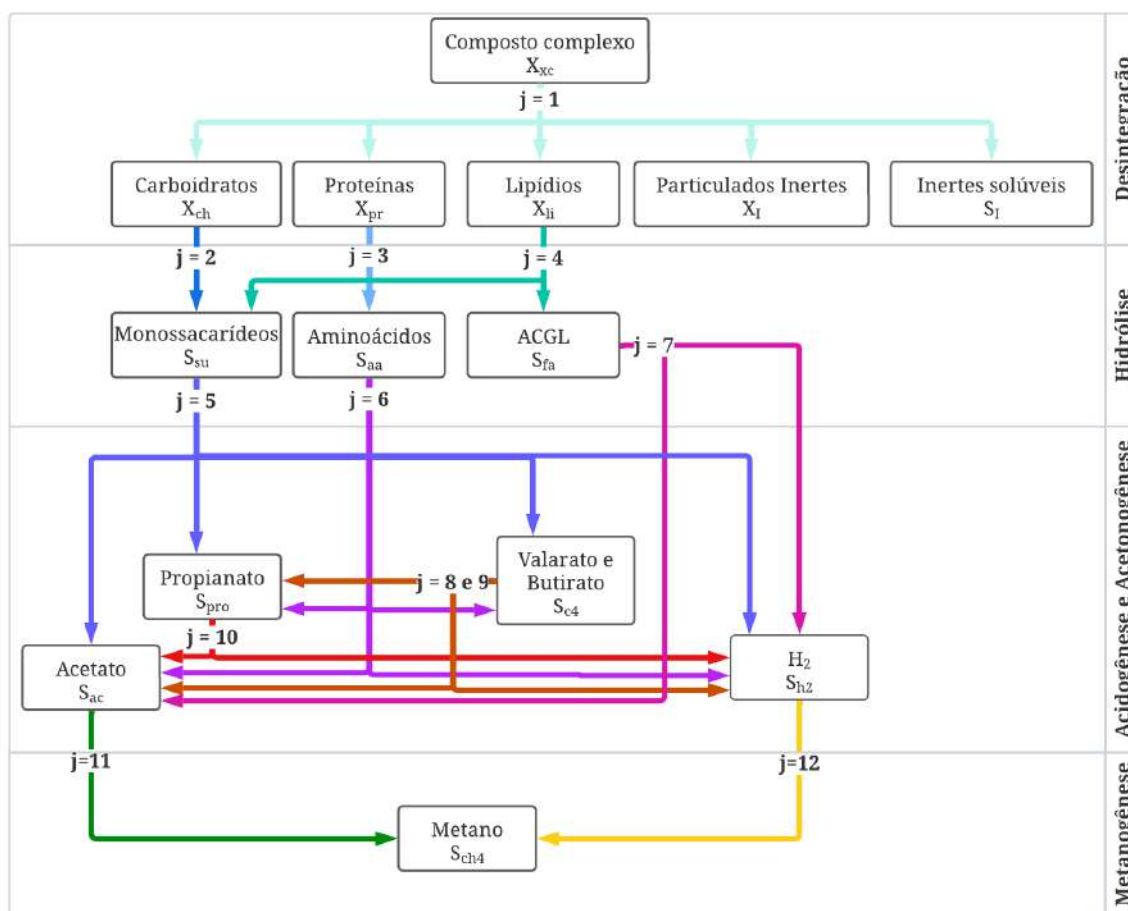
Representação das equações químicas das reações no processo de metanogênese	$\Delta G^{\circ r}$ (kJ/mol)
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$ metano	- 131,0
$HCO_3^- + 4 H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$ metano	- 135,4
$4 HCOO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3 HCO_3^-$ formiato metano	- 130,4
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	- 30,9
$4 CH_3OH \rightarrow 3 CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$ metanol metano	- 314,3
$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ metanol metano	-113,0
$2 CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2 CH_3COOH$ etanol metano	-116,3

Adaptado de: Kunz, Steinmetz, Cestonaro (2019).

#### 2.4.5. Reações do Modelo ADM1.

Conforme visto nos tópicos anteriores, são muitas moléculas e reações envolvidas em um processo de digestão anaeróbia. O modelo ADM1 compreende todas as 4 etapas biológicas detalhadas. No total, o modelo considera 19 processos ( $j$ ), de maneira que os 12 primeiros fazem referência às etapas bioquímicas e podem ser visualizados na Figura 9. Os processos de 13 a 19 refletem o decaimento e por isso não são representados.

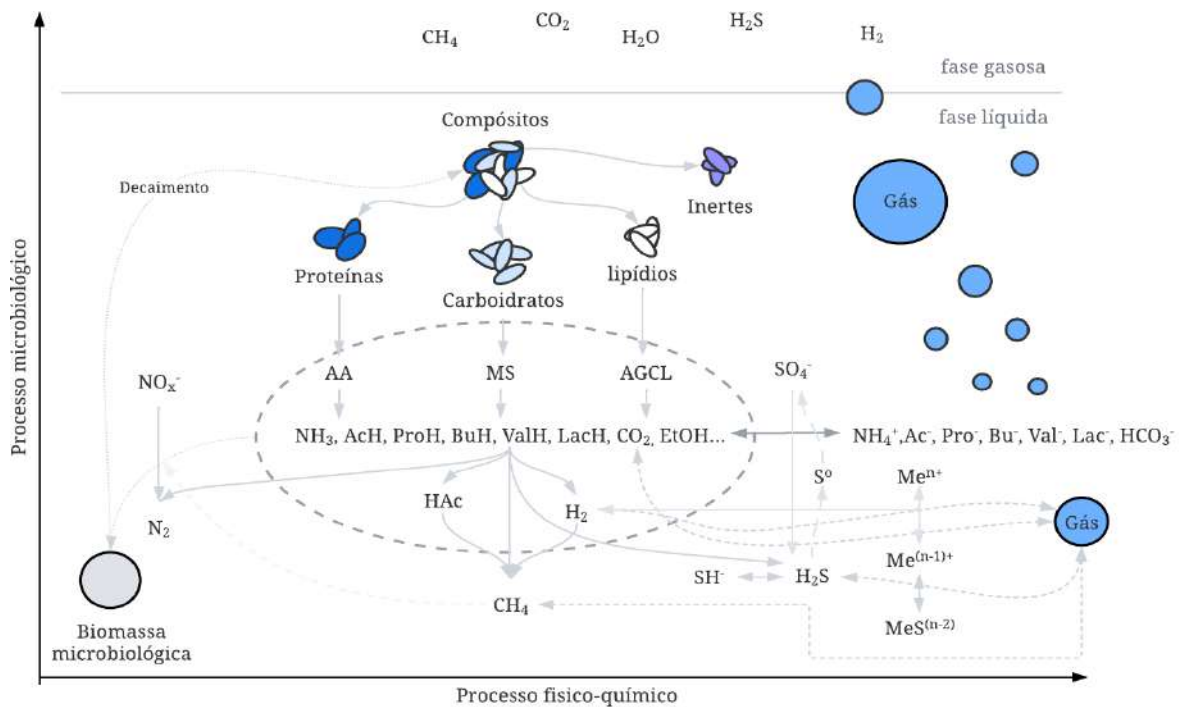
Figura 9: Modelo de digestão anaeróbia implementado com a inclusão de processos bioquímicos.



Adaptado de: Batstone et al. (2002).

O nome de cada processo ( $j$ ) é detalhado na Tabela A.1 do Anexo A. Uma pequena observação a ser feita é que, o  $CO_2$  não se encontra na Figura 9: Modelo de digestão anaeróbia implementado com a inclusão de processos bioquímicos. Figura 9 pois é calculado pelo equilíbrio ácido base com o carbono inorgânico, que por sua vez é calculado pelo balanço de carbono, dessa maneira, não tem um processo que forma diretamente o gás carbônico no modelo. Vale notar que as demais tabelas presentes no Anexo A possuem correlação com outros processos importantes para a digestão anaeróbia. Pode-se citar como exemplo o equilíbrio ácido-base entre ácido acético e acetato que, como visto anteriormente, é importante para o processo. A Figura 10 é capaz de mostrar todos os processos envolvidos, inclusive os processos físico-químicos que a Figura 9 não mostra e que não foram abordados nos tópicos anteriores.

Figura 10: Sequências de processos metabólicos durante a digestão anaeróbia.



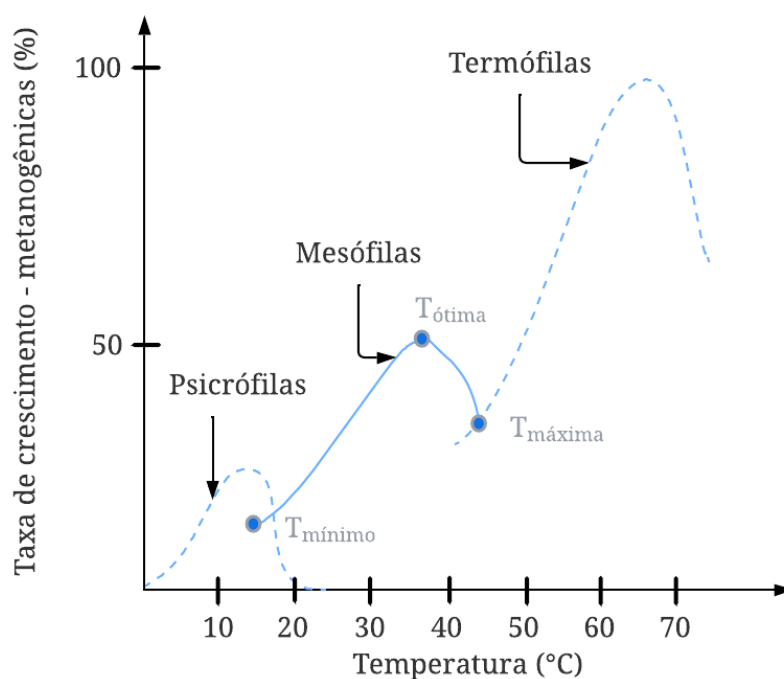
Fonte: Batstone et al. (2015).

## 2.5. Fatores que Afetam o Processo de Digestão Anaeróbia.

### 2.5.1. Temperatura

A temperatura tem efeitos em reações químicas, sobretudo quando são reações bioquímicas. Além do desvio de equilíbrio químico, é um parâmetro essencial pois os microrganismos dependem da temperatura. Existe uma divisão de três grupos de microrganismos para as *archeas* que atuam no processo de metanogênese da digestão anaeróbia. Esses grupos se diferenciam por possuírem uma taxa ótima de crescimento (representados pelos picos no gráfico) e sobreviverem em diferentes faixas de temperatura, indicadas pelo gráfico da Figura 11 (SIMÃO, 2021).

Figura 11: Influência da temperatura sobre as taxas relativas de crescimento das archeas metanogênicas.



Adaptado de: Silveira et al. (2017).

As condições mesófilas são mais usadas, pois trabalham em uma faixa que contempla a temperatura ambiente. Utilizar Psicrófilas e Termófilas exige um consumo de utilidades e um bom isolamento térmico no reator, uma vez que é necessário manter a temperatura estável para o processo. Além disso, a hidrólise ocorre lentamente quando os digestores são operados em temperaturas inferiores a 20°C. Ainda sobre esse processo, para a sua otimização, os digestores convencionais são normalmente aquecidos (usualmente utilizam-se temperaturas entre 32 e 38°C) (SILVEIRA et al., 2017).

### 2.5.2. pH e Alcalinidade

Um grande desafio em relação ao pH na DA é conciliar os requisitos de hidrólise e a metanogênese. Isso ocorre porque, na hidrólise, o pH ótimo está na faixa de 5.5-7.0, enquanto na metanogênese o pH ótimo está na faixa de 6.5-8.0 (POBLETE, 2019). As inibições por pH podem ocorrer em todas as fases bioquímicas intracelulares (JACOB, 2015). Diante disso, é necessário um controle do pH a fim de favorecer as condições adequadas ao sistema.

A alcalinidade é muito importante na DA, e pode ser interpretada como uma medida da capacidade de tamponamento do sistema. Por meio desse parâmetro é possível



evitar alterações bruscas de pH. No contexto de sistemas anaeróbios, muitas vezes é atribuída ao equilíbrio entre a dissolução do CO<sub>2</sub> e a formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (KUNZ; STEINMETZ; CESTONARO, 2019).

### **2.5.3. Concentração de Matéria Orgânica e Nutriente nos Substratos**

A concentração de matéria orgânica se caracteriza por meio da DQO, DBO e COT. Concentrações de DQO muito baixas ou elevadas podem resultar em problemas transferência de massa entre as fases líquida e gasosa, culminando na perda de gás dissolvido com o efluente final (SILVEIRA et al., 2017).

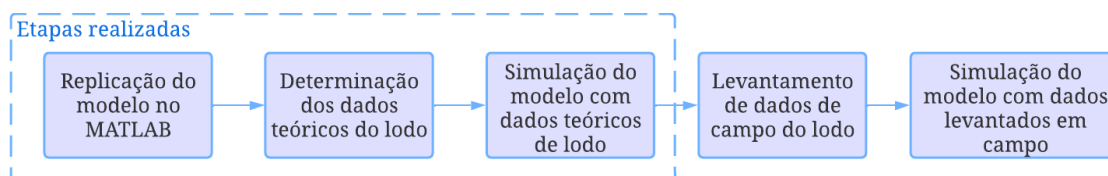
Além disso, Nitrogênio (N) e Fósforo (P) são essenciais para os processos biológicos e os esgotos sanitários típicos apresentam esses macronutrientes. O esgoto sanitário possui uma composição equilibrada de macro e micronutrientes, de forma que pode ser usado para a DA sem suplementações. Dependendo das exigências locais, pode se tornar necessária a remoção de N e P após o tratamento anaeróbio (SILVEIRA et al., 2017).

A relação C/N representa a relação entre as quantidades de carbono e de nitrogênio presentes no resíduo ou efluente. O valor ótimo para a relação C/N está entre 20 e 30. Relação C/N alta é uma pode diminuir a eficiência do processo por faltar nutriente para o crescimento celular e produção de proteínas.

### 3. Metodologia

Este trabalho tem como propósito a predileção da formação de biogás do lodo de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) genérica. A Figura 12 indica as fases do estudo realizadas neste trabalho, bem como as etapas subsequentes, que serão comentadas no último capítulo.

Figura 12: Fluxograma das etapas do estudo de potencial teórico do lodo.



Fonte: Autoria própria.

#### 3.1. Unidades do Modelo

No que tange ao modelo ADM1, uma unidade muito utilizada para quantificação da concentração é  $DQO/m^3$ . Isso é adotado no modelo com o propósito de considerar nos cálculos somente os compostos oxidáveis e para que erros sejam minimizados (JACOB, 2015). A demanda química de oxigênio ( $DQO$ ) é definida pela quantidade de oxigênio que é consumida à medida que o composto está sendo oxidado. Quando esse composto é matéria orgânica, essa medida determina, indiretamente, a quantidade de compostos orgânicos presentes na amostra. Aqueles como carbono e nitrogênio inorgânico, que não caracterizam  $DQO$ , são definidos com unidade diferente ( $kmol/m^3$ ).

É possível fazer a conversão de unidades de  $DQO$  para  $kmol$  utilizando o fator de conversão  $f_{DQO,i}$ . Com intuito de mostrar como é calculado esse fator, foi construída a Tabela 8 como um breve memorial de cálculo. Essa conversão é obtida por meio da relação molar entre o oxigênio e o composto – definida pela estequiometria da reação de oxidação – para uma razão de massa de oxigênio por mol de composto. O fator final é calculado pela multiplicação da relação molar pela massa molar da molécula de oxigênio ( $MM_{O_2} = 32g/mol$ ) (JACOB, 2015).

Tabela 8: Fator de conversão de demanda química de oxigênio para o composto  $i$  ( $f_{DQO,i}$ ).

$i$	Reação de oxidação	$\frac{mol_{O_2}}{mol_i}$	$f_{DQO,i}$
Hidrogênio	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\frac{1/2}{1}$	$16 \frac{kgDQO}{kmol}$
Metano	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\frac{2}{1}$	$64 \frac{kgDQO}{kmol}$
Propionato	$CH_3CH_2COOH + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	$\frac{7/2}{1}$	$112 \frac{kgDQO}{kmol}$
Butirato	$CH_3CH_2CH_2COOH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	$\frac{5}{1}$	$160 \frac{kgDQO}{kmol}$
Acetato	$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	$\frac{2}{1}$	$64 \frac{kgDQO}{kmol}$

Fonte: Autoria própria.

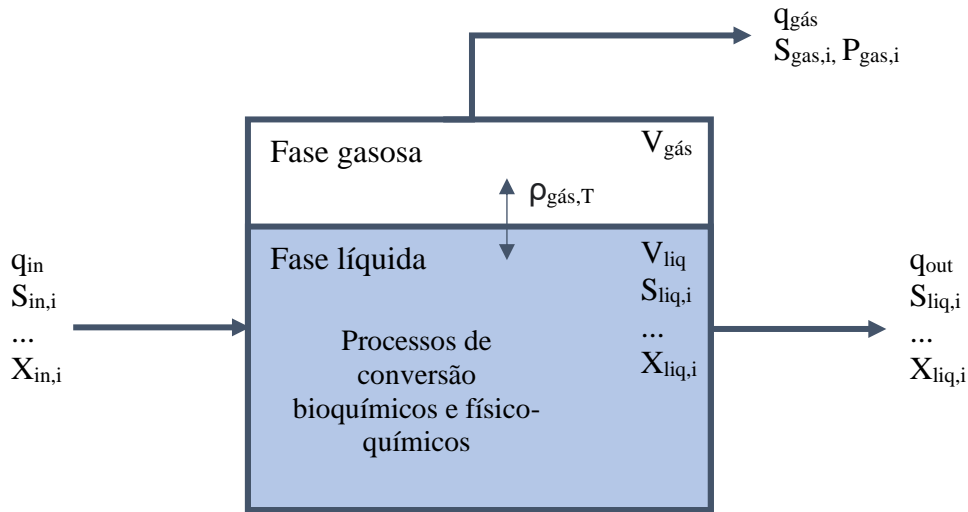
*DBO* é a sigla utilizada para demanda bioquímica de oxigênio, que mede o consumo de oxigênio necessário para oxidar compostos orgânicos biodegradáveis. A *DQO* mede a demanda total de oxigênio para oxidar a matéria, independentemente se for biodegradável ou não.

As demais unidades do modelo estão descritas conforme são mencionadas no texto, embora também possam ser verificadas na Lista de Nomenclaturas.

### 3.2. Equações do Modelo ADM1

Antes de descrever as equações do modelo, é preciso entender o sistema que se deseja modelar. Originalmente, o modelo adere ao de um reator CSTR. A Figura 13 tem como propósito representar, de maneira simplificada, as principais entradas e saídas do modelo.

Figura 13: Ilustração de entradas e saídas do modelo de um biodigestor típico.



Adaptado de: Batstone et al.(2002).

Tal que:

- $q_{in/gás/out}$  = vazão de afluyente/gás/efluente;
- $S_{in/gás/liq,i}$  = concentração do componente solúvel  $i$  no afluyente/gás/líquido;
- $X_{in/gás/liq,i}$  = concentração do componente particulado  $i$  no afluyente/gás/líquido;
- $P_{gás,i}$  = pressão parcial do componente  $i$ ;
- $V_{gás/liq}$  = volume de gás/líquido.

Os parâmetros que possuem o subscrito “in” são parâmetros de entrada, enquanto as outras variáveis referenciadas na Figura 13 são saídas do modelo. Não obstante, para aplicação do modelo é necessário definir características termodinâmicas, cinéticas e bioquímicas. Todos os valores numéricos utilizados estão explicitamente descritos no Capítulo 4.

### 3.2.1. Fase Líquida

O balanço de massa para a fase líquida é dado pela Equações (2.1) e (2.2):

$$\frac{d(V_{liq}S_{liq,i})}{dt} = q_{in}S_{in,i} - q_{out}S_{liq,i} + V_{liq}r_i, \quad i = 1 - 7, 11 - 24 \quad (2.1)$$

$$\frac{d(V_{liq}S_{liq,i})}{dt} = q_{in}S_{in,i} - q_{out}S_{liq,i} + V_{liq}r_i - \rho_{T,i}, \quad i = 8, 9 \text{ e } 10 \quad (2.2)$$

Alguns comentários importantes podem ser feitos sobre essa equação. O primeiro deles é que muitas aplicações consideram o volume de líquido constante e, por consequência,  $q = q_{out} = q_{in}$ . Ademais, o termo  $r_i = \sum_{j=1-19} \rho_j v_{ij}$  faz referência à Tabela A.1 e à Tabela A.2, descritas no anexo A. Essa matriz é construída de forma que em cada linha sejam descritos os coeficientes estequiométricos ( $v_{ij}$ ) de todos os componentes ( $i$ ) em cada uma das 19 etapas reacionais ( $j$ ). Este termo corresponde à soma do produto de cada taxa cinética multiplicada pelo coeficiente estequiométrico das reações. Desse modo, a Equação (2.1) pode ser reescrita como:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q(S_{in,i} - S_i)}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{ij}, i = 1 - 12 \quad (3)$$

Essa equação é correspondente aos compostos solúveis na fase líquida. Para os compostos particulados ( $i = 13 - 24$ ) existe um raciocínio análogo e o detalhamento da matriz de coeficientes encontra-se na Tabela A.1 e na Tabela A.2 do anexo A. Logo:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q(X_{in,i} - X_i)}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{ij} \quad (4)$$

Sabendo disso,  $X_i$  e  $S_i$  são dados de saída do modelo, enquanto,  $X_{in,i}$  e  $S_{in,i}$  dados de entrada, e os valores de  $v_{ij}$  são dados de entrada definidos em conformidade com as particularidades de cada reação. Para completar a análise da fase líquida, falta apenas definir as taxas cinéticas ( $\rho_j$ ).

As reações 1 a 4 (desintegração e hidrólise) e 13 a 19 (decaimento) são normalmente descritas como reações de primeira ordem. No que tange aos processos intracelulares, o modelo cinético utilizado tem como base a equação de Monod (ou Michaelis-Menten). Essas expressões podem ser vistas na Tabela 9.

Tabela 9: Expressões cinéticas de bioconversão do ADM1.

<i>j</i>	Nome do processo	Taxa de conversão (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Nº da equação
1	Desintegração	$\rho_1 = k_{dis}X_c$	(5)
2	Hidrólise de carboidrato	$\rho_2 = k_{hyd,ch}X_{ch}$	(6)
3	Hidrólise de proteínas	$\rho_3 = k_{hyd,pr}X_{pr}$	(7)
4	Hidrólise de lipídios	$\rho_4 = k_{hyd,li}X_{li}$	(8)
5	Consumo de açúcares	$\rho_5 = k_{m,su} \left( \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \right) X_{su}I_5$	(9)
6	Consumo de aminoácidos	$\rho_6 = k_{m,aa} \left( \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \right) X_{aa}I_6$	(10)
7	Consumo de AGCL	$\rho_7 = k_{m,fa} \left( \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \right) X_{fa}I_7$	(11)
8	Consumo de valerato	$\rho_8 = k_{m,c4} \left( \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \right) X_{c4} \left( \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}} \right) I_8$	(12)
9	Consumo de butirato	$\rho_9 = k_{m,c4} \left( \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \right) X_{c4} \left( \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} \right) I_9$	(13)
10	Consumo de propionato	$\rho_{10} = k_{m,pro} \left( \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \right) X_{pro}I_{10}$	(14)
11	Consumo de acetato	$\rho_{11} = k_{m,ac} \left( \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \right) X_{ac}I_{11}$	(15)
12	Consumo de H <sub>2</sub>	$\rho_{12} = k_{m,h2} \left( \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} \right) X_{h2}I_{12}$	(16)
13	Decaimento de X <sub>su</sub>	$\rho_{13} = k_{dec,xsu}X_{su}$	(17)
14	Decaimento de X <sub>aa</sub>	$\rho_{14} = k_{dec,xsu}X_{aa}$	(18)
15	Decaimento de X <sub>fa</sub>	$\rho_{15} = k_{dec,xsu}X_{fa}$	(19)
16	Decaimento de X <sub>c4</sub>	$\rho_{16} = k_{dec,xsu}X_{c4}$	(20)
17	Decaimento de X <sub>pro</sub>	$\rho_{17} = k_{dec,xsu}X_{pro}$	(21)
18	Decaimento de X <sub>ac</sub>	$\rho_{18} = k_{dec,xsu}X_{ac}$	(22)
19	Decaimento de X <sub>h2</sub>	$\rho_{19} = k_{dec,xsu}X_{h2}$	(23)

Adaptado de: Nguyen (2014).

Nas Equações (12) e (13), que correspondem ao consumo de valerato e butirato ( $j = 8$  e  $9$ ), a adição de  $10^{-6}$  no denominador tem como propósito evitar a divisão por 0 (JEPPSSON; ROSÉN, 2006).

A matriz de Peterson (Tabela A.1 e Tabela A.2) ajuda a entender melhor o modelo. Nessa matriz, cada linha representa um processo e os coeficientes vão sendo construídos conforme o rendimento do produto a partir do substrato ( $f_{produto,substrato}$ ). Por exemplo, para o primeiro processo ( $j=1$ ), que corresponde ao processo de desintegração, apenas é consumido composto complexo, portanto o coeficiente para ele nessa linha é -1, sendo formados os compostos  $X_{ch}$ ,  $X_{pr}$ ,  $X_{li}$ ,  $X_I$  e  $S_I$ , os quais estão representados por  $f_{produto,Xc}$ . É possível ter uma noção geral dos processos por meio da Figura 10. Todas as equações de balanço referentes aos componentes  $i = 1 - 24$  são detalhadas na Tabela 10.

Tabela 10: As 24 equações diferenciais referentes ao balanço de massa na fase líquida ( $i = 1 - 24$ ).

$i$	Nome do componente	Equação diferencial	Nº
1	Monossacarádeos	$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fali})\rho_4 - \rho_5$	(24)
2	Aminoácidos	$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6$	(25)
3	AGCL	$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fali}\rho_4 - \rho_7$	(26)
4	Valerato total	$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa})f_{vaaa}\rho_6 - \rho_8$	(27)
5	Butirato total	$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su})f_{busu}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{buaa}\rho_6 - \rho_9$	(28)
6	Propionato total	$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su})f_{prosu}\rho_5 - (1 - Y_{aa})f_{proaa}\rho_6 + (1 - \rho_{c4})0,54\rho_8 - \rho_{10}$	(29)
7	Acetato total	$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su})f_{acsu}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{acaa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0,7\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,31\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,8\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,57\rho_{10} - \rho_{11}$	(30)
8	Gás hidrogênio	$\frac{dS_{h2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{h2,in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su})f_{h2su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h2aa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0,3\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,43\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8}$	(31)
9	Gás metano	$\frac{dS_{ch4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac})\rho_{11} - (1 - Y_{h2})\rho_{12} - \rho_{T,9}$	(32)

Tabela 10: As 24 equações diferenciais referentes ao balanço de massa na fase líquida ( $i = 1 - 24$ ). (continuação).

10	Carbono inorgânico	$\begin{aligned} \frac{dS_{IC}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IC,in} - S_{IC}) - \left( \sum C_i v_{i1} \right) \rho_1 - \left( \sum C_i v_{i2} \right) \rho_2 - \left( \sum C_i v_{i3} \right) \rho_3 \\ & - \left( \sum C_i v_{i4} \right) \rho_4 - \left( \sum C_i v_{i5} \right) \rho_5 - \left( \sum C_i v_{i6} \right) \rho_6 \\ & - \left( \sum C_i v_{i7} \right) \rho_7 - \left( \sum C_i v_{i8} \right) \rho_8 - \left( \sum C_i v_{i9} \right) \rho_9 \\ & - \left( \sum C_i v_{i10} \right) \rho_{10} - \left( \sum C_i v_{i11} \right) \rho_{11} - \left( \sum C_i v_{i12} \right) \rho_{12} \\ & - (-C_{bac} + C_{xc}) (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}) \\ & - \rho_{T,10} \end{aligned}$	(33)
11	Nitrogênio inorgânico	$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su} N_{bac} \rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}) \rho_6 \\ & - Y_{fa} N_{bac} \rho_7 - Y_{c4} N_{bac} \rho_8 - Y_{c4} N_{bac} \rho_9 - Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} \\ & - Y_{h2} N_{bac} \rho_{11} - Y_{h2} N_{bac} \rho_{12} \\ & + (N_{bac} - N_{xc}) (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} \\ & + \rho_{19}) + (N_{xc} - f_{xIxc} N_I - f_{sIxc} N_I - f_{prxc} N_{aa}) \rho_1 \end{aligned}$	(34)
12	Inertes solúveis	$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + f_{sIxc} \rho_1$	(35)
13	Particulados complexos	$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{xc,in} - X_c) - \rho_1 + \rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}$	(36)
14	Carboidratos	$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{chxc} \rho_1 - \rho_2$	(37)
15	Proteínas	$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{prxc} \rho_1 - \rho_3$	(38)
16	Lipídios	$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{li,in} - X_{li}) + f_{lixc} \rho_1 - \rho_4$	(39)
17	Degradadores de açúcar	$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13}$	(40)
18	Degradadores de aminoácido	$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14}$	(41)
19	Degradadores de AGCL	$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15}$	(42)
20	Degradadores de butirato e valerato	$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} \rho_8 + Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16}$	(43)
21	Degradadores de propionato	$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17}$	(44)
22	Degradadores de acetato	$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac} \rho_{11} - \rho_{18}$	(45)
23	Degradadores de hidrogênio	$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2} \rho_{12} - \rho_{19}$	(46)
24	Partículas inertes	$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{I,in} - X_I) + f_{xIxc} \rho_1$	(47)



Os somatórios presentes na Equação (33) são definidos pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
\sum C_i v_{i1} &= -C_{Xc} + f_{sIXc} C_{sl} + f_{chXc} C_{ch} + f_{prXc} C_{pr} + f_{liXc} C_{li} + f_{xIXc} C_{xl} \\
\sum C_i v_{i2} &= -C_{ch} + C_{su} \\
\sum C_i v_{i3} &= -C_{pr} + C_{aa} \\
\sum C_i v_{i4} &= -C_{li} + (1 - f_{fali}) C_{su} + f_{fali} C_{fa} \\
\sum C_i v_{i5} &= -C_{su} + (1 - Y_{su}) (f_{busu} C_{bu} + f_{prosu} C_{pro} + f_{acsu} C_{ac}) + Y_{bu} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i6} &= -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) (f_{vaa} C_{va} + f_{buaa} C_{bu} + f_{proaa} C_{pro} + f_{acaa} C_{ac}) \\
&\quad + Y_{aa} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i7} &= -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) 0,7 C_{ac} + Y_{fa} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i8} &= -C_{va} + (1 - Y_{c4}) 0,54 C_{pro} + (1 - Y_{c4}) 0,31 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i9} &= -C_{bu} + (1 - Y_{c4}) 0,8 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i10} &= -C_{pro} + (1 - Y_{pro}) 0,57 C_{ac} + Y_{pro} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i11} &= -C_{ac} + (1 - Y_{ac}) C_{ch4} + Y_{ac} C_{bac} \\
\sum C_i v_{i12} &= (1 - Y_{h2}) C_{ch4} + Y_{h2} C_{bac}
\end{aligned}$$

### 3.2.2. Equilíbrio Ácido-Base

A fim de se ter uma representação visual análoga à que foi feita para os balanços de massa da fase líquida, apresenta-se a Tabela A.3 para as reações ácido-base no Anexo A. Todavia, no modelo, é utilizada a modificação de Jeppsson e Rosén (2006), em que os pares ácido-base são substituídos pela diferença entre  $S_{total}$  e sua forma iônica ( $S_{va,total} = S_{hva} + S_{va}^- \Rightarrow S_{hva} = S_{va,total} - S_{va}^-$ ). Dessa forma, as taxas do processo são dadas pelas Equações (48) a (53).

$$\rho_{A,4} = k_{AB,va} (S_{va}^- (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} S_{va}) \quad (48)$$

$$\rho_{A,5} = k_{AB,bu} (S_{bu}^- (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} S_{bu}) \quad (49)$$

$$\rho_{A,6} = k_{AB,pro}(S_{pro^-}(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}S_{pro}) \quad (50)$$

$$\rho_{A,7} = k_{AB,ac}(S_{ac^-}(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}S_{ac}) \quad (51)$$

$$\rho_{A,10} = k_{AB,CO_2}(S_{H_3CO^-}(K_{a,CO_2} + S_{H^+}) - K_{a,CO_2}S_{IC}) \quad (52)$$

$$\rho_{A,11} = k_{AB,IN}(S_{NH_3}(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}S_{IN}) \quad (53)$$

A constante de equilíbrio é calculada por meio do uso de  $pk_{a,i}$ , cujos valores estão indicados na Tabela 12. Porém os valores indicados estão em uma temperatura base de 298 K, logo o valor da constante precisa ser corrigido conforme a equação de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (54)$$

$$K_{a,i} = 10^{(-pk_{a,i})} \quad (55)$$

Assim, as equações de balanço referentes a esses compostos são:

$$\frac{dS_{va^-}}{dt} = -\rho_{A,4} \quad (56)$$

$$\frac{dS_{bu^-}}{dt} = -\rho_{A,5} \quad (57)$$

$$\frac{dS_{pro^-}}{dt} = -\rho_{A,6} \quad (58)$$

$$\frac{dS_{ac^-}}{dt} = -\rho_{A,7} \quad (59)$$

$$\frac{dS_{HCO_3^-}}{dt} = -\rho_{A,10} \quad (60)$$

$$\frac{dS_{NH_3}}{dt} = -\rho_{A,11} \quad (61)$$

Existem duas maneiras de descrever o comportamento dessas variáveis, as equações de (56) a (61), são chamadas DE (equações diferenciais) e é utilizado neste trabalho, mas é possível descrever por meio de equações diferenciais algébricas (DAE) que são utilizadas nesse trabalho para determinar a concentração inicial de cada espécie para resolução das equações diferenciais.

As equações de balanço para carbono e nitrogênio inorgânico estão indicadas pelas Equações (62) e (63), respectivamente.

$$S_{NH_4^+} = S_{IN} - S_{NH_3} \quad (62)$$

$$S_{CO_2} = S_{IC} - S_{HCO_3^-} \quad (63)$$

### 3.2.3. Fase Gasosa

Entre todos os compostos previstos pelo modelo, estão presentes na fase gasosa apenas água, metano, hidrogênio e gás carbônico. Impurezas como  $H_2S$  – que é um gás muito relevante por conta de seu efeito corrosivo – e  $NH_3$  não foram consideradas porque, respectivamente, a sulfetogênese não foi incluída como um processo bioquímico e a amônia é muito solúvel na fase líquida, logo sua presença na fase gasosa é desprezível (BATSTONE et al., 2002).

Para a fase gasosa não são assumidas cinéticas de reação como na fase líquida. Entretanto, são aplicadas taxas relacionadas ao processo físico-químico de transferência dos componentes entre as fases líquida e gasosa:

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - f_{DQO,i} K_H p_{gás,i}) \quad (64)$$

Uma vez que os três gases possuem difusividades semelhantes, não é distante da realidade assumir um mesmo valor de  $k_L a$  para todos eles. Dito isso, a equação diferencial que dita o comportamento dos gases hidrogênio, metano e gás carbônico é:

$$\frac{S_{gas,i}}{dt} = -\frac{S_{gas,i}}{V_{gas}} q_{gas} + \frac{\rho_{T,i} V_{liq}}{V_{gas}} \quad (65)$$

O termo  $\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$  se faz presente uma vez que a unidade de transferência de massa é relativa ao volume de líquido (BATSTONE et al., 2002). Nota-se que é necessário calcular a variável  $q_{gas}$  para a resolução dessa equação. Para isso é preciso conhecer a pressão parcial dos gases, que é, por definição, a fração molar multiplicada pela pressão da mistura. Ao considerar gás ideal, é possível aplicar a lei de Clapeyron, logo  $p_i = n_i RT / V$  (LEVINE, 2009). A compatibilização dessa expressão com o modelo resulta nas seguintes equações:

$$p_{gás,H_2} = \frac{S_{gás,H_2} R T_{op}}{16} \quad (66)$$

$$p_{gás,CH_4} = \frac{S_{gás,CH_4} R T_{op}}{64} \quad (67)$$

$$p_{gás,CO_2} = S_{gás,CO_2} R T_{op} \quad (68)$$

Além da pressão parcial dos três gases, é preciso saber a pressão parcial da água, dada a hipótese de que o *headspace* do reator seja formado por vapor saturado. Sendo 0,0313 bar o valor da pressão de vapor da água a 298,15 K (25°C), e sendo 43.980 J/mol o valor da entalpia padrão, a equação de Van't Hoff (Equação (54)) pode ser usada para estimativa da pressão parcial da água nas condições operacionais:

$$p_{gás,H_2O} = 0.0313 \exp\left(\frac{43980}{R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right) \quad (69)$$

Diante disso, o cálculo da pressão total do *headspace* é dado pela soma das pressões parciais:

$$p_{gás} = p_{gás,H_2} + p_{gás,CH_4} + p_{gás,CO_2} + p_{gás,H_2O} \quad (70)$$

O cálculo de  $p_{gás}$  é necessário para encontrar o valor da vazão de gás ( $q_{gás}$ ) por meio da Equação (71), a fim de resolver as equações diferenciais para a fase gasosa (Equação (65)). Quando  $p_{gás}$  não é constante ou há processamento do gás a jusante do processo, a pressão é calculada pela soma das pressões parciais e o fluxo deve ser calculado como um fluxo por um orifício, conforme indicado pela Equação (71) (BATSTONE et al., 2002).

$$q_{gás} = k_p (p_{gás} - p_{atm}) \frac{p_{gás}}{p_{atm}} \quad (71)$$

#### 3.2.4. Balanço Iônico

A parte da modelagem referente ao balanço de carga tem como fundamento que a diferença entre os somatórios das concentrações de cátions e de ânions deve ser nulo:

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0 \quad (72)$$

Para isso, a concentração molar é dividida pelo fator  $f_{DQO,i}$  para se obter a concentração equivalente de cada componente na fase líquida (SILVA, 2016). Sabe-se que pela definição do produto iônico da água é possível relacionar a variável  $S_{OH^-}$  com  $S_{H^+}$  ( $S_{OH^-} = \frac{k_W}{S_{H^+}}$ ). Substituindo essa relação no balanço de carga iônica, o valor de  $S_{H^+}$  pode ser calculado com auxílio de  $\theta$ , que representa o somatório das espécies no balanço de carga com exceção de  $S_{H^+}$  e  $S_{OH^-}$ :

$$\theta = S_{cat} + S_{NH_4} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an} \quad (73)$$

$$S_{H^+} = -\frac{\theta}{2} + \frac{\sqrt{\theta^2 + 4k_W}}{2} \quad (74)$$

$S_{cat}$  e  $S_{an}$  são inseridos no modelo a fim de representar bases/ácidos fortes e íons metálicos. Eles podem ser calculados a partir do balanço total de ânions/cátions dentro do volume de controle (fase líquida):

$$\frac{S_{an}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{an,in} - S_{an}) \quad (75)$$

$$\frac{S_{cat}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{cat,in} - S_{cat}) \quad (76)$$

Uma outra interpretação dessas duas variáveis pode ser como a concentração de compostos inertes que não são gerados ou consumidos no processo (BATSTONE et al., 2002).

### 3.2.5. Inibição

Existem diversas maneiras de se modelar inibição no método ADM1, e algumas equações diferem um pouco entre os trabalhos analisados. Um exemplo que pode ser

citado é a inibição por pH. Para descrição desse efeito, neste trabalho fez-se uso da Equação (77), sendo essa uma equação empírica para quando apenas ocorre inibição em pH baixos e  $i = aa, ac$  e  $H_2$ . Contudo, Nguyen (2014) destaca a necessidade de se utilizar uma outra equação para evitar instabilidades numéricas.

$$I_{pH,i} = \begin{cases} e^{\left[-3\left(\frac{pH-pH_{UL,i}}{pH_{UL,i}-pH_{LL,i}}\right)^2\right]}, pH < pH_{UL,i} \\ 1, pH > pH_{UL,i} \end{cases} \quad (77)$$

No que tange à inibição de hidrogênio em degradadores de AGCL, de hidrogênio em degradadores de butirato, de hidrogênio em degradadores de propionato e de amônia livre, a relação é não competitiva, definida pelas Equações (77) a (80):

$$I_{h_2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{h_2,fa}}} \quad (78)$$

$$I_{h_2c4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{h_2,c4}}} \quad (79)$$

$$I_{h_2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{h_2,pro}}} \quad (80)$$

$$I_{nh_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh_3}}{K_{I,nh_3}}} \quad (81)$$

Ademais, é considerada no modelo uma inibição celular motivada por um elevado valor numérico da concentração inicial de substrato. Isso tem como consequência um impacto na velocidade específica de crescimento, por isso a equação de Monod (cinética) é corrigida com a multiplicação do parâmetro  $I_{IN,lim}$ , de forma que  $K_{S,IN}$  é a constante de inibição pelo substrato, que nesse caso é o nitrogênio inorgânico (SCHMIDELL et al., 2001).

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,IN}}{S_{IN}}} \quad (82)$$

Todas essas equações de inibição se inserem nas expressões cinéticas da Tabela 9 por meio dos parâmetros:

$$I_5 = I_6 = I_{pH,aa}I_{IN,lim} \quad (83)$$

$$I_7 = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,fa} \quad (84)$$

$$I_8 = I_9 = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,c4} \quad (85)$$

$$I_{10} = I_{pH,aa}I_{IN,lim}I_{h2,pro} \quad (86)$$

$$I_{11} = I_{pH,ac}I_{IN,lim}I_{h2,nh3} \quad (87)$$

$$I_{12} = I_{pH,h2}I_{IN,lim} \quad (88)$$

### 3.3. Validação do modelo

A verificação ou validação do modelo é uma parte importante da modelagem matemática para assegurar se o modelo está confiável. Diante disso, todos os *inputs* necessários estão descritos no Tópico 3.3.1, enquanto no Tópico 4.1.2 apresenta-se e discute-se o resultado da validação. A rotina computacional desenvolvida no presente trabalho foi baseada no trabalho de Danielsson (2014), sendo retirada apenas a parte de extensão do modelo reportada pelo autor. Por essa razão e por indicar os parâmetros utilizados como valor inicial, para validação da rotina, os resultados para estado estacionário obtidos neste trabalho foram comparados aos resultados reportados nesta referência.

No trabalho de Danielsson (2014) tem como objetivo principal do trabalho realizado nesta tese é a implementação do ADM1, verificação do modelo e, finalmente, compilação dos resultados das simulações para algo que pode ser usado para co-digestão de esterco com lodo de águas residuais. Sendo a verificação feita com o trabalho de Jeppsson e Rosén (2006) utilizado para lodo de águas residuárias.

#### 3.3.1. Variáveis de Entrada

Uma observação importante é que a maior parte dos trabalhos que utilizam o modelo ADM1 não fazem muitas variações de muitos valores desses parâmetros que serão detalhados a seguir, podendo ser considerados padrões do modelo para condições mesófilas.

## I. Propriedades termodinâmicas

Os dados termodinâmicos não mudam de uma aplicação para outra – com exceção do ajuste para as condições de operação. A maioria das variáveis são propriedades obtidas em cenários diferentes das condições operacionais. Por isso, é necessário o uso da equação de Van't Hoff (Equação (54)) para ajustar as propriedades a condição de temperatura específica a cada caso.

Para o modelo,  $T_1 = T_{base} = 298,15 K$ , ou seja,  $T_1$  é a temperatura em que a propriedade  $K_1$  foi obtida. Já  $T_2$  e  $K_2$  são a temperatura de operação do sistema e o valor da propriedade nas condições operacionais ( $T_{op}$ ), respectivamente. Além disso,  $\Delta H^\circ$  é o valor da variação de entalpia e  $R = 0.083145 \text{ barM}^{-1}\text{K}^{-1}$ , valor que deve ser multiplicado por 100 nas equações para manter a consistência dimensional.

Desta forma, foram necessários dados de literatura para cálculo das propriedades termodinâmicas específicas de cada caso na implementação do modelo. A Tabela 11 demonstra os dados termodinâmicos utilizados no cálculo das constantes de Henry, necessárias para estimar as propriedades termodinâmica das espécies presentes na fase gasosa do reator.

Tabela 11: Parâmetros dos gases a 25°C.

Gás	$K_H$ ( $M_{liq}/bar_{gas}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $J/mol$ )	$K_H$ - Constantes de Henry corrigidas ( $M_{liq}/bar_{gas}$ )
$H_2$	0,00078	-4.180	$K_{H,H_2} = 0,00078 \exp\left(\frac{-4180}{R \cdot 100} \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$
$CH_4$	0,0014	-14.240	$K_{H,CH_4} = 0,0014 \exp\left(\frac{-14240}{R \cdot 100} \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$
$CO_2$	0,035	-19.410	$K_{H,CO_2} = 0,035 \exp\left(\frac{-19410}{R \cdot 100} \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$

Adaptada de: Batstone et al.(2002).

Em um raciocínio análogo, a Tabela 12 demonstra os parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de dissociação das espécies presentes em solução, ao passo que a relação entre a constante de equilíbrio e  $pK_a$  é dada pela Equação (55).



Tabela 12: Coeficientes de equilíbrio ácido-base.

Par ácido-base	$pK_a$	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	Constante de equilíbrio ácido-base (M)
$CO_2/HCO_3^-$	6,35	7.646	$k_{a,co2} = 10^{-6,35} \exp\left(\frac{7646}{R100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$
$NH_4^+/NH_3$	9,25	51.965	$k_{a,IN} = 10^{-9,25} \exp\left(\frac{51965}{R100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$
$H_2O/$ ( $OH^- + H^+$ )	14	55.900	$k_W = 10^{-14} \exp\left(\frac{55900}{R100}\left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$
$HAc/Ac^-$	4,76	-	$k_{a,ac} = 10^{-4,76}$
$HPro/Pro^-$	4,88	-	$k_{a,pro} = 10^{-4,88}$
$HBu/Bu^-$	4,82	-	$k_{a,bu} = 10^{-4,82}$
$HVa/Va^-$	4,86	-	$k_{a,va} = 10^{-4,86}$

Adaptado de: Batstone et al. (2002).

## II. Estequiometria e parâmetros bioquímicos

Os parâmetros presentes na Tabela 13 estão relacionados à matriz de coeficientes estequiométricos descritos pelas duas primeiras tabelas do Anexo A (Tabela A.1 e Tabela A.2).

Tabela 13: Valor dos parâmetros encontrados na matriz de coeficientes (Matriz de Peterson).

Parâmetros	Valor	Unidade	Descrição
$f_{slxc}$	0,1	$\frac{kgDQO_{sl}}{kgDQO_{xc}}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em sólidos solúveis inertes
$f_{xlxc}$	0,2	$\frac{kgDQO_{xl}}{kgDQO_{xc}}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em sólidos insolúveis inertes
$f_{chxc}$	0,2	$\frac{kgDQO_{ch}}{kgDQO_{xc}}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em carboidratos
$f_{prxc}$	0,2	$\frac{kgDQO_{pr}}{kgDQO_{xc}}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em proteínas

Tabela 13: Valor dos parâmetros encontrados na matriz de coeficientes (Matriz de Peterson). (Continuação)

Parâmetros	Valor	Unidade	Descrição
$f_{lix_c}$	0,3	$\frac{kgDQO_{li}}{kgDQO_{x_c}}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em lipídios
$f_{fali}$	0,95	$\frac{kgDQO_{fa}}{kgDQO_{li}}$	Rendimento da conversão de lipídios para ácidos graxos
$f_{h2su}$	0,19	$\frac{kgDQO_{h2}}{kgDQO_{su}}$	Rendimento da conversão de açúcar em $H_2$
$f_{busu}$	0,13	$\frac{kgDQO_{bu}}{kgDQO_{su}}$	Rendimento da conversão de açúcar em butirato
$f_{prosu}$	0,27	$\frac{kgDQO_{pro}}{kgDQO_{su}}$	Rendimento da conversão de açúcar em propionato
$f_{acsu}$	0,41	$\frac{kgDQO_{ac}}{kgDQO_{su}}$	Rendimento da conversão de açúcar em acetato
$f_{h2aa}$	0,06	$\frac{kgDQO_{h2}}{kgDQO_{aa}}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em $H_2$
$f_{vaaa}$	0,23	$\frac{kgDQO_{va}}{kgDQO_{aa}}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em valerato
$f_{buaa}$	0,26	$\frac{kgDQO_{bu}}{kgDQO_{aa}}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em butirato
$f_{proaa}$	0,05	$\frac{kgDQO_{pro}}{kgDQO_{aa}}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em propionato
$f_{acaa}$	0,40	$\frac{kgDQO_{ac}}{kgDQO_{aa}}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em acetato
$Y_{su}$	0,1	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$	Taxa de produção de biomassa a partir de monossacarídeos
$Y_{aa}$	0,08	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$	Taxa de produção de biomassa a partir de aminoácido
$Y_{fa}$	0,06	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$	Taxa de produção de biomassa a partir de ácidos graxos
$Y_{c4}$	0,06	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$	Taxa de produção de biomassa a partir de valerato e butirato
$Y_{pro}$	0,04	$\frac{kgDQO_X}{kgDQO_S}$	Taxa de produção de biomassa a partir de propionato

Tabela 13: Valor dos parâmetros encontrados na matriz de coeficientes (Matriz de Peterson).(Continuação)

$Y_{ac}$	0,05	$\frac{kgDQO_x}{kgDQO_s}$	Taxa de produção de biomassa a partir de acetato
$Y_{h2}$	0,06	$\frac{kgDQO_x}{kgDQO_s}$	Produção de biomassa a partir de hidrogênio

Fonte: Danielsson (2014).

Parâmetros cinéticos são importantes no modelo para descrever as reações no biodigestor, e a Tabela 14 indica os valores de todas as constantes aplicadas.

Tabela 14: Parâmetros da cinética biológica.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$k_{dis}$	0,5	$dia^{-1}$	Taxa de desintegração dos compostos orgânicos complexos
$k_{hyd,ch}$	10	$dia^{-1}$	Taxa de hidrólise de carboidratos
$k_{hyd,pr}$	10	$dia^{-1}$	Taxa de hidrólise de proteínas
$k_{hyd,li}$	10	$dia^{-1}$	Taxa de hidrólise de lipídios
$k_{m,su}$	30	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de monossacarídeos
$k_{m,aa}$	50	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de aminoácidos
$k_{m,fa}$	6	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de ácido graxo
$k_{m,c4}$	20	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de valerato e butirato
$k_{m,pro}$	13	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de propionato
$k_{m,ac}$	8	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de acetato
$k_{m,h2}$	35	$\frac{kgDQO_s}{kgDQO_x} dia^{-1}$	Taxa máxima de absorção de hidrogênio
$k_{dec,Xsu}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de açúcar

Tabela 14: Parâmetros da cinética biológica. (Continuação)

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$k_{dec,Xaa}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de aminoácido
$k_{dec,Xfa}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de ácidos graxos
$k_{dec,Xc4}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de valerato e butirato
$k_{dec,Xpro}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de propionato
$k_{dec,Xac}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de acetato
$k_{dec,Xh2}$	0,02	$dia^{-1}$	Taxa de decaimento de primeira ordem de biomassa consumidora de hidrogênio
$k_{S,IN}$	$10^{-4}$	$M$	Constante de Monod/meia saturação de nitrogênio inorgânico
$k_{S,su}$	0,5	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de monossacarídeos
$k_{S,aa}$	0,3	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de AA
$k_{S,fa}$	0,4	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de ácido graxo
$k_{S,c4}$	0,2	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de valerato e butirato
$k_{S,pro}$	0,1	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de propionato
$k_{S,ac}$	0,15	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de acetato
$k_{S,h2}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$kgDQO_5m^{-3}$	Constante de Monod/meia saturação de $H_2$
$k_{AB,va}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do valerato
$k_{AB,bu}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do butirato
$k_{AB,pro}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do propionato
$k_{AB,ac}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do acetato
$k_{AB,co2}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do $CO_2$
$k_{AB,IN}$	$10^{10}$	$M^{-1}dia^{-1}$	Parâmetro cinético ácido-base do nitrogênio inorgânico

Fonte: Danielsson (2014).

A Tabela 15 visa descrever os parâmetros usados para inibição.

Tabela 15: Parâmetros de inibição.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$pH_{ULaa}$	5,5	—	Limite superior de pH para absorção de AA
$pH_{LLaa}$	4	—	Limite inferior de pH para absorção de AA
$pH_{ULac}$	7	—	Limite superior de pH para absorção de acetato
$pH_{LLac}$	6	—	Limite inferior de pH para absorção de acetato
$pH_{ULh2}$	6	—	Limite superior de pH para absorção de $H_2$
$pH_{LLh2}$	5	—	Limite inferior de pH para absorção de $H_2$
$K_{Ih2fa}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{kgDQO}{m^3}$	Concentração de $H_2$ que inibe bactérias consumidoras de ácidos graxos
$K_{Ih2c4}$	$10^{-5}$	$\frac{kgDQO}{m^3}$	Concentração de $H_2$ que inibe bactérias consumidoras de ácidos graxos valerato e butirato
$K_{Ih2pro}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{kgDQO}{m^3}$	Concentração de $H_2$ que inibe bactérias consumidoras de ácidos propionato
$K_{Inh3}$	0,0018	$\frac{kgDQO}{m^3}$	Concentração de $NH_3$ que inibe arqueas consumidoras de acetato na metanogênese

Fonte: Danielsson (2014).

### III. Propriedades do sistema

A Tabela 16 possui parâmetros característicos para o sistema de validação. Eles são os parâmetros que mais se alteram por aplicação.

Tabela 16: Parâmetros operacionais.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$V_{liq}$	3400	$m^3$	Volume da fração líquida do digestor
$V_{gas}$	300	$m^3$	Volume da fração gasosa do digestor
$q$	170	$m^3/dia$	Vazão de afluyente
$T_{op}$	308,15	$K$	Temperatura de operação
$P_{atm}$	1,013	$bar$	Pressão atmosférica
$k_p$	$5 \cdot 10^4$	$ms^2dia^{-1}bar^{-1}$	Coefficiente de resistência do tubo
$k_L a$	200	$dia^{-1}$	Coefficiente de transferência líquido-gás

Fonte: Danielsson (2014).

A Tabela 17 visa descrever a quantidade de carbono e nitrogênio em termos de número de mols dos compostos.

Tabela 17: Quantidade de carbono ou nitrogênio nas variáveis do modelo.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$N_{Xc}$	0,0376/14	$\frac{kmolN}{kgDQO}$	Concentração de nitrogênio em $X_{Xc}$
$N_I$	0,06/14	$\frac{kmolN}{kgDQO}$	Quantidade de nitrogênio em compostos inertes
$N_{aa}$	0,007	$\frac{kmolN}{kgDQO}$	Quantidade de nitrogênio em aminoácidos
$N_{bac}$	0,08/14	$\frac{kmolN}{kgDQO}$	Quantidade de nitrogênio em bactérias
$C_{Xc}$	0,02786	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em $X_{Xc}$
$C_{SI}$	0,03	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em partículas $S_I$
$C_{ch}$	0,0313	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em carboidratos
$C_{pr}$	0,03	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em proteínas
$C_{li}$	0,022	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em lipídios

Tabela 17: Quantidade de carbono ou nitrogênio nas variáveis do modelo. (Continuação).

$C_{xI}$	0,03	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em $X_I$
$C_{su}$	0,0313	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em monossacarídeos
$C_{aa}$	0,03	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono em aminoácidos
$C_{fa}$	0,0217	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono nos ácidos graxos
$C_{bu}$	0,025	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono no butirato
$C_{pro}$	0,0268	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono no propionato
$C_{ac}$	0,0313	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono no acetato
$C_{bac}$	0,0313	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono na biomassa
$C_{va}$	0,024	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono no valerato
$C_{ch4}$	0,0156	$\frac{kmolC}{kgDQO}$	Quantidade de carbono no metano

Fonte: Danielsson (2014).

#### IV. Características do afluente

Por fim, a caracterização do afluente é uma etapa importante para o modelo e única para cada aplicação. A Tabela 18 mostra os valores utilizados em Danielsson (2014) como parâmetros iniciais, que foram aplicados nesta etapa do trabalho para validar o modelo.

Tabela 18: Características do afluente.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$S_{su,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de monossacarídeos solúveis
$S_{aa,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de aminoácidos solúveis
$S_{fa,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de ácidos graxos solúveis
$S_{va,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de valerato total solúvel
$S_{bu,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de butirato total solúvel
$S_{pro,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de propionato total solúvel
$S_{ac,in}$	0,001	$kgDQO/m^3$	Concentração de acetato total solúvel
$S_{h2,in}$	1.0e-8	$kgDQO/m^3$	Concentração de hidrogênio solúvel
$S_{ch4,in}$	1.0e-5	$kgDQO/m^3$	Concentração de metano solúvel
$S_{IC,in}$	0,04	$kmolC/m^3$	Concentração de carbono inorgânico solúvel
$S_{IN,in}$	0,01	$kmolN/m^3$	Concentração de nitrogênio inorgânico solúvel
$S_{I,in}$	0,02	$kgDQO/m^3$	Concentração de inertes solúveis
$X_{xc,in}$	2	$kgDQO/m^3$	Concentração de composto orgânico complexo particulado
$X_{ch,in}$	5	$kgDQO/m^3$	Concentração de carboidratos
$X_{pr,in}$	20	$kgDQO/m^3$	Concentração de proteínas
$X_{li,in}$	5	$kgDQO/m^3$	Concentração de lipídios
$X_{su,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{su}$
$X_{aa,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{aa}$
$X_{fa,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{fa}$
$X_{c4,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de valerato e butirato
$X_{pro,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{pro}$
$X_{ac,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de acetato
$X_{h2,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $H_2$
$X_{I,in}$	25	$kgDQO/m^3$	Concentração de inertes particulados
$S_{cat,in}$	0,04	$kmol/m^3$	Concentração de cátions
$S_{an,in}$	0,02	$kmol/m^3$	Concentração de ânions



Tabela 18: Características do afluente. (Continuação).

$X_{fa,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{fa}$
$X_{c4,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de valerato e butirato
$X_{pro,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{pro}$
$X_{ac,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de acetato
$X_{h2,in}$	0,01	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de hidrogênio
$X_{I,in}$	25	$kgDQO/m^3$	Concentração de inertes particulados
$S_{cat,in}$	0,04	$kmol/m^3$	Concentração de cátions
$S_{an,in}$	0,02	$kmol/m^3$	Concentração de ânions

Fonte: Danielsson (2014).

Ademais, as condições iniciais do inóculo, são dadas pela Tabela 19.

Tabela 19: Condições iniciais do inóculo.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$S_{su}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{xc}$	0,30870	$kgDQO/m^3$
$S_{aa}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{ch}$	0,02795	$kgDQO/m^3$
$S_{fa}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{pr}$	0,10260	$kgDQO/m^3$
$S_{va}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{li}$	0,02948	$kgDQO/m^3$
$S_{bu}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{su}$	0,42016	$kgDQO/m^3$
$S_{pro}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{aa}$	1,17917	$kgDQO/m^3$
$S_{ac}$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_{fa}$	0,24303	$kgDQO/m^3$
$S_{h2}$	2,3594e-9	$kgDQO/m^3$	$X_{c4}$	0,43192	$kgDQO/m^3$
$S_{ch4}$	2,3594e-9	$kgDQO/m^3$	$X_{pro}$	0,13730	$kgDQO/m^3$
$S_{IC}$	0,039	$kmolC/m^3$	$X_{ac}$	0,76056	$kgDQO/m^3$
$S_{IN}$	0,13023	$kmolN/m^3$	$X_{h2}$	0,31702	$kgDQO/m^3$
$S_I$	0,009	$kgDQO/m^3$	$X_I$	25,61739	$kgDQO/m^3$

Tabela 19: Condições iniciais do inóculo. (Continuação).

$S_{cat}$	0,04	$kmol/m^3$	$S_{an}$	0,02	$kmol/m^3$
$S_{vam}$	0,0116	$kgDQO/m^3$	$S_{nh3}$	0,00409	$kgDQO/m^3$
$S_{bum}$	0,01322	$kgDQO/m^3$	$S_{h2,gas}$	1,023e-5	$kgDQO/m^3$
$S_{prom}$	0,01574	$kgDQO/m^3$	$S_{ch4,gas}$	1,62125	$kgDQO/m^3$
$S_{acm}$	0,19724	$kgDQO/m^3$	$S_{co2,gas}$	0,01411	$kgDQO/m^3$
$S_{hco3m}$	0,14278	$kgDQO/m^3$	-	-	-

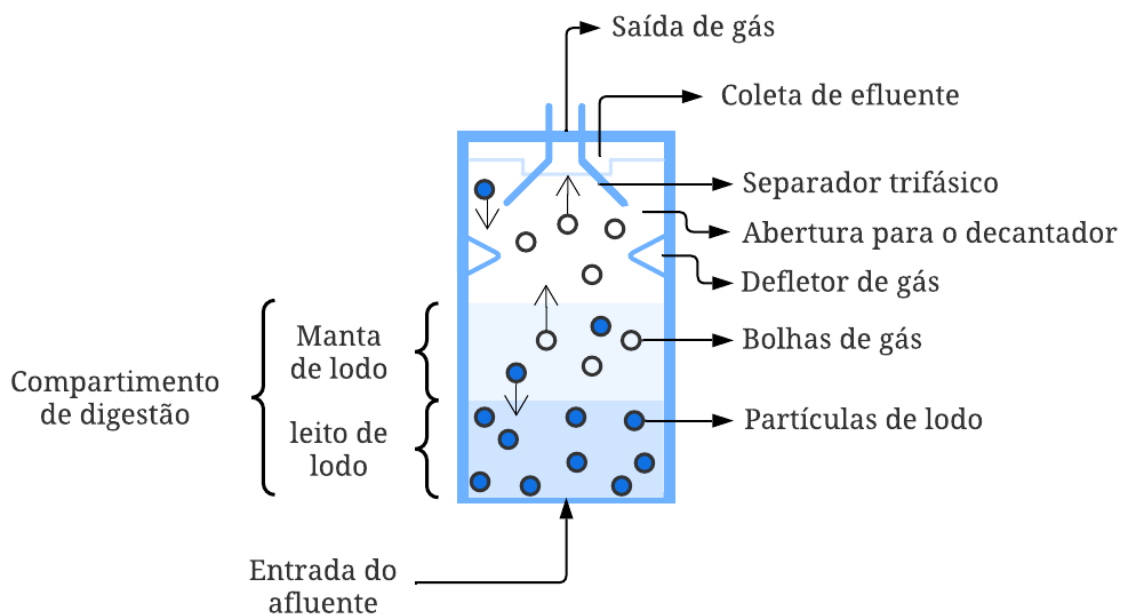
Fonte: Danielsson (2014).

### 3.4. Adequações do Modelo para aplicação em Lodo de ETE's

É utilizado para a formação de biogás a partir de lodos de ETE's o reator anaeróbio RAFA (UASB, na sigla em inglês). A utilização do tratamento anaeróbio por meio de reatores RAFA apresenta diversas vantagens, como: baixa produção de lodo (gera menos gastos com transporte) e estabilização do lodo (BATISTA; SOUZA, 2015).

Seu funcionamento se dá da seguinte forma: o afluente entra continuamente no fundo do reator por meio de um sistema de distribuição, e flui de forma ascendente pela zona onde ocorre a digestão anaeróbia. Essa zona é composta pelo leito e manta de lodo, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14: Diagrama esquemático de um reator RAFA.



Fonte: Silveira et al. (2017).

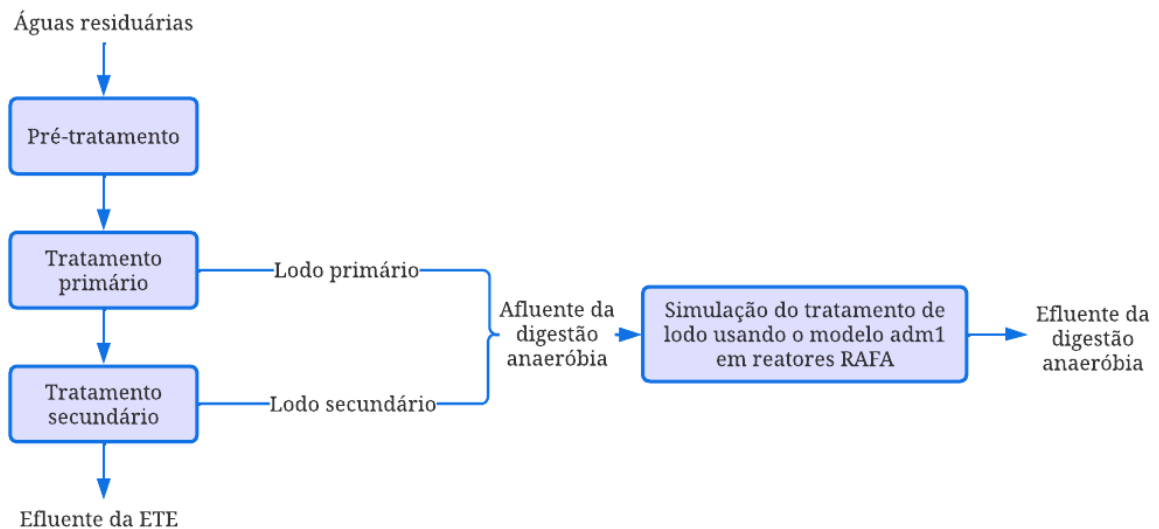
No leito de lodo existem sólidos densos com partículas granulares com elevada capacidade de sedimentação. Existe um perfil de sólidos dentro do reator e a manta contém um lodo mais disperso e leve. No topo do reator existe um separador trifásico, sendo o efluente coletado nessa parte superior. Por conta dessas camadas de gradiente granulométrico, o tempo de retenção de sólidos (TRS) é diferente do tempo de retenção de líquidos (TRH) no reator.

Diante disso, as equações de balanço de massa para a fase particulada recebem uma alteração. É incorporado na Equação (4) o tempo de retenção de sólidos ( $t_{res,x}$ ), sendo reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{qX_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{X_i}{t_{res,x} + V_{liq}/q} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{ij} \quad (89)$$

Na simulação, foi considerado que o reator seria empregado na fase de tratamento de lodo da ETE. O modelo é aplicado contando que todo o lodo, proveniente de ambos os tratamentos primário e secundário, é submetido a um único reator anaeróbico. A Figura 15 tem como propósito ilustrar de onde o afluente que será posteriormente caracterizado é aproveitado de uma ETE.

Figura 15: Diagrama de blocos indicativo da fase de aplicação do modelo desenvolvido nesse trabalho na ETE.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.4.1. Dados de Entrada

O objetivo principal desse trabalho, como apresentado anteriormente, é simular o modelo ADM1 no *software* MATLAB de maneira que os lodos provenientes de uma ETE genérica sejam aplicados como substrato. Portanto, são utilizados dados da literatura a fim de se estabelecer os parâmetros iniciais desse processo. Diante disso, é possível demonstrar o potencial de formação de biogás a partir de uma ETE genérica, com resultados previstos por um modelo robusto, que posteriormente pode ser alimentado com dados reais e finalmente ser utilizado em aplicações práticas industriais.

### 4.2.2.1. Caracterização do afluente

Primeiramente, é determinada a vazão de resíduo produzido que deverá ser destinada para tratamento. A Tabela 20 contém indicadores de produção de lodo que pode ser originado do tratamento primário e/ou secundário de esgotos sanitários fornecidos por Andreoli, Von sperling; Fernandes (2007). Esses indicadores são dados em termos de volume diário gerado por habitante que a ETE atende.

Para o cálculo, foi adotado como base o número de habitantes como sendo de 1.693.000. Esse valor é o resultado arredondado da divisão de número de habitantes do Rio de Janeiro por prestadores de serviço indicado no Painel de Indicadores do Painel de Saneamento elaborado por Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2021).

*Tabela 20: Quantidade de lodo produzido em tratamento de águas residuárias.*

<b>Tipos de sistemas</b>	<b>Volume de lodo produzido (L/(habitante.dia))</b>
Tratamento primário convencional	0,6–2,2
Lagoas facultativas	0,1–0,25
Reator UASB	0,2–0,6
Lodos ativados convencionais	3,1–8,2
Aeração prolongada	3,3–5,6

Fonte: Andreoli, Von sperling; Fernandes (2007).

Diante disso, para simulação do modelo, é considerado um tratamento primário convencional e lodos ativados convencionais como tratamento secundário. Nesse caso, a vazão média do lodo é dada por:

$$q = (N^{\circ} \text{ habitantes}) \left[ \sum (\text{média de volume de lodo produzido}) \right] \quad (90)$$

$$q_{\text{primário}} = 1.693.000 \text{ habitantes} \left( \frac{0,6 + 2,2}{2} \right) \frac{L}{\text{habitante d}} \frac{10^{-3} m^3}{1L} = 2.370 \frac{m^3}{\text{dia}}$$

$$q_{\text{secundário}} = 1.693.000 \text{ habitantes} \left( \frac{3,1 + 8,2}{2} \right) \frac{L}{\text{habitante d}} \frac{10^{-3} m^3}{1L} = 9.565 \frac{m^3}{\text{dia}}$$

Estimando um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 8 horas no biodigestor (QUEEN, 2006), o volume da fase líquida no reator é dado por:

$$V_{liq}/q = TRH \quad (91)$$

O volume da fase gasosa ( $V_{gas}$ ) é arbitrado a ser 8,82% do volume de líquido do reator ( $V_{liq}$ ). Esse valor representa a mesma proporção do volume da fase líquida e gasosa da simulação que foi feita como validação. Como o reator RAFA não é um reator convencional, o TRH é diferente do tempo de retenção de sólidos (TRS). Dessa forma, o valor utilizado nessa simulação é de 40 dias (QUEEN, 2006). Dessa maneira, os valores operacionais assumidos para a simulação estão resumidos pela Tabela 21.

Tabela 21: Valores operacionais assumidos para o modelo aplicado para lodo de ETE.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$V_{liq}$	3.979	$m^3$	Volume da fração líquida do digestor
$V_{gas}$	350,95	$m^3$	Volume da fração gasosa do digestor
$q$	11.935	$m^3/\text{dia}$	Vazão de afluentes
$T_{op}$	308,15	$K$	Temperatura de operação
$P_{atm}$	1,013	$bar$	Pressão atmosférica
$t_{res,x}$	40	$dias$	Tempo de retenção de sólidos

Fonte: Autoria Própria.

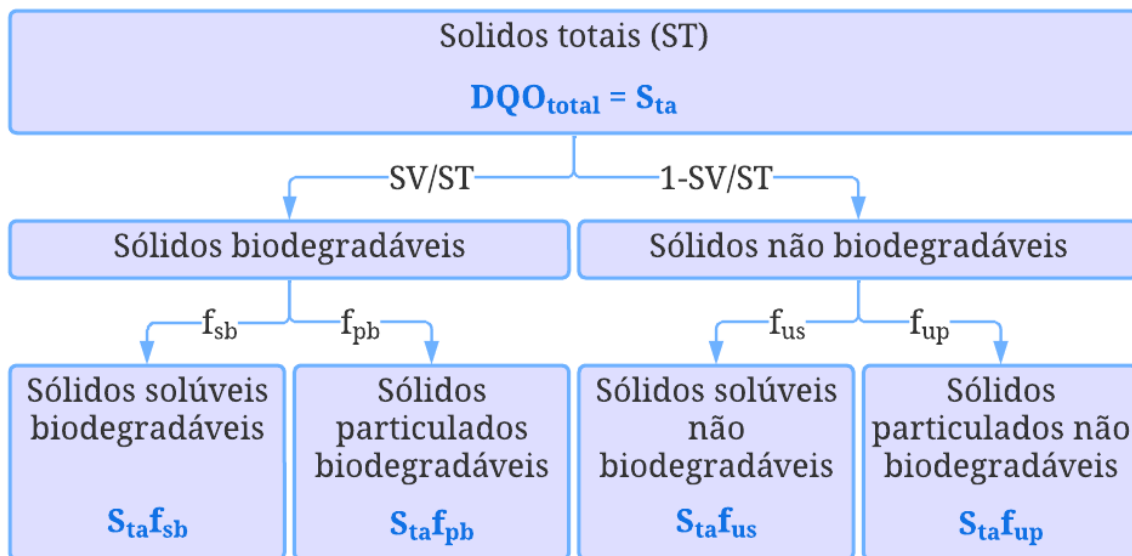
Assumindo a relação reportada por Andreoli, von Sperling e Fernandes (2007), cada habitante contribui com 0,1 kgDQO/d. Assim, a concentração em termos de DQO no lodo é calculada com auxílio do parâmetro  $Y_{DQO\text{lodo}/DQO\text{aplicado}}$ , cujo valor é 0,17 (SILVEIRA FILHO et al., 2018).

$$DQO_{total} = (N^{\circ} \text{ habitantes}) \left( \text{relação} \frac{\text{kgDQO}}{\text{hab. d}} \right) \left( Y_{\frac{DQO\text{lodo}}{DQO\text{aplicado}}} \right) \div q \quad (92)$$

$$DQO_{total} = S_{ta} = \frac{1.693.000 \text{ habitantes} \times 0,1 \frac{\text{kgDQO}}{\text{habitante.d}} \times 0,17}{11.936 \text{ m}^3/\text{d}} = 2,41 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3}$$

Um dos desafios do modelo é a caracterização do afluente. Para facilitar essa definição, é utilizada uma divisão da DQO total. Diante disso, o parâmetro  $f_i$  corresponde à proporção referente a classificação  $i^5$  em relação ao total. A Figura 16 ilustra essa distribuição da DQO.

Figura 16: Divisão da DQO do afluente.



Fonte: Autoria Própria.

Para o lodo, a razão entre sólidos voláteis e sólidos totais (SV/ST) possui um valor típico de 65% conforme indicado em Brito (2006). Dessa forma, a soma da fração de sólidos biodegradáveis solúveis ( $f_{sb}$ ) e insolúveis ( $f_{pb}$ ) corresponde a 65%, e os sólidos

<sup>5</sup> Os sólidos podem ser classificados em termos de forma (dissolvido ou particulado) e em termos de biodegradabilidade (biodegradáveis e recalcitrantes).

não voláteis são 35% dos sólidos totais. Segundo Queen (2006), a classificação se relaciona com os parâmetros do modelo da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
0,35 \times S_{ta} = & S_{I,in} + X_{I,in} + (X_{c,in} + X_{pr,in} + X_{ch,in} + X_{li,in} + X_{su,in} \\
& + X_{aa,in} + X_{fa,in} + X_{c4,in} + X_{pro,in} + X_{ac,in} \\
& + X_{h2,in})(f_{Xi,Xc} + f_{Si,Xc})
\end{aligned} \tag{93}$$

Separando as equações (94) e (95) conforme a classificação indicada na Figura 16, tem-se:

$$\begin{aligned}
f_{sb}S_{ta} = & S_{su,in} + S_{aa,in} + S_{fa,in} + S_{va,in} + S_{bu,in} + S_{pro,in} + S_{ac,in} \\
& + S_{ch4,in} + S_{h2,in}
\end{aligned} \tag{94}$$

$$\begin{aligned}
f_{pb}S_{ta} = & (0,65 - f_{sb})S_{ta} \\
= & (X_{c,in} + X_{pr,in} + X_{ch,in} + X_{li,in} + X_{su,in} + X_{aa,in} \\
& + X_{fa,in} + X_{c4,in} + X_{pro,in} + X_{ac,in} + X_{h2,in})(1 - f_{Xi,Xc} \\
& - f_{Si,Xc})
\end{aligned} \tag{95}$$

$$f_{us}S_{ta} = S_{I,in} \tag{96}$$

$$\begin{aligned}
f_{up}S_{ta} = & (0,35 - f_{us})S_{ta} \\
= & X_{I,in} + (X_{c,in} + X_{pr,in} + X_{ch,in} + X_{li,in} + X_{su,in} \\
& + X_{aa,in} + X_{fa,in} + X_{c4,in} + X_{pro,in} + X_{ac,in} \\
& + X_{h2,in})(f_{Xi,Xc} + f_{Si,Xc})
\end{aligned} \tag{97}$$

No que tange à determinação das frações ( $f_i$ ), foi utilizado o mesmo valor relatado por Brito (2006) para os sólidos não biodegradáveis. Os valores são 0,15 e 0,2 para fração de sólidos não biodegradáveis particulados ( $f_{up}$ ) e solúveis ( $f_{us}$ ), respectivamente. Dessa forma, o valor de sólidos solúveis inertes ( $S_{I,in}$ ) já é definido pela Equação (96). As outras duas frações restantes,  $f_{pb}$  e  $f_{sb}$ , são determinadas após a disposição dos valores das outras variáveis.

A fim de atribuir valores individualmente a cada parâmetro, é preciso de mais informações sobre o lodo. A Tabela 22 tem como propósito indicar valores típicos de um lodo que serão utilizados para os demais cálculos. Esses valores foram tirados do trabalho de Batista e Souza (2015).

Tabela 22: Composição e quantidades típicas do lodo.

Item	Faixa	Valor típico/ Valor utilizado
Sólidos voláteis (%ST)	60-80	65
pH	5-8	6.5
Proteínas (%ST)	20-30	20
Nitrogênio (%ST)	1,5-4	2,5
AGV (mgHAc/L)	-	170 <sup>6</sup>
Ácidos orgânicos (mgHAc/L)	200-2.000	500

Fonte: Batista, Souza (2015).

Em conformidade com as porcentagens típicas de proteínas e de nitrogênio indicada na Tabela 22, é possível calcular  $X_{pr,in}$  e  $S_{IN,in}$ :

$$X_{pr,in} = 20\% S_{ta} = 0,4863 \text{ kgDQO}/m^3$$

$$S_{IN,in} = 2,5\% S_{ta} = 0,0603 \text{ kgDQO}/m^3$$

É adotada uma relação baseada em Scheuer (2019) de 1:0,74:0,4 para proteínas, carboidratos e lipídios, respectivamente. Uma vez que a concentração de proteínas ( $X_{pr,in}$ ) já foi definida, é possível calcular a concentração de carboidratos ( $X_{ch,in}$ ) e lipídios ( $X_{li,in}$ ) por meio dessa proporção entre eles. Diante disso, todos os produtos da hidrólise foram determinados.

É conhecida a quantidade típica de ácidos graxos voláteis (AGV) presentes no afluente, sendo o total de ácidos graxos dado pela soma dos seguintes parâmetros do modelo:

<sup>6</sup> Valor corrigido de Queen (2006), assumindo proporcionalidade entre concentração do afluente e concentração de AGV.



$$AGV = S_{su,in} + S_{aa,in} + S_{va,in} + S_{bu,in} + S_{pro,in} + S_{ac,in} \quad (98)$$

Admite-se que não existem produtos intermediários no afluente, dessa forma:

$$\begin{aligned} AGV &= S_{su,in} + S_{aa,in} \\ S_{va,in} &= S_{bu,in} = S_{pro,in} = S_{ac,in} = 0 \end{aligned}$$

É assumida a proporção de 6:4 de carboidratos ( $S_{su,in}$ ) e aminoácidos ( $S_{aa,in}$ ), valor semelhante ao adotado em Queen (2006), logo calcula-se a quantidade inicial desses dois compostos. A quantidade de ácidos graxos de cadeia longa ( $S_{fa,in}$ ) é calculada pela quantidade de ácidos orgânicos típicos no lodo da seguinte maneira:

$$\text{Ácidos orgânicos} = S_{fa,in} + S_{va,in} + S_{bu,in} + S_{pro,in} + S_{ac,in} \quad (99)$$

Importante salientar que as unidades na Tabela 22 estão em mgHAc/L e precisam ser convertidos em kgDQO/m<sup>3</sup> para manter a consistência dimensional. Além disso, é considerado que ainda não foi formado hidrogênio, nem metano. Portanto:

$$S_{h2,in} = S_{ch4,in} = 0$$

Com isso, como a concentração de todos os sólidos solúveis biodegradáveis foram calculadas, é possível saber a fração de sólidos biodegradáveis particulados ( $f_{pb}$ ) e solúveis ( $f_{sb}$ ). Outra hipótese adotada é a de que não existe nenhuma biomassa anaeróbia no afluente, dessa forma:

$$X_{su,in} = X_{aa,in} = X_{fa,in} = X_{c4,in} = X_{pro,in} = X_{ac,in} = 0$$

Portanto, a quantidade de composto orgânico complexo ( $X_{xc,in}$ ) é calculada por meio da Equação (95). Uma vez definido  $X_{xc,in}$ , é possível calcular a concentração de particulados inertes ( $X_{I,in}$ ) com auxílio da Equação (97). O total de carbono inorgânico ( $S_{IC,in}$ ) deve ser calculado para se atingir o pH inicial de 6,5 com auxílio das Equações (73) e (74). Para calcular os valores iniciais dos íons, foram utilizadas as seguintes equações algébricas:

$$S_{va^{-},in} = \frac{K_{a,va}S_{va,in}}{K_{a,va} + S_{H^{+},in}} \quad (100)$$

$$S_{bu^{-},in} = \frac{K_{a,bu}S_{va,in}}{K_{a,bu} + S_{H^{+},in}} \quad (101)$$

$$S_{pro^{-},in} = \frac{K_{a,bu}S_{pro,in}}{K_{a,bu} + S_{H^{+},in}} \quad (102)$$

$$S_{ac^{-},in} = \frac{K_{a,bu}S_{ac,in}}{K_{a,bu} + S_{H^{+},in}} \quad (103)$$

$$S_{HCO_3^{-},in} = \frac{K_{a,co2}S_{IC,in}}{K_{a,co2} + S_{H^{+},in}} \quad (104)$$

$$S_{NH_4^{+},in} = \frac{S_{H^{+},in}S_{IN,in}}{K_{a,nh4} + S_{H^{+},in}} \quad (105)$$

Com todos os parâmetros devidamente caracterizados, é possível aplicar o modelo dinâmico a fim de encontrar o perfil da formação de biogás ao longo do tempo. A Tabela 23 contém os valores de entrada encontrados para cada variável de acordo com a metodologia explicada nesta seção. Para os parâmetros iniciais da simulação considerou que seria igual ao da corrente de entrada, portanto, da Tabela 23, entretanto esse inóculo seria acrescentado de um valor mínimo de biomassa anaeróbia equivalente a 0,01 DQO/m<sup>3</sup>.

Tabela 23: Características do afluente.

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
$S_{su,in}$	0,1028	$kgDQO/m^3$	Concentração de monossacarídeos solúveis
$S_{aa,in}$	0,0685	$kgDQO/m^3$	Concentração de aminoácidos solúveis
$S_{fa,in}$	0,5329	$kgDQO/m^3$	Concentração de ácidos graxos solúveis
$S_{va,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de valerato total solúvel
$S_{bu,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de butirato total solúvel
$S_{pro,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de propionato total solúvel
$S_{ac,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de acetato total solúvel
$S_{h2,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de hidrogênio solúvel
$S_{ch4,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de metano solúvel
$S_{IC,in}$	0,2924	$kmolC/m^3$	Concentração de carbono inorgânico solúvel
$S_{IN,in}$	0,0603	$kmolN/m^3$	Concentração de nitrogênio inorgânico solúvel
$S_{I,in}$	0,3617	$kgDQO/m^3$	Concentração de inertes solúveis
$X_{xc,in}$	0,0742	$kgDQO/m^3$	Concentração de composto orgânico complexo particulado
$X_{ch,in}$	0,3014	$kgDQO/m^3$	Concentração de carboidratos
$X_{pr,in}$	0,6028	$kgDQO/m^3$	Concentração de proteínas
$X_{li,in}$	0,1005	$kgDQO/m^3$	Concentração de lipídios
$X_{su,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{su}$
$X_{aa,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{aa}$
$X_{fa,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{fa}$
$X_{c4,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de valerato e butirato
$X_{pro,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{pro}$
$X_{ac,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de $S_{ac}$
$X_{h2,in}$	0	$kgDQO/m^3$	Concentração de biomassa consumidora de hidrogênio
$X_{I,in}$	0,2665	$kgDQO/m^3$	Concentração de inertes particulados
$S_{cat,in}$	0,0400	$kmol/m^3$	Concentração de cátions
$S_{an,in}$	0,0036	$kmol/m^3$	Concentração de ânions

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Validação do modelo

A Tabela 20 contém o comparativo dos resultados do estado estacionário da simulação deste trabalho e do utilizado na verificação do modelo em Danielsson (2014). Sendo a resposta obtida com o valor das derivadas das Equações (3), (4) e (65), que são dependentes do tempo, iguais a zero, uma vez que o regime permanente faz com que as condições do sistema permaneçam constantes.

*Tabela 24: Resultado da simulação para o estado estacionário com os parâmetros da validação.*

Parâmetro	Resultado da referência	Resultado da simulação	Erro relativo
$S_{su}$	0,0119547850647	0,0119561038596	0,011%
$S_{aa}$	0,0053147202657	0,0053148925034	0,003%
$S_{fa}$	0,0986212138885	0,0987290218036	0,109%
$S_{va}$	0,0116249647170	0,0116266944587	0,015%
$S_{bu}$	0,0132506818888	0,0132526714061	0,015%
$S_{pro}$	0,0157836088264	0,0157882403661	0,029%
$S_{ac}$	0,1977953113077	0,1968566168887	-0,391%
$S_{h2}$	0,0000002359449	0,0000002360178	0,031%
$S_{ch4}$	0,0549591519906	0,0549589006024	-0,236%
$S_{IC}$	0,1526407718329	0,1526509121027	-0,018%
$S_{IN}$	0,1302298441112	0,1302254140177	-0,003%
$S_I$	0,3283360943788	0,3020927876208	-8,094%
$X_{xc}$	0,3086976049107	0,3087443237527	0,015%
$X_{ch}$	0,0279472398610	0,0279477079161	0,002%
$X_{pr}$	0,1025741055327	0,1025745735878	0,000%
$X_{li}$	0,0294830488463	0,0294837509289	0,002%
$X_{su}$	0,4201659524103	0,4201279456022	-0,009%
$X_{aa}$	1,1791717626995	1,1791396332404	-0,003%
$X_{fa}$	0,2430348264437	0,2428333594999	-0,083%

Tabela 24: Resultado da simulação para o estado estacionário com os parâmetros da validação. (Continuação)

Parâmetro	Resultado da referência	Resultado da simulação	Erro relativo
$X_{c4}$	0,4319209645749	0,4318656855677	-0,013%
$X_{pro}$	0,1373058288317	0,1372749719603	-0,023%
$X_{ac}$	0,7605615234530	0,7621342252380	0,207%
$X_{h2}$	0,3170227140545	0,3169324705004	-0,029%
$X_I$	25,6173875632640	25,6166699029544	-0,003%
$S_{cat}$	0,0400000000000	0,0400000000000	0,000%
$S_{an}$	0,0200000000000	0,0200000000000	0,000%
$S_{va^-}$	0,0115962470726	0,0115980022943	0,015%
$S_{bu^-}$	0,0132208262485	0,0132228378659	0,015%
$S_{pro^-}$	0,0157427831916	0,0157474469327	0,030%
$S_{ac^-}$	0,1972411554365	0,1964705362806	-0,391%
$S_{hco3^-}$	0,1427774793921	0,1427753084845	-0,002%
$S_{nh3}$	0,0040909284584	0,0041006742525	0,238%
$S_{gas,h2}$	0,0000102410356	0,0000102392747	-0,017%
$S_{gas,ch4}$	1,6256072099814	1,6212449374663	-0,268%
$S_{gas,co2}$	0,0141505346784	0,0141148825781	-0,252%

É possível perceber que o modelo apresentou erros baixos em comparação à referência, o que permite afirmar que as equações estão corretamente descritas no código. Diante disso, é possível prosseguir com as alterações para a aplicação do modelo em lodos de tratamentos de esgoto.

#### 4.2. Simulação com as condições teóricas do lodo

Foi possível observar uma elevada instabilidade no modelo com relação a divergência de valores. Dessa maneira, na tentativa de amenizar o problema, foi adotada uma mudança na função inibidora sugerida por Jeppsson e Rosén (2006), dado que a concentração de  $H^+$  influencia todas as outras variáveis e pode causar erros:

$$I_{pH,i} = \frac{(pH_{Lim,i})^{n_i}}{(S_{H^+})^{n_i} + (pH_{Lim,i})^{n_i}} \quad (106)$$

$$pH_{Lim,i} = 10^{\left(-\frac{pH_{LL,i} + pH_{UL,i}}{2}\right)} \quad (107)$$

$$n_i = \frac{3}{pH_{UL,i} - pH_{LL,i}} \quad (108)$$

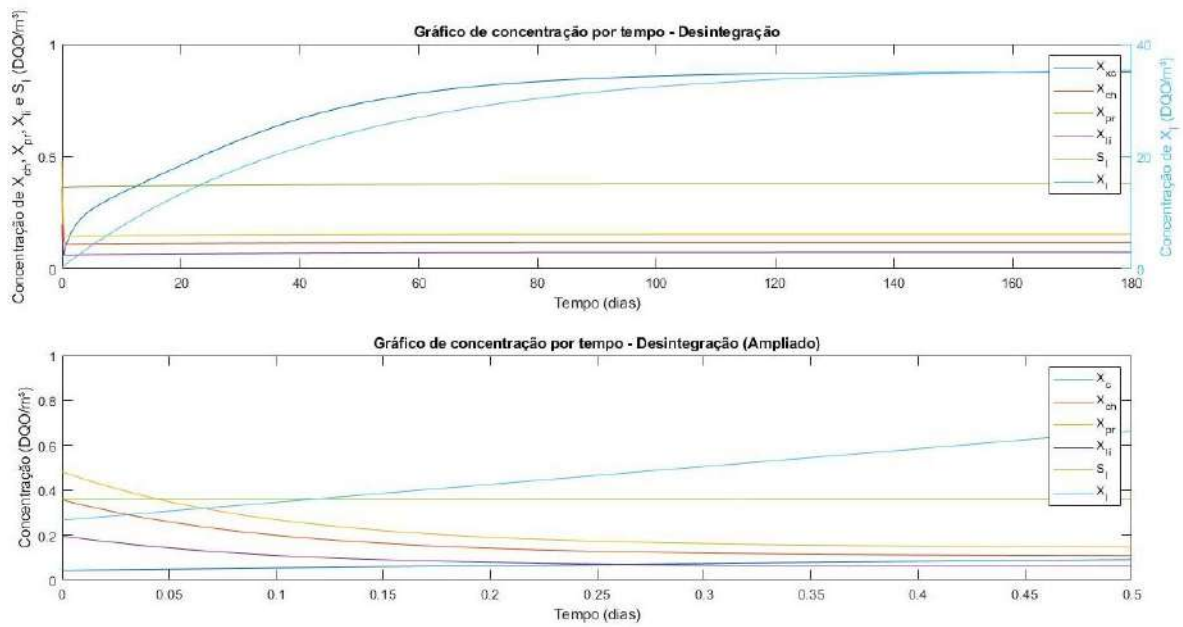
sendo  $i = aa, ac, h2$ . As Equações (106) a (108) foram aplicadas em substituição à Equação (77). Ainda assim, o modelo apresentava instabilidades e divergência. Na tentativa de levar o afluyente para condições um pouco mais favoráveis para que ocorra a formação de metano, foram feitas as seguintes mudanças:

- Divisão da carga como se fossem 2 reatores operando em paralelo (alterando o valor numérico do volume do reator). Na prática, a divisão da vazão em mais de um reator ajuda na homogeneização do meio;
- Correção do pH da corrente de entrada para 7,5 (foi avaliado um ajuste para valores de 6,5 a 7,5), simulando acrescentar uma base. Isso é realizado da seguinte forma: é determinado um pH inicial, de modo que se conheça a concentração de  $H^+$ , e, pelo balanço de cargas, é calculado o novo valor de  $S_{cat,in}$ . Não é considerado um efeito de diluição na vazão de entrada devido a vazão ser muito alta;
- Variação do método integrador.

Com essas mudanças foi possível obter soluções mais estáveis e consistentes considerando um start up da planta. Entretanto, os resultados não se mostraram totalmente insatisfatórios para a composição do biogás. Isso porque era esperado um teor de metano na fase gasosa de 60% a 85% v/v (SILVEIRA et al., 2017).

As respostas da simulação com esses parâmetros serão comentadas a seguir por etapas da digestão anaeróbia. A Figura 17 apresenta o comportamento dos parâmetros envolvidos na reação de desintegração. Os carboidratos ( $X_{ch}$ ), proteínas ( $X_{pr}$ ) e lipídeos ( $X_{li}$ ) são rapidamente consumidos, isso pois estão em elevadas concentrações – o modelo cinético para essas etapas é de primeira ordem, portanto, dependem da concentração do meio. Os inertes solúveis ( $S_I$ ) permanecem estáveis, enquanto os particulados ( $X_I$ ) vão se acumulando no reator. Isso porque o tempo de residência dos líquidos, para um reator RAFA, é significativamente menor do que o dos sólidos.

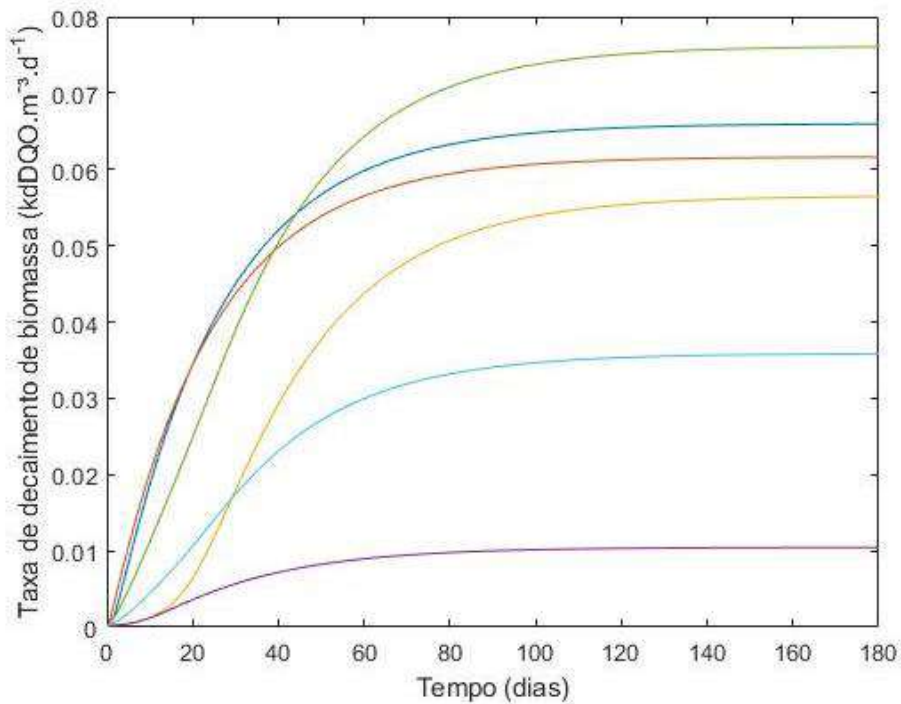
Figura 17: Comportamento dos parâmetros envolvidos na etapa de desintegração ao longo do tempo.



Fonte: Autoria Própria.

Os compostos orgânicos complexos vão crescendo devido o decaimento da biomassa. A Figura 18 mostra que a taxa do decaimento da biomassa é diferente de zero desde o momento inicial.

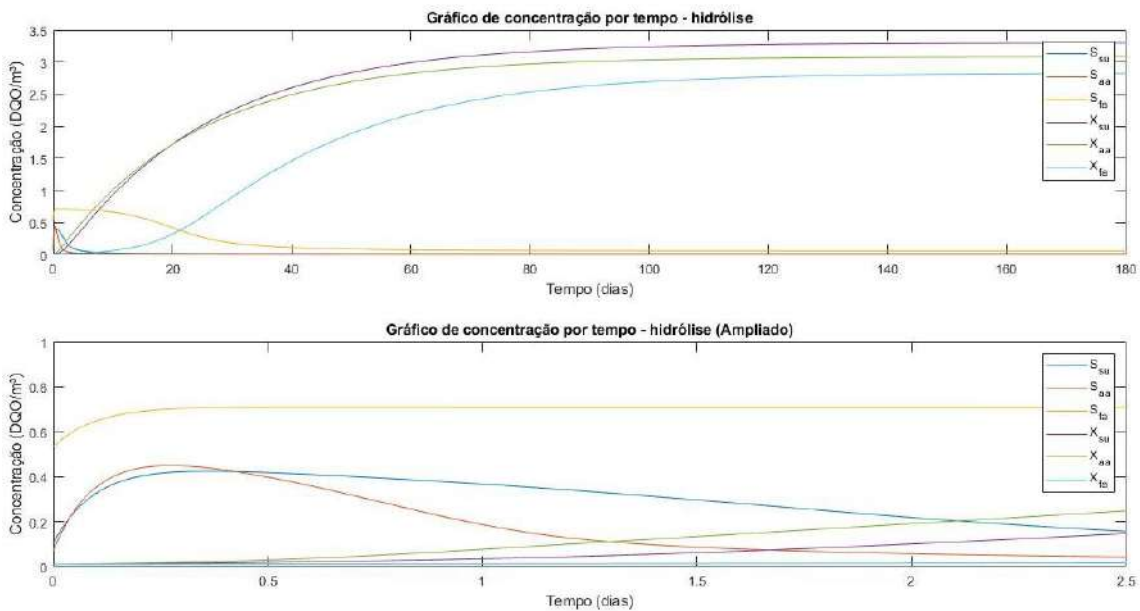
Figura 18: Taxa de decaimento de biomassa ao longo do tempo



Fonte: Autoria Própria.

Diante disso, logo nos instantes iniciais já são formados produtos da etapa de hidrólise ( $j = 2, 3$  e  $4$ ), onde os aminoácidos ( $S_{aa}$ ), os monossacarídeos ( $S_{su}$ ) e os ácidos graxos ( $S_{fa}$ ) são formados, portanto, há uma formação desses compostos em questão de poucas horas. Entretanto a biomassa consumidora desses compostos, representadas pelas linhas roxa, verde e azul presentes nos gráficos da Figura 19, é formada, tem-se o consumo desses compostos até que é alcançado o estado estacionário.

Figura 19: Comportamento da concentração de monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos e biomassa consumidora desses compostos ao longo do tempo.

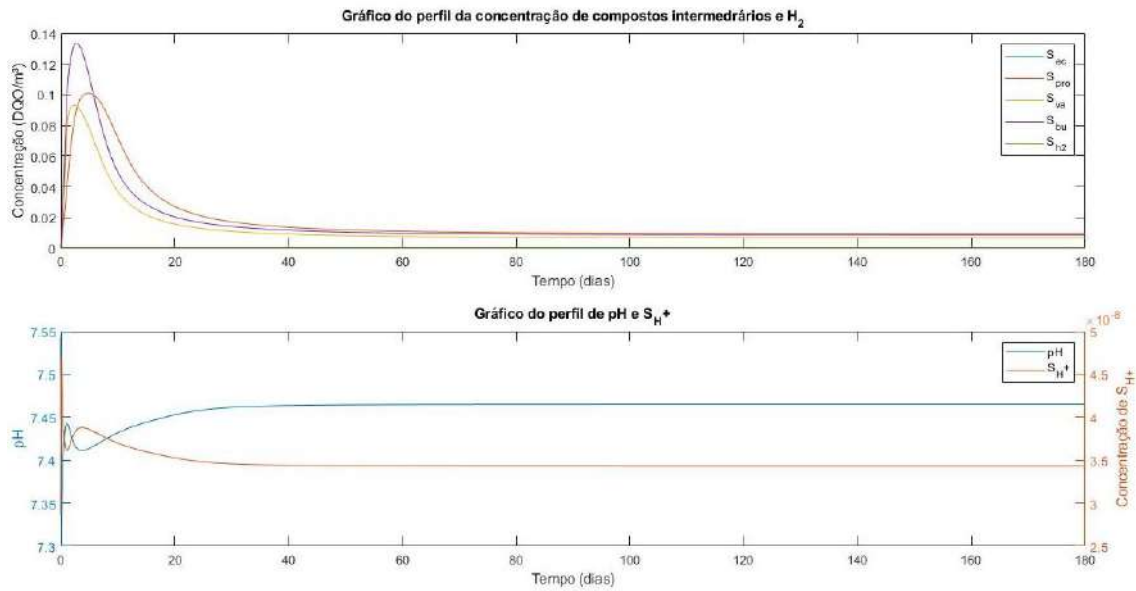


Fonte: Autoria Própria.

Ao passo que a biomassa é formada, ocorrem a acidogênese e a acetogênese, formando os compostos intermediários e hidrogênio. Esses compostos são ácidos e, portanto, é possível observar a mudança do pH e o efeito da alcalinidade no meio, de acordo com os gráficos da Figura 20, quando atinge o estado estacionário o pH não varia pois a medida que os compostos vão sendo formado são consumidos.



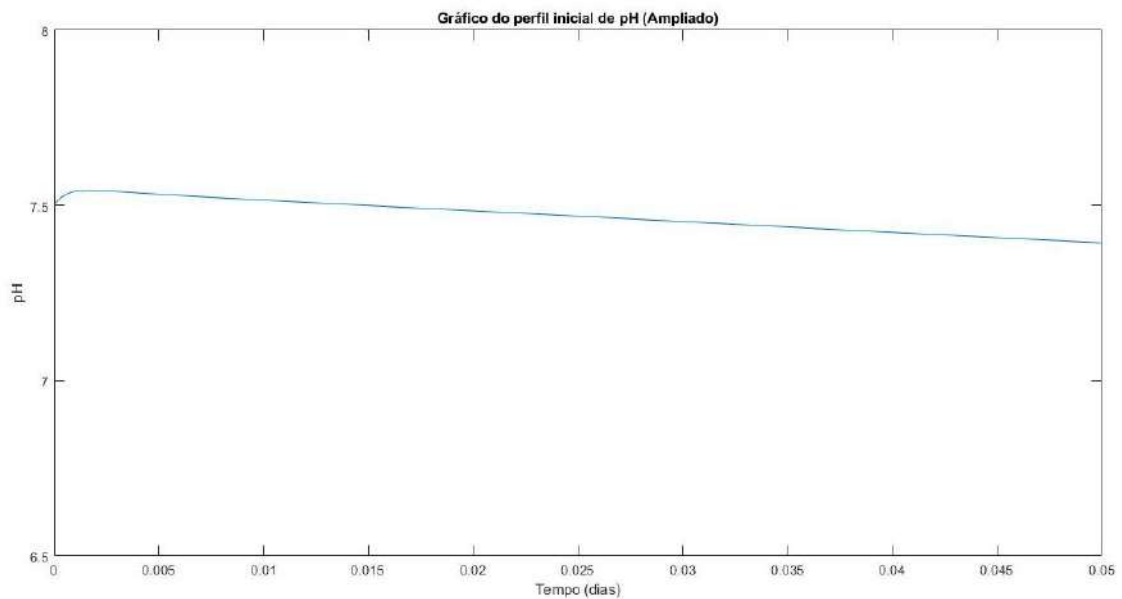
Figura 20: Comportamento dos compostos intermediários e pH ao longo do tempo.



Fonte: Autoria Própria.

O pH inicial do afluente é 6.5, mas é ajustado para 7,5, conforme a Figura 21 mostra o ajuste foi bem realizado dado o ponto inicial. A Figura 21 mostra O perfil do pH durante os instantes iniciais.

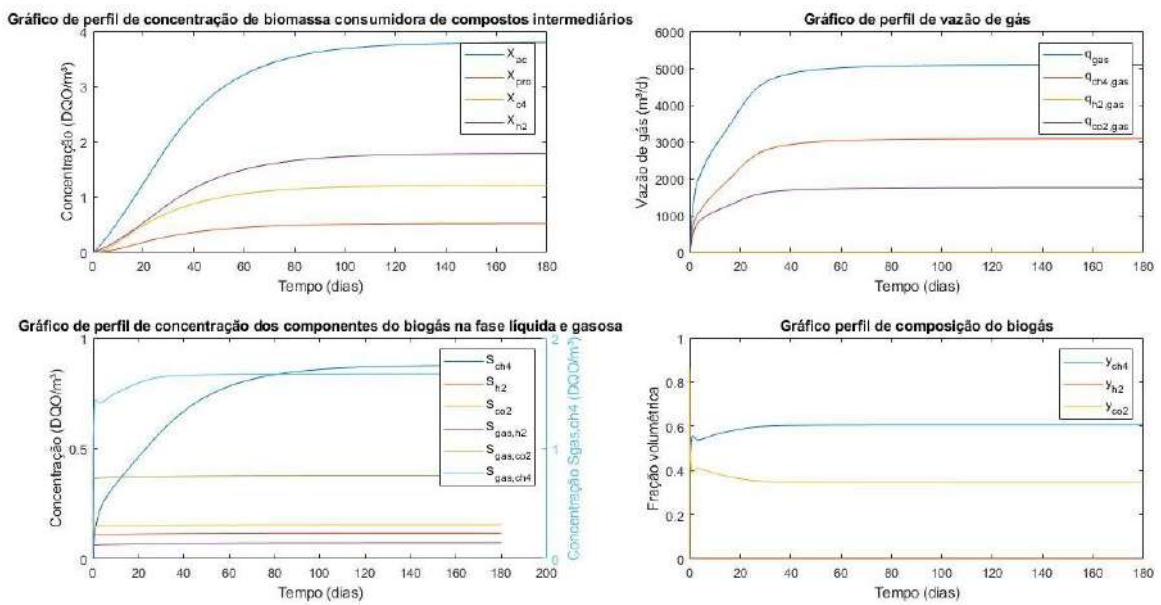
Figura 21: Gráfico do comportamento inicial de pH e de CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Carbono inorgânico.



Fonte: Autoria Própria.

No início da simulação existe apenas vapor d'água na fase gasosa, logo a pressão do gás é igual à de vapor, que por sua vez é menor que a pressão atmosférica, fazendo com que a diferença entre as duas pressões presente na equação (71) seja negativa. Essa vazão seria negativa - e, portanto, foi considerada nula - até que a soma das pressões parciais seja maior que  $p_{atm}$ . Por fim o metano é formado. O perfil de composição e a quantidade de biogás gerado são observados na Figura 22. Após cerca de 30 dias de encubação, a fração de metano atinge a marca de 60% v/v, se mantendo estável até o final do ciclo de operação.

Figura 22: Comportamento da composição e vazão do biogás ao longo do tempo.



Fonte: Autoria Própria.

## 5. Conclusões e sugestões de próximos trabalhos

No presente trabalho, foi possível implementar e adaptar o modelo ADM1 para aplicação em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) genérica. Entretanto, algumas dificuldades foram encontradas devido à falta de ajuste experimental para o sistema investigado e a elevada instabilidade do modelo.

Para se atingir uma operação estável, com resultados que melhor se aproximassem do esperado a partir da revisão da literatura, foi necessário dividir a vazão do afluente em dois reatores e simular um ajuste do pH inicial por adição de uma base. O melhor resultado encontrado para composição do biogás foi de 60,55% v/v de metano, com uma vazão teórica de 5.094 m<sup>3</sup>/d para cada reator, totalizando 10.188 m<sup>3</sup>/d.

Diante do que foi exposto, ficam como sugestões de trabalhos futuros:

- Realizar ensaios laboratoriais com o lodo de uma ETE real, com a devida obtenção dos parâmetros de entrada, iniciais e ajuste dos parâmetros cinéticos de formação de biogás;
- Utilizar um modelo adequado para prever a formação de H<sub>2</sub>S, podendo prever, portanto, gastos necessários com purificação do biogás;
- Aplicar o modelo ADM1 ajustado na predição do potencial de geração de biogás e energia elétrica a partir do lodo de uma ETE real, de modo a permitir a realização de um estudo de viabilidade econômica.

## 6. Bibliografia

ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Sludge Treatment and Disposal**. New York: IWA Publishing, 2007. v. 6

BATISTA, L. F. B.; SOUZA, M. A. A. DE. **Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no distrito federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final**. Brasília: Universidade de Brasília, 23 mar. 2015.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA Anaerobic Digestion Model N° 1 (ADM1). Em: **Water Science and Technology**. Austrália: IWA Publishing, 2002. v. 45p. 65–73.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; FLORES-ALSINA, X.; RODRÍGUES, J. Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 595–613, 1 dez. 2015.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**. 8. ed. Michigan: Wiley, 2012.

BRITTO, S. S. **Produção de biogás a partir da vinhaça**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2021.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Thermodynamics: An Engineering Approach**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

CIBiogás. **Panorama do Biogás no Brasil 2021**. CIBiogás (Brasil). Foz do Iguaçu, CIBiogás, 2022.

COUTO, P. T. **Estudo da utilização do ADM1 como plataforma de modelagem para reatores em batelada empregados no processamento anaeróbico da vinhaça de cana-de-açúcar**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2021.

CRISPIM, M. W.; BERNARDI, E. C. S. **Avaliação do aproveitamento de biogás gerado em estação de tratamento de esgoto**. Santa Catarina: Universidade do Sul de Santa Catarina, 2021.

DANIELSSON, O. **Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas**. Guthenburg: Chalmers University of Technology, 26 maio 2014.

EDWIGES, T.; MULLER, R.; MARINEZ, D. G. **Fundamentos da digestão anaeróbia de substratos agroindustriais**. Paraná: Biogas Brasil, 2020.

EPE, 2022. Balanço Energético Nacional (ano-base 2021). Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>

FREDDO, A.; MARQUES, F. S.; FINCO, K. C. N.; CAMORA, L. C. S. C.; SILVA, N. N. R.; CUBAS, Y. C. A.; SANTANA, N. A. **Panorama do biogás no Brasil em 2021**. Foz do Iguaçu: Cibogas Energias Renováveis, 2020.

GasBrasiliiano começa a operar 1º gasoduto isolado de distribuição de biometano. EPBR, 2 fev. 2023. Disponível em: <https://epbr.com.br/gasbrasiliiano-comeca-a-operar-1o-gasoduto-isolado-de-distribuicao-de-biometano/>.

JACOB, S. M. **Aplicação do modelo ADM1 na biodigestão da vinhaça para a produção de Hidrogênio utilizando a plataforma ESMO**. Poço de Caldas : Universidade Federal de Alfenas, 2015.

JEPPSSON, U.; ROSÉN, C. **Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework**. Lund: Lund University, 28 nov. 2006.

KABEYI, M. J. B.; OLANREWAJU, O. A. Biogas Production and Applications in the Sustainable Energy Transition. **Journal of Energy**, v. 2022, p. 1–43, 9 jul. 2022.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; CESTONARO, A. DO A. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. 2. ed. Concórdia: Sbera; Embrapa Suínos e Aves, 2019.

LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 6. ed. New York: Mc Graw Hill, 2009. v. 1

LIMA, A. C. G.; PASSAMANI, F. C. **Avaliação do potencial energético do biogás produzido no reator UASB da ETE-UFES**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 29 jun. 2012.

MARTINS, ANM. C. **Análise da produção de metano por digestão anaeróbia de macrófita do gênero Typha domingensis por meio de pré-tratamentos alcalino e ácido.** Medianeira: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

MELO, L. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos.** Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2011.

MILANEZ, A. Y.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. S.; LEMOS, M. L. F. Biogás de resíduos agroindustriais: panoramas e perspectivas. Em: **Biogás | BNDES Setorial.** 2018. v. 47p. 221–276.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger.** 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

NGUYEN, H. H. **Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus.** Southampton: University of Southampton, 2014.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUZA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. **Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão.** Tocantins: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

POBLETE, I. B. S. **Simulação e Análise de Produção e Condicionamento de Biogás.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

QUEEN, A. S. **Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

SANTOS, R. C. M. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça: abordagem do modelo ADM1 em usinas sucroalcooleiras do centro-oeste.** Brasília: Universidade de Brasília, 2020.

SCHEUER, A. **Geração de energia elétrica a partir de biogás produzido em estações de tratamento de esgoto.** Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial.** Editora Edgard Blucher, 2001. v. 2

SILVA, C. E. PEREIRA MENDES. **Modelagem matemática e simulação da remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbio-anóxico: uma aplicação do ADM1**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2016.

SILVEIRA, B.; CHERNICHARO, C.; PLATZER, C.; SILVA, G.; POSSETTI, G. R. C.; HOFFMANN, H.; MOREIRA, H. C.; ADAMATTI, H. B.; MIKI, M.; SILVA, M.; TAKAHASHI, R.; MIKI, O.; ROSENFELT, S.; ARAÚJO, V. S. F.; VALENTE, V. B.; VILLANI, W. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto**. 2. ed. Brasília: PROBIOGÁS, 2017.

SILVEIRA FILHO, A. S. L.; MENSAH, J. H. R.; BATTISTON, K. M.; BARROS, M. S.; SANTOS, I. F. S. Dimensionamento de um reator UASB para tratamento de efluentes domésticos e recuperação do biogás para produção energética: um estudo de caso em Pouso Alegre (MG). **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, p. 77–94, 2018.

SIMÃO, M. S. **Utilização do modelo de digestão anaeróbia N° 1 e do algoritmo genético de classificação por não dominância II na otimização da co-digestão anaeróbia**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2021.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Painel de Saneamento - Painel de Indicadores 2021**. Disponível em: [http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua\\_esgoto/mapa-agua](http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua_esgoto/mapa-agua), Acesso em: 11 julho 2023.

SOARES, C. M. T.; FEIDEN, A.; TAVARES, S. G. **Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás**. Nativa, 2017.

SOUZA, S. N. M.; PEREIRA, WILLIAM CALDART; PAVAN, A. APARECIDO. **Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura**. Cascavel: Faculdade Assiz Gurgacz, 2004.

## **ANEXO A**

Matriz de taxas bioquímicas



Tabela A.1: Matriz de coeficientes ( $v_{ij}$ ) e equações da taxa cinética ( $\rho_j$ ) para componentes solúveis ( $i = 1 - 12, j = 1 - 19$ ) (Matriz de Peterson).

Componente (i) →		$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{IC}$	$S_{IN}$	$S_I$	Taxa do processo
	$C_i \rightarrow$	$C_{su}$	$C_{aa}$	$C_{fa}$	$C_{va}$	$C_{bu}$	$C_{pro}$	$C_{ac}$	-	$C_{ch4}$	$C_{IC}$	-	$C_{SI}$	
$j$	Processo (j) ↓ $i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Desintegração	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i1}$	$N_{xc} - f_{s1xc} N_I$ $- f_{s1xc} N_I - f_{prxc} N_{aa}$	$f_{s1xc}$	$\rho_1$
2	Hidrólise de carboidratos	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i2}$	0	0	$\rho_2$
3	Hidrólise de proteínas	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i3}$	0	0	$\rho_3$
4	Hidrólise de lipídios	$1-f_{lai}$	0	$f_{lai}$	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i4}$	0	0	$\rho_4$
5	Consumo de açúcares	-1	0	0	0	$(1-Y_{su})Y_{busu}$	$(1-Y_{su})Y_{prosu}$	$(1-Y_{su})f_{acsu}$	$(1-Y_{su})f_{h2su}$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i5}$	$-Y_{su}N_{bac}$	0	$\rho_5$
6	Consumo de aminoácidos	0	-1	0	$(1-Y_{aa})Y_{vaaa}$	$(1-Y_{aa})Y_{buaa}$	$(1-Y_{aa})Y_{proaa}$	$(1-Y_{aa})f_{acaa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2aa}$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i6}$	$N_{bac} - Y_{aa}N_{bac}$	0	$\rho_6$
7	Consumo de AGCL	0	0	-1	0	0	0	$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i7}$	$-Y_{fa}N_{bac}$	0	$\rho_7$
8	Consumo de valerato	0	0	0	-1	0	$(1-Y_{c4})0.54$	$(1-Y_{c4})0.31$	$(1-Y_{c4})0.15$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i8}$	$-Y_{c4}N_{bac}$	0	$\rho_8$
9	Consumo de butirato	0	0	0	0	-1	0	$(1-Y_{c4})0.8$	$(1-Y_{c4})0.2$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i9}$	$-Y_{c4}N_{bac}$	0	$\rho_9$
10	Consumo de propionato	0	0	0	0	0	-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i10}$	$-Y_{pro}N_{bac}$	0	$\rho_{10}$
11	Consumo de acetato	0	0	0	0	0	0	-1	0	$1-Y_{ac}$	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i11}$	$-Y_{ac}N_{bac}$	0	$\rho_{11}$
12	Consumo de $H_2$	0	0	0	0	0	0	0	-1	$1-Y_{h2}$	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i12}$	$-Y_{h2}N_{bac}$	0	$\rho_{12}$
13	Decaimento de $X_{su}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i13}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{13}$
14	Decaimento de $X_{aa}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i14}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{14}$
15	Decaimento de $X_{fa}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i15}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{15}$
16	Decaimento de $X_{c4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i16}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{16}$
17	Decaimento de $X_{pro}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i17}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{17}$
18	Decaimento de $X_{ac}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i18}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{18}$
19	Decaimento de $X_{h2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sum_{j=1-9,11-24} C_i v_{i19}$	$N_{bac} - N_{xc}$	0	$\rho_{19}$

Tabela A.2: Matriz de coeficientes ( $v_{ij}$ ) e equações da taxa cinética ( $\rho_j$ ) para componentes particulados ( $i = 13 - 24, j = 1 - 19$ ) (Matriz de Peterson).

Componente (i) →		$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{li}$	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_I$	Taxa do processo
$C_i$ →		$C_{xc}$	$C_{ch}$	$C_{pr}$	$C_{li}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{bac}$	$C_{xl}$	
$N_i$ →		$N_{xc}$	-	$N_{pr}$	-	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_{bac}$	$N_I$	
j	Processo (j) ↓	$i$ →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
1	Desintegração	-1	$f_{chxc}$	$f_{prxc}$	$f_{lixc}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_1 = k_{dis}X_c$
2	Hidrólise de carboidratos	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_2 = k_{hyd,ch}X_{ch}$
3	Hidrólise de proteínas	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_3 = k_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Hidrólise de lipídios	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_4 = k_{hyd,li}X_{li}$
5	Consumo de açúcares	0	0	0	0	$Y_{su}$	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_5 = k_{m,su} \left( \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \right) X_{su} I_5$
6	Consumo de aminoácidos	0	0	0	0	0	$Y_{aa}$	0	0	0	0	0	0	$\rho_6 = k_{m,aa} \left( \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \right) X_{aa} I_6$
7	Consumo de AGCL	0	0	0	0	0	0	$Y_{fa}$	0	0	0	0	0	$\rho_7 = k_{m,fa} \left( \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \right) X_{fa} I_7$
8	Consumo de valerato	0	0	0	0	0	0	0	$Y_{c4}$	0	0	0	0	$\rho_8 = k_{m,c4} \left( \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \right) X_{c4} \left( \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}} \right) I_8$
9	Consumo de butirato	0	0	0	0	0	0	0	$Y_{c4}$	0	0	0	0	$\rho_9 = k_{m,c4} \left( \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \right) X_{c4} \left( \frac{S_{bu}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}} \right) I_9$
10	Consumo de propionato	0	0	0	0	0	0	0	0	$Y_{pro}$	0	0	0	$\rho_{10} = k_{m,pro} \left( \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \right) X_{pro} I_{10}$
11	Consumo de acetato	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$Y_{ac}$	0	0	$\rho_{11} = k_{m,ac} \left( \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \right) X_{ac} I_{11}$
12	Consumo de $H_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$Y_{h2}$	0	$\rho_{12} = k_{m,h2} \left( \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} \right) X_{h2} I_{12}$
13	Decaimento de $X_{su}$	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_{13} = k_{dec,xsu}X_{su}$
14	Decaimento de $X_{aa}$	1	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	$\rho_{14} = k_{dec,xsu}X_{aa}$
15	Decaimento de $X_{fa}$	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	$\rho_{15} = k_{dec,xsu}X_{fa}$
16	Decaimento de $X_{c4}$	1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	$\rho_{16} = k_{dec,xsu}X_{c4}$
17	Decaimento de $X_{pro}$	1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	$\rho_{17} = k_{dec,xsu}X_{pro}$
18	Decaimento de $X_{ac}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	$\rho_{18} = k_{dec,xsu}X_{ac}$
19	Decaimento de $X_{h2}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	$\rho_{19} = k_{dec,xsu}X_{h2}$

Fonte: Batstone et al. (2002).

Tabela A.3: Matriz de coeficientes ( $v_{ij}$ ) e equações da taxa cinética ( $\rho_{Aj}$ ) para as equações diferenciais (DE) das reações ácido-base do modelo ADM1.

Componente (i) →		$S_{hva}$	$S_{va^-}$	$S_{hbu}$	$S_{bu^-}$	$S_{hpro}$	$S_{pro^-}$	$S_{hac}$	$S_{ac}$	$S_{CO_2}$	$S_{HCO_3^-}$	$S_{NH_4^+}$	$S_{NH_3}$	Taxa do processo
j	Processo (j) ↓ i →	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	10a	10b	11a	11b	
A4	Ácido-base do valarato	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_{A,4} = k_{AB,va}(S_{va^-}S_{H^+} - K_{a,va}S_{hva})$
A5	Ácido base do butirato	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\rho_{A,5} = k_{AB,bu}(S_{bu^-}S_{H^+} - K_{a,va}S_{hva})$
A6	Ácido base do propionato	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	$\rho_{A,6} = k_{AB,pro}(S_{pro^-}S_{H^+} - K_{a,va}S_{hva})$
A7	Ácido base do Acetato	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	$\rho_{A,7} = k_{AB,ac}(S_{ac^-}S_{H^+} - K_{a,va}S_{hva})$
A10	Ácido base do carbono inorgânico	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	$\rho_{A,10} = k_{AB,CO_2}(S_{HCO_3^-}S_{H^+} - K_{a,va}S_{CO_2})$
A11	Ácido base do nitrogênio inorgânico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	$\rho_{A,11} = k_{AB,IN}(S_{NH_3}S_{H^+} - K_{a,IN}S_{NH_4^+})$
		Ácido valérico (kgDQO/m³)	Valerato (kgDQO/m³)	Ácido butírico (kgDQO/m³)	Butarato (kgDQO/m³)	Ácido propiônico (kgDQO/m³)	Propionato (kgDQO/m³)	Ácido acético (kgDQO/m³)	Acetato (kgDQO/m³)	Dióxido de carbono (kmolC/m³)	Bicarbonato (kmolC/m³)	Amônio (kmolN/m³)	Amônia (kmolN/m³)	

Fonte: Batstone et al. (2002).

Tabela A.4: Matriz de coeficientes ( $v_{ij}$ ) e equações da taxa cinética ( $\rho_{Tj}$ ) para as equações diferenciais (DE) das relações físico-químicas do modelo ADM1.

Componente (i) →		$S_{H_2}$	$S_{CH_4}$	$S_{CO_2}$	Taxa do processo
j	Processo (j) ↓ i →	33	34	35	
T8	Transferência de $H_2$	-1	0	0	$\rho_{T,8} = k_L a (S_{liq,h_2} - 16K_H p_{gás,i})$
T9	Transferência de $CH_4$	0	-1	0	$\rho_{T,9} = k_L a (S_{liq,ch_4} - 64K_H p_{gás,i})$
T10	Transferência de $CO_2$	0	0	-1	$\rho_{T,10} = k_L a (S_{liq,co_2} - K_H p_{gás,i})$
		Hidrogênio (kgDQO/m³)	metano (kgDQO/m³)	Dióxido de carbono (kgDQO/m³)	

Fonte: Batstone et al. (2002).

## **ANEXO B**

Código utilizado

O código utilizado nesse trabalho como base foi o de Danielsson (2014), sendo as alterações feitas mencionadas ao longo do tópico 4.2.3. Dessa maneira, o código abaixo reflete nos resultados detalhados encontrados para a adaptação feita para lodo de ETE.

#### a. Resolvendo o modelo

```

clc
close all
clear all

tempo = linspace(0,180,10^6);

q_afuente = 11935/2;
i = 7.5; %pH_entrada
j = 40; %tres

l = IndataADM1_v5(q_afuente,i,j);

y0 =[1.S_su_in;... % S_su
1.S_aa_in;... % S_aa
1.S_fa_in;... % S_fa
1.S_va_in;... % S_va
1.S_bu_in;... % S_bur
1.S_pro_in;... % S_pro
1.S_ac_in;... % S_ac
1.S_h2_in;...%S_h2
1.S_ch4_in;...%S_ch4
1.S_IC_in;... %S_IC
1.S_IN_in;... %S_IN
1.S_I_in;... %S_I
1.X_xc_in;... %X_c
1.X_ch_in;... %X_ch
1.X_pr_in;... %X_pr
1.X_li_in; ... %X_li
0.01;... %X_su
0.01;... %X_aa
0.01;... %X_fa
0.01;... %X_c4
0.01;... %X_pro
0.01;... %X_ac
0.01;... %X_h2
1.X_I_in;... %X_I
1.S_cat_in;... %S_cat
1.S_an_in;... %S_an
(1.K_a_va*1.S_va_in/(1.K_a_va+1.S_h_in));... %S_vam
(1.K_a_bu*1.S_va_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));... %S_bum
(1.K_a_bu*1.S_pro_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));... %S_prom
(1.K_a_bu*1.S_ac_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));... %S_acm
(1.K_a_co2*1.S_IC_in/(1.K_a_co2+1.S_h_in));... %S_hco3m
1.S_IN_in - (1.S_h_in*1.S_IN_in/(1.K_a_IN+1.S_h_in));... %S_nh3
0;... %h2
0;... %ch4
0];... %co2

```

```

%RESOLUÇÃO DO ADM1( EQUAÇÕES DIFERENCIAIS)-----
tic
options = odeset('RelTol', 1e-10, 'AbsTol', 1e-10);
[T,solution] = ode15s(@(t,y) ADM1_fun_v2_ODE(t,y,l), tempo ,y0,
options);
toc
%-----

r.S_su = solution(:,1);
r.S_aa = solution(:,2);
r.S_fa = solution(:,3);
r.S_va = solution(:,4);
r.S_bu = solution(:,5);
r.S_pro = solution(:,6);
r.S_ac = solution(:,7);
r.S_h2 = solution(:,8);
r.S_ch4 = solution(:,9);
r.S_IC = solution(:,10);
r.S_IN = solution(:,11);
r.S_I = solution(:,12);
r.X_c = solution(:,13);
r.X_ch = solution(:,14);
r.X_pr = solution(:,15);
r.X_li = solution(:,16);
r.X_su = solution(:,17);
r.X_aa = solution(:,18);
r.X_fa = solution(:,19);
r.X_c4 = solution(:,20);
r.X_pro = solution(:,21);
r.X_ac = solution(:,22);
r.X_h2 = solution(:,23);
r.X_I = solution(:,24);
r.S_cat = solution(:,25);
r.S_an = solution(:,26);
r.S_vam = solution(:,27);
r.S_bum = solution(:,28);
r.S_prom = solution(:,29);
r.S_acm = solution(:,30);
r.S_hco3m = solution(:,31);
r.S_nh3 = solution(:,32);
r.S_gas_h2 = solution(:,33);
r.S_gas_ch4 = solution(:,34);
r.S_gas_co2 = solution(:,35);
r.T = T;
%pressão do gás
r.P_gas_h2 = r.S_gas_h2*1.R*1.T_op/16;
r.P_gas_ch4 = r.S_gas_ch4*1.R*1.T_op/64;
r.P_gas_co2 = r.S_gas_co2*1.R*1.T_op;
%vazão de gas
r.P_gas = r.P_gas_h2+r.P_gas_ch4+r.P_gas_co2+1.p_gas_h2o; %Pressão do gas
r.q_gas = 1.k_p*(r.P_gas-1.P_atm) .*r.P_gas/(1.P_atm); %Vazão do gas

for i = 1:1:size(r.q_gas)
    if r.q_gas(i)<0
        r.q_gas(i)=0;
    end
end

%Vazão de cada componente

```

```

r.q_gas_h2 = r.P_gas_h2./r.P_gas.*r.q_gas;
r.q_gas_ch4 = r.P_gas_ch4./r.P_gas.*r.q_gas;
r.q_gas_co2 = r.P_gas_co2./r.P_gas.*r.q_gas;
r.q_gas_h2o = l.p_gas_h2o./r.P_gas.*r.q_gas;

r.S_nh4 = r.S_IN-r.S_nh3;
r.S_co2 = r.S_IC-r.S_hco3m;
r.Theta = r.S_cat + r.S_nh4 - r.S_hco3m - (r.S_acm/64) - (r.S_prom/112) -
(r.S_bum/160)...
- (r.S_vam/208) - r.S_an;
r.Sh = -r.Theta/2 + sqrt(r.Theta.^2 + 4*l.K_w)/2;
r.pH = -log10(r.Sh);

r.y_ch4 = r.P_gas_ch4./r.P_gas;
r.y_h2 = r.P_gas_h2./r.P_gas;
r.y_co2 = r.P_gas_co2./r.P_gas;

r.rho_13 = l.k_dec_X_su * r.X_su;
r.rho_14 = l.k_dec_X_aa * r.X_aa;
r.rho_15 = l.k_dec_X_fa * r.X_fa;
r.rho_16 = l.k_dec_X_c4 * r.X_c4;
r.rho_17 = l.k_dec_X_pro * r.X_pro;
r.rho_18 = l.k_dec_X_ac * r.X_ac;
r.rho_19 = l.k_dec_X_h2 * r.X_h2;

%GRÁFICOS-----
figure(1)
%Etapa de desintegração
r.eixo1 = [r.X_c r.X_ch r.X_pr r.X_li r.S_I];
subplot(2,1,1);
grafa = plotyy(T,r.eixo1,T,r.X_I);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel(grafa(1), 'Concentração de X_c, X_ch, X_pr, X_li e S_I (DQO/m³)')
ylabel(grafa(2), 'Concentração de X_I (DQO/m³)')
legend('X_c', 'X_ch', 'X_pr', 'X_li', 'S_I', 'X_I')
title('Gráfico de concentração por tempo - Desintegração')

subplot(2,1,2);
plot(T,r.X_c,T,r.X_ch,T,r.X_pr,T,r.X_li,T,r.S_I,T,r.X_I);
axis([0,0.5,0,1]);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Concentração (DQO/m³)')
legend('X_c', 'X_ch', 'X_pr', 'X_li', 'S_I', 'X_I')
title('Gráfico de concentração por tempo - Desintegração (Ampliado)')

figure(2)
plot(T,r.rho_13,T,r.rho_14,T,r.rho_15,T,r.rho_17,T,r.rho_18,T,r.rho_19)
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Taxa de decaimento de biomassa (kdQO.m^-3.d^-1)')

figure(3)
%Concentrações envolvidas na etapa de hidrólise
subplot(2,1,1);
plot(T,r.S_su,T,r.S_aa,T,r.S_fa,T,r.X_su,T,r.X_aa,T,r.X_fa);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Concentração (DQO/m³)')
legend('S_su', 'S_aa', 'S_fa', 'X_su', 'X_aa', 'X_fa')
title('Gráfico de concentração por tempo - hidrólise')

```

```

subplot(2,1,2);
plot(T,r.S_su,T,r.S_aa,T,r.S_fa,T,r.X_su,T,r.X_aa,T,r.X_fa);
axis([0,2.5,0,1]);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Concentração (DQO/m³)')
legend('S_s_u','S_a_a','S_f_a','X_s_u','X_a_a','X_f_a')
title('Gráfico de concentração por tempo - hidrólise (Ampliado)')

figure(4)
%Concentrações envolvidas na etapa de acidogênese e acetogênese
subplot(2,1,1);
plot(T,r.S_ac,T,r.S_pro,T,r.S_va,T,r.S_bu,T,r.S_h2);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Concentração (DQO/m³)')
legend('S_a_c','S_p_r_o','S_v_a','S_b_u','S_h_2')
title('Gráfico do perfil da concentração de compostos intermediários e H_2')

subplot(2,1,2);
grafb = plotyy(T,r.pH,T,r.Sh);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel(grafb(1),'pH')
ylabel(grafb(2),'Concentração de S_H+') %Eixo secundário
legend('pH','S_H+')
title('Gráfico do perfil de pH e S_H+')

figure(5)
% subplot(3,1,1)
plot(T,r.pH);
axis([0,0.05,6.5,8])
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('pH')
title('Gráfico do perfil inicial de pH (Ampliado)')

figure(6)
subplot(2,2,1)
plot(T,r.X_ac,T,r.X_pro,T,r.X_c4,T,r.X_h2);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Concentração (DQO/m³)')
legend('X_a_c','X_p_r_o','X_c_4','X_h_2')
title('Gráfico de perfil de concentração de biomassa consumidora de compostos intermediários')

subplot(2,2,2)
plot(T,r.q_gas,T,r.q_gas_ch4,T,r.q_gas_h2,T,r.q_gas_co2);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Vazão de gás (m³/d)')
legend('q_g_a_s','q_c_h_4,_g_a_s','q_h_2,_g_a_s','q_c_o_2,_g_a_s')
title('Gráfico de perfil de vazão de gás')

subplot(2,2,3)
r.eixo2 = [r.S_ch4 r.S_h2 r.S_co2 r.S_gas_h2 r.S_gas_co2];
grafc = plotyy(T,r.eixo1,T,r.S_gas_ch4);
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel(grafc(1),'Concentração (DQO/m³)')
ylabel(grafc(2),'Concentração Sgas,ch4 (DQO/m³)')
legend('S_c_h_4','S_h_2','S_c_o_2','S_g_a_s,_h_2','S_g_a_s,_c_o_2','S_g_a_s,_c_h_4')
title('Gráfico de perfil de concentração dos componentes do biogás na fase líquida e gasosa')

```



```

subplot(2,2,4)
plot(T,r.y_ch4,T,r.y_h2,T,r.y_co2)
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Fração volumétrica')
legend('y_c_h_4','y_h_2','y_c_o_2')
title('Gráfico perfil de composição do biogás')

```

## b. Parâmetros de entrada

```
function [l]=IndataADM1_v5(q_afluente,pH_entrada,tres)
```

```

=====
%Parametros estequiometricos
=====
l.f_sI_xc = 0.1; % -
l.f_xI_xc = 0.2; % -
l.f_ch_xc = 0.2; % -
l.f_pr_xc = 0.2; % -
l.f_li_xc = 0.3; % -
l.N_xc = 0.0376/14; %kmole N (kg COD)^-1
l.N_aa = 0.06/14; %kmole N (kg COD)^-1
l.N_fa = 0.007; %kmole N (kg COD)^-1
l.C_xc = 0.02786; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_sI = 0.03; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_ch = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_pr = 0.03; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_li = 0.022; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_xI = 0.03; %kmole C (kg COD)^-1
%.....
l.C_su = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
%.....
l.C_aa = 0.03; %kmole C (kg COD)^-1
%.....
l.f_fa_li = 0.95; % -
l.C_fa = 0.0217; %kmole C (kg COD)^-1
%.....
l.f_h2_su = 0.19; % -
l.f_bu_su = 0.13; % -
l.f_pro_su = 0.27; % -
l.f_ac_su = 0.41; % -
l.N_bac = 0.08/14; %kmole N (kg COD)^-1
l.C_bu = 0.025; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_pro = 0.0268; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_ac = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
l.C_bac = 0.0313; %kmole C (kg COD)^-1
l.Y_su = 0.1; % -
%.....
l.f_h2_aa = 0.06; % -
l.f_va_aa = 0.23; % -
l.f_bu_aa = 0.26; % -
l.f_pro_aa = 0.05; % -
l.f_ac_aa = 0.40; % -
l.C_va = 0.024; %kmole C (kg COD)^-1
l.Y_aa = 0.08; % -
%.....
l.Y_fa = 0.06; % -
%.....
l.Y_c4 = 0.06; % -

```

```

%.....
l.Y_pro = 0.04; % -
%.....
l.C_ch4 = 0.0156; %kmole C (kg COD)^-1
l.Y_ac = 0.05; % -
%.....
l.Y_h2 = 0.06; % -
=====
%Parametros fisico-químicos
=====
l.R = 0.083145; %bar M^-1 K^-1
l.T_base = 298.15; %K
l.T_op = 308.15; %K
%.....
l.K_w = 1e-14*exp(55900/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M
l.K_a_va = 10^-4.86; %M
l.K_a_bu = 10^-4.82; %M
l.K_a_pro = 10^-4.88; %M
l.K_a_ac = 10^-4.76; %M
l.K_a_co2 = 10^-6.35*exp(7646/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M
l.K_a_IN = 10^-9.25*exp(51965/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M
%.....
l.k_A_B_va = 1e10; %M^-1 d^-1
l.k_A_B_bu = 1e10; %M^-1 d^-1
l.k_A_B_pro = 1e10; %M^-1 d^-1
l.k_A_B_ac = 1e10; %M^-1 d^-1
l.k_A_B_co2 = 1e10; %M^-1 d^-1
l.k_A_B_IN = 1e10; %M^-1 d^-1
%.....
l.P_atm = 1.013; %bar
l.p_gas_h2o = 0.0313*exp(5290*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %bar
l.k_p = 5e4; %m^3 d^-1 bar^-1
%.....
l.k_L_a = 200; %d^-1
%.....
l.K_H_co2 = 0.035*exp(-19410/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M_liq
bar^-1
l.K_H_ch4 = 0.0014*exp(-14240/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M_liq
bar^-1
l.K_H_h2 = 7.8e-4*exp(-4180/(l.R*100)*(1/l.T_base - 1/l.T_op)); %M_liq
bar^-1
=====
%Parametros biológicos
=====
l.k_dis = 0.5; %d^-1
l.k_hyd_ch = 10; %d^-1
l.k_hyd_pr = 10; %d^-1
l.k_hyd_li = 10; %10; %d^-1
%.....
l.K_S_IN = 1e-4; %M
%.....
l.k_m_su = 30; %d^-1
l.K_S_su = 0.5; %kg COD m^-3
l.pH_UL_aa = 5.5; % -
l.pH_LL_aa = 4; % -
%.....
l.k_m_aa = 50; %d^-1
l.K_S_aa = 0.3; %kg COD m^-3
%.....
l.k_m_fa = 6; %d^-1
l.K_S_fa = 0.4; %kg COD m^-3

```

```

1.K_I_h2_fa = 5e-6; %kg COD m^-3
%.....
1.k_m_c4 = 20; %d^-1
1.K_S_c4 = 0.2; %kg COD m^-3
1.K_I_h2_c4 = 1e-5; %kg COD m^-3
%.....
1.k_m_pro = 13; %d^-1
1.K_S_pro = 0.1; %kg COD m^-3
1.K_I_h2_pro = 3.5e-6; %kg COD m^-3
%.....
1.k_m_ac = 8; %d^-1
1.K_S_ac = 0.15; %kg COD m^-3
1.K_I_nh3 = 0.0018; %M
1.pH_UL_ac = 7; % -
1.pH_LL_ac = 6; % -
%.....
1.k_m_h2 = 35; %d^-1
1.K_S_h2 = 7e-6; %kg COD m^-3
1.pH_UL_h2 = 6; % -
1.pH_LL_h2 = 5; % -
%.....
1.k_dec_X_su = 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_aa = 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_fa = 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_c4 = 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_pro= 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_ac = 0.02; %d^-1
1.k_dec_X_h2 = 0.02; %d^-1

%característica do afluente
1.S_su_in = 0.102795071694366;
1.S_aa_in = 0.0685300477962441;
1.S_fa_in = 0.532871511356824;
1.S_va_in = 0;
1.S_bu_in = 0;
1.S_pro_in = 0;
1.S_ac_in = 0;
1.S_h2_in = 0;
1.S_ch4_in = 0;
%
1.S_IN_in = 0.0602836879432624;
1.S_I_in = 0.361702127659575;
1.X_xc_in = 0.0429877286458552;
1.X_ch_in = 0.357236669293407;
1.X_pr_in = 0.482269503546099;
1.X_li_in = 0.196480168111374;
1.X_su_in = 0;
1.X_aa_in = 0;
1.X_fa_in = 0;
1.X_c4_in = 0;
1.X_pro_in = 0;
1.X_ac_in = 0;
1.X_h2_in = 0;
1.X_I_in = 0.266474689626752;
1.S_cat_in= 0.04;
1.S_an_in= 0.003571;

1.q_in = q_afluente; %m^3/dia
1.TRH = 8;%h
1.V_liq = 1.q_in*1.TRH/24; %m^3

```

```

1.V_gas = 8.82/100*1.V_liq; %m^3

%-----
1.pH_in = 6.5;
1.S_h_in = 10^(-1.pH_in);
1.S_IC_in = fsolve(@(s) condicao_inicial(s,l),0,optimset('Display','iter'));
%.....

1.pH_in_desejado = pH_entrada;%5.5;
1.S_h_in_desejado = 10^(-1.pH_in_desejado);
if 1.pH_in > 1.pH_in_desejado
    1.S_an_in = fsolve(@(s) ajuste_pH(s,l),0,optimset('Display','iter'));
else
    1.S_cat_in = fsolve(@(s) ajuste_pH(s,l),0,optimset('Display','iter'));
end
1.S_h_in = 1.S_h_in_desejado;
%-----
1.t_res = tres; %d

```

### c. Ajuste da concentração de carbono inorgânico inicial (condição\_inicial.m)

```

function [e] = condicao_inicial(s,l)

S_oh = 1.K_w/1.S_h_in;
S_vam = (1.K_a_va*1.S_va_in/(1.K_a_va+1.S_h_in));
S_bum = (1.K_a_bu*1.S_va_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));
S_prom = (1.K_a_bu*1.S_pro_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));
S_acm = (1.K_a_bu*1.S_ac_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in));
S_hco3=(1.K_a_co2*s(1)/(1.K_a_co2+1.S_h_in));
S_nh4 = (1.S_h_in*1.S_IN_in/(1.K_a_IN+1.S_h_in));

e = 1.S_cat_in+S_nh4+1.S_h_in-S_hco3-S_acm/64-S_prom/112-S_bum/160-
S_vam/208-S_oh-1.S_an_in;

end

```

### d. Ajuste de pH

```

function [e] = ajuste_pH (s,l)

S_oh = 1.K_w/1.S_h_in_desejado;
S_vam = (1.K_a_va*1.S_va_in/(1.K_a_va+1.S_h_in_desejado));
S_bum = (1.K_a_bu*1.S_va_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in_desejado));
S_prom = (1.K_a_bu*1.S_pro_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in_desejado));
S_acm = (1.K_a_bu*1.S_ac_in/(1.K_a_bu+1.S_h_in_desejado));
S_hco3=(1.K_a_co2*1.S_IC_in/(1.K_a_co2+1.S_h_in_desejado));
S_nh4 = (1.S_h_in_desejado*1.S_IN_in/(1.K_a_IN+1.S_h_in_desejado));

    if 1.pH_in > 1.pH_in_desejado
e = 1.S_cat_in+S_nh4+1.S_h_in_desejado-S_hco3-S_acm/64-S_prom/112-
S_bum/160-S_vam/208-S_oh-s(1);
    else
        e = s(1)+S_nh4+1.S_h_in_desejado-S_hco3-S_acm/64-S_prom/112-S_bum/160-
S_vam/208-S_oh-1.S_an_in;
    end
end

```

e. Equações do modelo (ADM1\_fun\_v2\_ODE.m)

```

Function ADM1_dt = ADM1_fun_v2_ODE(t,y,l)
S_su = y(1);
S_aa = y(2);
S_fa = y(3);
S_va = y(4);
S_bu = y(5);
S_pro = y(6);
S_ac = y(7);
S_h2 = y(8);
S_ch4 = y(9);
S_IC = y(10);
S_IN = y(11);
S_I = y(12);
X_c = y(13);
X_ch = y(14);
X_pr = y(15);
X_li = y(16);
X_su = y(17);
X_aa = y(18);
X_fa = y(19);
X_c4 = y(20);
X_pro = y(21);
X_ac = y(22);
X_h2 = y(23);
X_I = y(24);
S_cat = y(25);
S_an = y(26);
S_vam = y(27);
S_bum = y(28);
S_prom = y(29);
S_acm = y(30);
S_hco3m = y(31);
S_nh3 = y(32);
S_gas_h2 = y(33);
S_gas_ch4 = y(34);
S_gas_co2 = y(35);
%=====
%calculo da pressão do gas
%=====
P_gas_h2 = S_gas_h2*l.R*l.T_op/16;
P_gas_ch4 = S_gas_ch4*l.R*l.T_op/64;
P_gas_co2 = S_gas_co2*l.R*l.T_op;
P_gas = P_gas_h2+P_gas_ch4+P_gas_co2+l.p_gas_h2o;
q_gas = l.k_p*(P_gas-l.P_atm)*P_gas/l.P_atm;
%=====
%calculo do pH
%=====
S_nh4 = S_IN-S_nh3;
S_co2 = S_IC-S_hco3m;
Theta = S_cat + S_nh4 - S_hco3m - (S_acm/64) - (S_prom/112) -
(S_bum/160)...
- (S_vam/208) - S_an;
Sh = -Theta/2 + sqrt(Theta^2 + 4*l.K_w)/2;
if(Sh <= 0)
Sh = 1e-12;

```

```

end
pH = -log10(Sh);

% inibição pelo pH
n_aa = 3/(1.pH_UL_aa - 1.pH_LL_aa);
n_ac = 3/(1.pH_UL_ac - 1.pH_LL_ac);
n_h2 = 3/(1.pH_UL_h2 - 1.pH_LL_h2);
pH_lim_aa = 10^(-(1.pH_UL_aa + 1.pH_LL_aa)/2);
pH_lim_ac = 10^(-(1.pH_UL_ac + 1.pH_LL_ac)/2);
pH_lim_h2 = 10^(-(1.pH_UL_h2 + 1.pH_LL_h2)/2);
I_pH_aa = (pH_lim_aa^n_aa)/((Sh^n_aa)+(pH_lim_aa^n_aa));
I_pH_ac = (pH_lim_aa^n_ac)/((Sh^n_ac)+(pH_lim_aa^n_ac));
I_pH_h2 = (pH_lim_aa^n_h2)/((Sh^n_h2)+(pH_lim_h2^n_h2));
=====
%Processo de inibição
=====
I_IN_lim = 1/(1+l.K_S_IN/S_IN);
I_h2_fa = 1/(1+S_h2/l.K_I_h2_fa);
I_h2_c4 = 1/(1+S_h2/l.K_I_h2_c4);
I_h2_pro = 1/(1+S_h2/l.K_I_h2_pro);
I_nh3 = 1/(1+S_nh3/l.K_I_nh3);
I_5 = I_pH_aa*I_IN_lim;
I_6 = I_5;
I_7 = I_pH_aa*I_IN_lim*I_h2_fa;
I_8 = I_pH_aa*I_IN_lim*I_h2_c4;
I_9 = I_8;
I_10 = I_pH_aa*I_IN_lim*I_h2_pro;
I_11 = I_pH_ac*I_IN_lim*I_nh3;
I_12 = I_pH_h2*I_IN_lim;
=====
%Taxas
=====
rho_1 = l.k_dis * X_c;
rho_2 = l.k_hyd_ch * X_ch;
rho_3 = l.k_hyd_pr * X_pr;
rho_4 = l.k_hyd_li * X_li;
rho_5 = l.k_m_su * (S_su/(l.K_S_su+S_su)) * X_su*I_5;
rho_6 = l.k_m_aa * (S_aa/(l.K_S_aa+S_aa)) * X_aa*I_6;
rho_7 = l.k_m_fa * (S_fa/(l.K_S_fa+S_fa)) * X_fa*I_7;
rho_8 = l.k_m_c4 * (S_va/(l.K_S_c4+S_va)) * X_c4 * (S_va/(S_bu+S_va+1e-
6))*I_8;
rho_9 = l.k_m_c4 * (S_bu/(l.K_S_c4+S_bu)) * X_c4 * (S_bu/(S_va+S_bu+1e-
6))*I_9;
rho_10 = l.k_m_pro * (S_pro/(l.K_S_pro+S_pro)) * X_pro*I_10;
rho_11 = l.k_m_ac * (S_ac/(l.K_S_ac+S_ac)) * X_ac*I_11;
rho_12 = l.k_m_h2 * (S_h2/(l.K_S_h2+S_h2)) * X_h2*I_12;
rho_13 = l.k_dec_X_su * X_su;
rho_14 = l.k_dec_X_aa * X_aa;
rho_15 = l.k_dec_X_fa * X_fa;
rho_16 = l.k_dec_X_c4 * X_c4;
rho_17 = l.k_dec_X_pro * X_pro;
rho_18 = l.k_dec_X_ac * X_ac;
rho_19 = l.k_dec_X_h2 * X_h2;
=====
%Transferencia de massa
=====
rho_T_8 = l.k_L_a*(S_h2-16*l.K_H_h2*P_gas_h2);
rho_T_9 = l.k_L_a*(S_ch4-64*l.K_H_ch4*P_gas_ch4);
rho_T_10 = l.k_L_a*(S_co2-l.K_H_co2*P_gas_co2);
% q_gas = l.R*l.T_op*l.V_liq/(P_gas-
l.p_gas_h2o)*(rho_T_8/16+rho_T_9/64+rho_T_10);

```

```

%=====
%Taxas acido-base
%=====
rho_A_4 = l.k_A_B_va*(S_vam*(l.K_a_va+Sh)-l.K_a_va*S_va);
rho_A_5 = l.k_A_B_bu*(S_bum*(l.K_a_bu+Sh)-l.K_a_bu*S_bu);
rho_A_6 = l.k_A_B_pro*(S_prom*(l.K_a_pro+Sh)-l.K_a_pro*S_pro);
rho_A_7 = l.k_A_B_ac*(S_acm*(l.K_a_ac+Sh)-l.K_a_ac*S_ac);
rho_A_10 = l.k_A_B_co2*(S_hco3m*(l.K_a_co2+Sh)-l.K_a_co2*S_IC);
rho_A_11 = l.k_A_B_IN*(S_nh3*(l.K_a_IN+Sh)-l.K_a_IN*S_IN);
%=====
%Balanço de carbono
%=====
s_1 = -l.C_xc + l.f_sI_xc*l.C_sI + l.f_ch_xc*l.C_ch + l.f_pr_xc*l.C_pr +
l.f_li_xc*l.C_li + l.f_xI_xc*l.C_xI;
s_2 = -l.C_ch + l.C_su;
s_3 = -l.C_pr + l.C_aa;
s_4 = -l.C_li + (1-l.f_fa_li)*l.C_su + l.f_fa_li*l.C_fa;
s_5 = -l.C_su + (1-l.Y_su)*(l.f_bu_su*l.C_bu + l.f_pro_su*l.C_pro +
l.f_ac_su*l.C_ac) + l.Y_su*l.C_bac;
s_6 = -l.C_aa + (1-l.Y_aa)*(l.f_va_aa*l.C_va + l.f_bu_aa*l.C_bu +
l.f_pro_aa*l.C_pro + l.f_ac_aa*l.C_ac) + ...
l.Y_aa*l.C_bac;
s_7 = -l.C_fa + (1-l.Y_fa)*0.7*l.C_ac + l.Y_fa*l.C_bac;
s_8 = -l.C_va + (1-l.Y_c4)*0.54*l.C_pro + (1-l.Y_c4)*0.31*l.C_ac +
l.Y_c4*l.C_bac;
s_9 = -l.C_bu + (1-l.Y_c4)*0.8*l.C_ac + l.Y_c4*l.C_bac;
s_10 = -l.C_pro + (1-l.Y_pro)*0.57*l.C_ac + l.Y_pro*l.C_bac;
s_11 = -l.C_ac + (1-l.Y_ac)*l.C_ch4 + l.Y_ac*l.C_bac;
s_12 = (1-l.Y_h2)*l.C_ch4 + l.Y_h2*l.C_bac;
s_13 = -l.C_bac + l.C_xc;
%=====
%Equações diferenciais
%=====
d_S_su_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_su_in-S_su) + rho_2 + (1-l.f_fa_li)*rho_4 -
rho_5;
d_S_aa_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_aa_in-S_aa) + rho_3 - rho_6; % 2
d_S_fa_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_fa_in-S_fa) + l.f_fa_li*rho_4 - rho_7; % 3
d_S_va_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_va_in-S_va) + (1-l.Y_aa)*l.f_va_aa*rho_6 -
rho_8; % 4
d_S_bu_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_bu_in-S_bu) + (1-l.Y_su)*l.f_bu_su*rho_5 +
... % 5
(1-l.Y_aa)*l.f_bu_aa*rho_6 - rho_9; % -
d_S_pro_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_pro_in-S_pro) + (1-
l.Y_su)*l.f_pro_su*rho_5 + ... % 6
(1-l.Y_aa)*l.f_pro_aa*rho_6 + (1-l.Y_c4)*0.54*rho_8 - rho_10; ... % -
d_S_ac_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_ac_in-S_ac) + (1-l.Y_su)*l.f_ac_su*rho_5 +
... % 7
(1-l.Y_aa)*l.f_ac_aa*rho_6 + (1-l.Y_fa)*0.7*rho_7 + ... % -
(1-l.Y_c4)*0.31*rho_8 + (1-l.Y_c4)*0.8*rho_9 + ... % -
(1-l.Y_pro)*0.57*rho_10 - rho_11; ... % -
d_S_h2_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_h2_in-S_h2) + (1-l.Y_su)*l.f_h2_su*rho_5 +
... % 8
(1-l.Y_aa)*l.f_h2_aa*rho_6 + (1-l.Y_fa)*0.3*rho_7 + ... % -
(1-l.Y_c4)*0.15*rho_8 + (1-l.Y_c4)*0.2*rho_9 + ... % -
(1-l.Y_pro)*0.43*rho_10 - rho_12 - rho_T_8;% -
d_S_ch4_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_ch4_in - S_ch4) + (1-l.Y_ac)*rho_11 + ...
% 9
(1-l.Y_h2)*rho_12 - rho_T_9; % -
d_S_IC_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_IC_in - S_IC) - (s_1*rho_1 + s_2*rho_2 +
... % 10
s_3*rho_3 + s_4*rho_4 + s_5*rho_5 + s_6*rho_6 + s_7*rho_7 + ... % -

```

```

s_8*rho_8 + s_9*rho_9 + s_10*rho_10 + s_11*rho_11 + s_12*rho_12 + ... % -
s_13*(rho_13+rho_14+rho_15+rho_16... % -
+rho_17+rho_18+rho_19)) - rho_T_10; % -
d_S_IN_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_IN_in-S_IN) - l.Y_su*l.N_bac*rho_5 + ... %
11
(l.N_aa-l.Y_aa*l.N_bac)*rho_6 - l.Y_fa*l.N_bac*rho_7 - ... % -
l.Y_c4*l.N_bac*rho_8 - l.Y_c4*l.N_bac*rho_9 - ... % -
l.Y_pro*l.N_bac*rho_10 - l.Y_ac*l.N_bac*rho_11 - ... % -
l.Y_h2*l.N_bac*rho_12 + ... % -
(l.N_bac-l.N_xc)*... % -
(rho_13+rho_14+rho_15+rho_16+rho_17+rho_18+... % -
rho_19) + ... % -
(l.N_xc-l.f_xI_xc*l.N_I-l.f_sI_xc*l.N_I-l.f_pr_xc*l.N_aa)*rho_1; % -
d_S_I_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_I_in-S_I) + l.f_sI_xc*rho_1; % 12
d_X_c_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_xc_in)-X_c/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) - rho_1
+ ... % 13
rho_13+rho_14+rho_15+rho_16+rho_17+rho_18+rho_19; % -
d_X_ch_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_ch_in)-X_ch/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.f_ch_xc*rho_1 - rho_2; % 14
d_X_pr_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_pr_in)-X_pr/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.f_pr_xc*rho_1 - rho_3; % 15
d_X_li_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_li_in)-X_li/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.f_li_xc*rho_1 - rho_4; % 16
d_X_su_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_su_in)-X_su/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_su*rho_5 - rho_13; % 17
d_X_aa_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_aa_in)-X_aa/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_aa*rho_6 - rho_14; % 18
d_X_fa_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_fa_in)-X_fa/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_fa*rho_7 - rho_15; % 19
d_X_c4_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_c4_in)-X_c4/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_c4*rho_8 + l.Y_c4*rho_9 - rho_16; % 20
d_X_pro_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_pro_in)-X_pro/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_pro*rho_10 - rho_17; % 21
d_X_ac_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_ac_in)-X_ac/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_ac*rho_11 - rho_18; % 22
d_X_h2_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_h2_in)-X_h2/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.Y_h2*rho_12 - rho_19; % 23
d_X_I_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.X_I_in)-X_I/(l.t_res+l.V_liq/l.q_in) +
l.f_xI_xc*rho_1; % 24
d_S_cat_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_cat_in-S_cat); % 25
d_S_an_dt = l.q_in/l.V_liq*(l.S_an_in-S_an); % 26
d_S_vam_dt = -rho_A_4; % 27
d_S_bum_dt = -rho_A_5; % 28
d_S_prom_dt = -rho_A_6; % 29
d_S_acm_dt = -rho_A_7; % 30
d_S_hco3m_dt = -rho_A_10; % 31
d_S_nh3_dt = -rho_A_11; % 32
d_S_gas_h2_dt = -S_gas_h2*q_gas/l.V_gas + rho_T_8*l.V_liq/l.V_gas; % 33
d_S_gas_ch4_dt = -S_gas_ch4*q_gas/l.V_gas + rho_T_9*l.V_liq/l.V_gas; % 34
d_S_gas_co2_dt = -S_gas_co2*q_gas/l.V_gas + rho_T_10*l.V_liq/l.V_gas; % 35

ADM1_dt = [d_S_su_dt; d_S_aa_dt; d_S_fa_dt; d_S_va_dt; d_S_bu_dt; ...
d_S_pro_dt; d_S_ac_dt; d_S_h2_dt; d_S_ch4_dt; d_S_IC_dt; d_S_IN_dt; ...
d_S_I_dt; d_X_c_dt; d_X_ch_dt; d_X_pr_dt; d_X_li_dt; d_X_su_dt; ...
d_X_aa_dt; d_X_fa_dt; d_X_c4_dt; d_X_pro_dt; d_X_ac_dt; d_X_h2_dt; ...
d_X_I_dt; d_S_cat_dt; d_S_an_dt; d_S_vam_dt; d_S_bum_dt; d_S_prom_dt; ...
d_S_acm_dt; d_S_hco3m_dt; d_S_nh3_dt; d_S_gas_h2_dt; d_S_gas_ch4_dt; ...
d_S_gas_co2_dt];

```

end