

## II-204 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE DIGESTÃO ANAERÓBICA USANDO ADM1 PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

**Lucas Philipovsky<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrando em Engenharia Química pela UFC.

**Carlos Adler Saraiva Paiva<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Química pela UFC. Doutorando em Engenharia Química pela UFC. Coordenador de Projetos de Inovação da Gerência de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (GEPED) da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (Cagece).

**Silvano Porto Pereira<sup>(3)</sup>**

Biólogo pela UFC. Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da UFC. Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pelo DEHA/UFC. Gerente da GEPED/Cagece.

**Klaus Richard Feio Soares<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrando em Engenharia Química pela UFC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Prof. Armando Farias, 710 – Pici – Fortaleza – CE – CEP: 60.020-181 – Brasil – Tel: (85) 981073317 – e-mail: lucasphilipovsky@gmail.com

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Av. Dr. Lauro Vieira Chaves, 1030 – Vila União – Fortaleza - CE - CEP: 60.1420-280 - Brasil - Tel: (85) 3101-1949- e-mail: carlos.saraiva@cagece.com.br

### RESUMO

O tratamento da carga orgânica presente nas correntes afluentes pode ser feito empregando-se vários métodos de separação, sejam eles químicos, físicos ou biológicos. A digestão anaeróbica se enquadra em um processo biológico e tem seu destaque em virtude do alto potencial energético que a fermentação da matéria orgânica detém. Além disso, os equipamentos que viabilizam a formação do leito de lodo capaz de digerir as substâncias são de fácil e barata manutenção, sendo chamados de digestores anaeróbicos de fluxo ascendente (UASB). O problema em sua implementação precisa é que o projeto desses reatores, como o de qualquer outro, requer uma série de avaliações ao que diz respeito à cinética reacional presente. Nessa situação, o número de substâncias e reações em série e paralelo é tão elevado, que sua listagem exata é impraticável. Visando gerar um padrão para as futuras modelagens de digestão anaeróbica, a associação internacional da água (IWA) desenvolveu o modelo de digestão anaeróbica 1 (ADM1), o qual faz uso de uma série de aproximações e hipóteses a fim de tornar praticáveis futuras simulações para a estimativa de remoção de carga orgânica e geração de biogás. A fim de estimar esses parâmetros, o modelo será implementado no software de simulação computacional COMSOL Multiphysics® e os números serão então comparados com os valores resultantes do software de estimativa ProBio®.

**PALAVRAS-CHAVE:** ADM1, simulação, UASB, biogás.

### INTRODUÇÃO

A procura pela digestão anaeróbica tem fundamentação em virtude do potencial energético que a fermentação da carga orgânica a biogás detém (NGUYEN, 2014). Com aplicabilidade flexível, o biogás pode ser utilizado na própria estação de tratamento ou refinado a biometano como combustível veicular. Além disso, o tratamento da carga orgânica em equipamentos adequados evita o escape dos gases resultantes da digestão para a atmosfera. Fala-se no metano e óxido nitroso como fortes gases estufa sendo controlados de maneira eficaz pela digestão anaeróbica em reatores UASB, se comparado com métodos de tratamento alternativos como a compostagem e aterros. Há também o valor agregado do nitrogênio e minerais presentes na corrente tratada como bons aditivos agrícolas, dando assim um reuso para grande parte da carga orgânica inicial.

Com relação a aspectos econômicos, o procedimento é de baixo custo operacional, tendo em mente que se a matéria prima principal for composta por correntes de esgoto ou resíduos alimentares domésticos, não haverá custo de fornecimento de matéria prima. Além disso, a conversão da carga orgânica a biogás e sua reutilização

como aditivos agrícolas reduz os custos de despejo originais dessa matéria prima consideravelmente. Por fim, fibras e resíduos da digestão podem ser vendidos.

A necessidade por um modelo matemático capaz de ser utilizado no projeto, controle e otimização de plantas químicas em grande escala além de não haver uma base comum genérica que servisse de pilar para o desenvolvimento de modelos mais complexos em digestão anaeróbica para implementação também em projeto, controle e otimização de plantas químicas em grande escala motivou a associação internacional da água (IWA) a reunir uma equipe tarefa a fim de propor um modelo capaz de satisfazer essa demanda (BATSTONE, 2002). Surge então o modelo de digestão anaeróbica n° 1, que engloba uma série de simplificações e hipóteses de maneira a definir que substâncias seriam levadas em conta no modelo de digestão, de que forma seria feito o consumo dessas substâncias, que bactérias, as inibições envolvidas e os fenômenos físicos presentes.

Segundo o modelo, haverá a presença de macromoléculas de lipídios, proteínas e carboidratos. Há também uma substância que combina frações das três e inertes, denominada material composto. Assim que as reações químicas começam, o material composto dá início com sua decomposição a frações de proteínas, carboidratos, lipídios, inertes solúveis e insolúveis, reação de primeira ordem denominada de desintegração. As moléculas orgânicas sofrem então reações de hidrólise também de primeira ordem mediadas por enzimas sintetizadas pelas bactérias presentes no lodo. As proteínas são hidrolisadas a aminoácidos, os lipídios a ácidos graxos e monossacarídeos e os carboidratos a monossacarídeos.

Para que se realizassem os cálculos do sistema cinético o software COMSOL Multiphysics® foi escolhido como ferramenta computacional. O programa possui um módulo com interface gráfica que possibilita implementação intuitiva assistida das equações diferenciais e algébricas do modelo como um todo e da própria plotagem dos resultados sem grandes dificuldades. Todavia, o motivo principal da escolha gira em torno da capacidade de extensão do trabalho no futuro. Fala-se na premissa do software ser capaz de modelar o comportamento fluidodinâmico do sistema trifásico e com isso haver a possibilidade de um projeto de otimização da geometria dos defletores e do separador trifásico baseando-se na interação fluidodinâmica dos gases e particulados com o líquido. Contudo, o primeiro passo gira em torno da análise do biogás gerado dadas as condições operacionais necessárias para que seja possível modelar as proporções entre gás e líquido na corrente ascendente pós lodo para a realização dos cálculos de otimização geométrica.

O foco do trabalho gira em torno de implementar o modelo de digestão anaeróbica n° 1 em sua totalidade com o auxílio do software COMSOL Multiphysics®, assumindo um reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) de porte industrial como unidade de operação.

## METODOLOGIA

- Valores iniciais

Os valores disponíveis para as concentrações em unidades de demanda química de oxigênio por volume e em mol por volume foram extraídos do trabalho de Rosén e Jeppsson (2006). Contudo, a magnitude das concentrações em questão é do porte que qualifica uma corrente efluente industrial. Desejam-se valores no porte de uma corrente doméstica com carga orgânica total de **0,8 kg COD/m<sup>3</sup>**. Com isso em mente, a conversão das concentrações foi feita assumindo-se a mesma proporção de constituintes presentes na corrente industrial, mas redimensionada para essa carga orgânica, da forma:

$$C_{i,doméstica} = \frac{C_{i,industrial}}{\sum_i C_{i,industrial}} * 0,8 \quad (1)$$

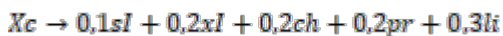
Tabela 1: Parâmetros de entrada da corrente afluenta

Variável	Valor	Unidade
$S_{su,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$S_{aa,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{fa,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{va,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{bu,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{pro,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{ac,in}$	1,39E-5	$kg\ COD/m^3$
$S_{h2,in}$	1,39E-10	$kg\ COD/m^3$
$S_{ch4,in}$	1,39E-7	$kg\ COD/m^3$
$S_{IC,in}$	5,59E-4	$kmol\ C/m^3$
$S_{IN,in}$	1,39E-4	$kmol\ N/m^3$
$S_{I,in}$	2,79E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{xc,in}$	2,79E-2	$kg\ COD/m^3$
$X_{ch,in}$	6,99E-2	$kg\ COD/m^3$
$X_{pr,in}$	2,79E-1	$kg\ COD/m^3$
$X_{li,in}$	6,99E-2	$kg\ COD/m^3$
$X_{su,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{aa,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{fa,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{c4,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{pro,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{ac,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{h2,in}$	1,39E-4	$kg\ COD/m^3$
$X_{I,in}$	3,49E-1	$kg\ COD/m^3$
$S_{cat,in}$	1,39E-4	$kmol/m^3$
$S_{an,in}$	1,39E-4	$kmol/m^3$

- Reações químicas

Os coeficientes estequiométricos de todas as equações químicas presentes no sistema são muito bem definidos pelo modelo em unidades de  $kgCOD/m^3$  de acordo com as tabelas 8A e 8B do apêndice. Empregando as devidas operações para cada um, as equações estequiométricas para cada reação assumem as formas:

- Para desintegração:



- Para hidrólise de carboidratos:

$ch \rightarrow su$

- Para hidrólise de proteínas:

$pr \rightarrow aa$

- Para hidrólise de lipídios:

$li \rightarrow 0,95fa + 0,05su$

- Para fermentação de açúcares:

$su + 5,71e^{-4}IN \rightarrow 0,117bu + 0,243pro + 0,369ac + 0,171h2 + 7,17e^{-3}IC + 0,1Xsu$

- Para fermentação de aminoácidos:

$aa \rightarrow 6,54e^{-3}IN + 0,2116va + 0,2392bu + 0,046pro + 0,368ac + 0,0552h2 + 3,68e^{-3}IC + 0,08Xaa$

- Para fermentação de ácidos graxos:

$fa + 3,43e^{-4}IN \rightarrow 0,658ac + 0,282h2 + 0,06Xfa$

- Para fermentação de ácido valérico:

$va + 3,43e^{-4}IN \rightarrow 0,5076pro + 0,2914ac + 0,141h2 + 0,06Xc4$

- Para fermentação de ácido butanoico:

$bu + 3,43e^{-4}IN \rightarrow 0,752ac + 0,188h2 + 0,06Xc4$

- Para fermentação de ácido propanoico:

$pro + 2,28e^{-4}IN \rightarrow 0,5472ac + 0,4128h2 + 8,42e^{-3}IC + 0,04Xpro$

- Para fermentação de ácido acético:

$ac + 2,86e^{-4}IN \rightarrow 0,95ch4 + 1,49e^{-2}IC + 0,05Xac$

- Para fermentação de hidrogênio:

$h2 + 1,65e^{-2}IC + 3,43e^{-4}IN \rightarrow 0,94ch4 + 0,06Xh2$

- Para os decaimentos de todas as sete espécies de biomassa:

$X_i \rightarrow Xc$

#### - Taxas reacionais

As reações químicas têm suas taxas reacionais propostas da maneira:

- Para desintegração e hidrólise:

$$\rho_1 = k_{dis} \cdot X_c \quad (2)$$

$$\rho_2 = k_{hyd, ch} \cdot X_{ch} \quad (3)$$

$$\rho_3 = k_{hyd, pr} \cdot X_{pr} \quad (4)$$

$$\rho_4 = k_{hyd, li} \cdot X_{li} \quad (5)$$

- Para fermentação acidogênica:

$$\rho_5 = k_{m, su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S, su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_5 \quad (6)$$

$$\rho_6 = k_{m, aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{S, aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_6 \quad (7)$$

$$\rho_7 = k_{m, fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_{S, fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_7 \quad (8)$$

- Para fermentação acetogênica:

$$\rho_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 1e^{-6}} \cdot I_8 \quad (9)$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{bu}}{S_{bu} + S_{va} + 1e^{-6}} \cdot I_9 \quad (10)$$

$$\rho_{10} = k_{m,pr} \cdot \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_{10} \quad (11)$$

As constantes de  $1e^{-6}$  nos denominadores da segunda fração das equações 9 e 10 têm por objetivo evitar problemas de convergência em casos onde há uma má escolha de valores iniciais.

- Para metanogênese:

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_{11} \quad (12)$$

$$\rho_{12} = k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_{12} \quad (13)$$

- Para o decaimento celular:

$$\rho_{13} = k_{dec,Xsu} \cdot X_{su} \quad (14)$$

$$\rho_{14} = k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa} \quad (15)$$

$$\rho_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa} \quad (16)$$

$$\rho_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4} \quad (17)$$

$$\rho_{17} = k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro} \quad (18)$$

$$\rho_{18} = k_{dec,Xac} \cdot X_{ac} \quad (19)$$

$$\rho_{19} = k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2} \quad (20)$$

Para o fenômeno do stripping, as taxas reacionais são definidas da forma:

$$\rho_{T,H2} = k_L \alpha (S_{liq,H2} - 16 K_{H,H2} P_{gas,H2}) \quad (21)$$

$$\rho_{T,CH4} = k_L \alpha (S_{liq,CH4} - 64 K_{H,CH4} P_{gas,CH4}) \quad (22)$$

$$\rho_{T,CO2} = k_L \alpha (S_{liq,CO2} - K_{H,CO2} P_{gas,CO2}) \quad (23)$$

As pressões de vapor  $P_{gas,i}$  são definidas de acordo com a lei dos gases ideais levando em conta os equivalentes em demanda química de oxigênio para os gases nos denominadores:

$$P_{gas,H2} = S_{gas,H2} RT / 16 \quad (24)$$

$$P_{gas,CH4} = S_{gas,CH4} RT / 64 \quad (25)$$

$$P_{gas,CO2} = S_{gas,CO2} RT \quad (26)$$

#### - Balanços de massa

O modelo é versátil ao ponto de levar em conta as substâncias nas fases sólida, aquosa e gasosa. As equações diferenciais para essas substâncias em cada uma de suas fases são balanços de massa levando em conta o acúmulo no sistema, tendo em vista que a avaliação do estado transiente durante o começo da operação é de interesse.

- Equações da fase aquosa

Para as substâncias em fase aquosa, a EDO proposta assume o formato da fórmula 1:

$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (s_{i,in} - s_i) + \sum_j v_{i,j} \rho_j \quad (27)$$

Sendo o termo diferencial responsável por expressar a taxa de variação da substância ao longo do tempo em kgCOD/dia;  $q_{in}$  representa a vazão de entrada do reator em m<sup>3</sup>/dia;  $V_{liq}$  representa o volume líquido reacional



em  $m^3$ ;  $s_{i0}$  e  $s_i$  representam as concentrações de entrada e saída da substância  $i$  em  $kgCOD/m^3$ ; O somatório é responsável por representar o termo de geração e consumo da substância  $i$  em todas as reações  $j$  das quais é participante, sendo  $v_{i,j}$  seu coeficiente estequiométrico em cada reação e  $\rho_j$  a lei de velocidade da dada reação. As equações para cada substância são:

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + 0,05\rho_4 - \rho_5 \quad (28)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6 \quad (29)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{fa,in} - S_{fa}) + 0,95\rho_4 - \rho_7 \quad (30)$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{va,in} - S_{va}) + 0,2116\rho_6 - \rho_8 \quad (31)$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{bu,in} - S_{bu}) + 0,117\rho_5 + 0,239\rho_6 - \rho_9 \quad (32)$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{pro,in} - S_{pro}) + 0,243\rho_5 + 0,046\rho_6 + 0,508\rho_8 - \rho_{10} \quad (33)$$

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ac,in} - S_{ac}) + 0,369\rho_5 + 0,368\rho_6 + 0,658\rho_7 + 0,291\rho_8 + 0,752\rho_9 + 0,547\rho_{10} - \rho_{11} \quad (34)$$

$$\frac{dS_{H2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{H2,in} - S_{H2}) + 0,171\rho_5 + 0,055\rho_6 + 0,282\rho_7 + 0,141\rho_8 + 0,188\rho_9 + 0,413\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,H2} \quad (35)$$

$$\frac{dS_{CH4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{CH4,in} - S_{CH4}) + 0,95\rho_{11} + 0,94\rho_{12} - \rho_{T,CH4} \quad (36)$$

$$\frac{dS_{IN}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) - 5,71e^{-4}\rho_5 + 6,54e^{-3}\rho_6 - 3,43e^{-4}\rho_7 - 3,43e^{-4}\rho_8 - 3,43e^{-4}\rho_9 - 2,28e^{-4}\rho_{10} - 2,86e^{-4}\rho_{11} - 3,43e^{-4}\rho_{12} \quad (37)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + 0,1\rho_1 \quad (38)$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IC,in} - S_{IC}) + 7,17e^{-3}\rho_5 + 3,68e^{-3}\rho_6 + 8,42e^{-3}\rho_{10} + 1,49e^{-2}\rho_{11} - 1,65e^{-2}\rho_{12} - \rho_{T,CO2} \quad (39)$$

- Equações da fase particulada

Para as substâncias em fase sólida, ou particulados, a EDO recebe uma modificação de maneira a incorporar o efeito da discrepância entre o tempo de retenção de hidráulica (HRT) e o tempo de retenção de sólidos (SRT). Assume-se a hipótese que o reator UASB, em virtude de sua geometria, tende a precipitar os particulados com grande eficiência, e isso gera o acúmulo dessa fase, a qual possui o tempo de residência muito maior que a fase líquida. Dessa forma, a equação assume o seguinte aspecto da fórmula 2:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{q_{in}x_{i,in}}{V_{liq}} - \frac{x_i}{\tau_{res,x} + V_{liq}/q_{in}} + \sum_j v_{i,j} \rho_j \quad (40)$$

Nela  $x_i$  e  $x_{i0}$  são as concentrações de entrada e saída da substância particulada; O primeiro termo da diferença no lado esquerdo da equação representa a entrada do particulado; O segundo termo representa a saída, de maneira que o denominador expressa justamente que o tempo de residência total em dias é calculado como a soma entre o SRT e HRT, representados por  $\tau_{res,x}$  e  $V_{liq}/q_0$  respectivamente; O somatório continua sendo responsável por representar o termo de geração e consumo da substância  $i$ . As equações para cada substância são:

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q_{in}X_{c,in}}{V_{liq}} - \frac{X_c}{\tau_{res,x} + V_{liq}/q_{in}} - \rho_1 + \rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19} \quad (41)$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q_{in}X_{ch,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{ch}}{\tau_{res,x} + V_{liq}/q_{in}} + 0,2\rho_1 - \rho_2 \quad (42)$$



$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q_{in}X_{pr,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{pr}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,2\rho_1 - \rho_2 \quad (43)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q_{in}X_{li,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{li}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,3\rho_1 - \rho_4 \quad (44)$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q_{in}X_{su,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{su}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,1\rho_5 - \rho_{13} \quad (45)$$

$$\frac{dX_{na}}{dt} = \frac{q_{in}X_{na,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{na}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,08\rho_6 - \rho_{14} \quad (46)$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}X_{fa,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{fa}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,06\rho_7 - \rho_{15} \quad (47)$$

$$\frac{dX_{ct}}{dt} = \frac{q_{in}X_{ct,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{ct}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,06\rho_8 + 0,06\rho_9 - \rho_{16} \quad (48)$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}X_{pro,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{pro}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,04\rho_{10} - \rho_{17} \quad (49)$$

$$\frac{dX_{nc}}{dt} = \frac{q_{in}X_{nc,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{nc}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,05\rho_{11} - \rho_{18} \quad (50)$$

$$\frac{dX_{H2}}{dt} = \frac{q_{in}X_{H2,in}}{V_{liq}} - \frac{X_{H2}}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + 0,06\rho_{12} - \rho_{19} \quad (51)$$

$$\frac{dX_l}{dt} = \frac{q_{in}X_{l,in}}{V_{liq}} - \frac{X_l}{t_{res,X}+V_{liq}/q_{in}} + \rho_1 \quad (52)$$

- Equações da fase gasosa

Para o equacionamento do balanço de massa para as substâncias em fase gasosa, assume-se que não há entrada de gases no sistema. Dessa forma, a EDO assume a forma apresentada pela fórmula 3:

$$\frac{ds_{gas,i}}{dt} = -\frac{s_{gas,i}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (53)$$

Como mencionado, o termo de entrada é omitido. O termo diferencial demonstra o acúmulo do gás no volume gasoso do sistema. Não há reações químicas que descrevam a formação de gases, na verdade, o fenômeno físico de stripping é modelado assumindo somente a dita geração de gases antes a isso com a taxa representada por  $\rho_{T,i}$ . Não há a presença de um somatório nesse caso pois há somente uma taxa de stripping para cada uma das três substâncias presentes no biogás. A razão  $V_{liq}/V_{gas}$  se faz necessária por pura consistência dimensional, tendo em vista que a taxa de stripping  $\rho_{T,i}$  é expressada em unidades de mol/m<sup>3</sup>liq/dia. As equações para cada substância são:

$$\frac{ds_{gas,H2}}{dt} = -\frac{s_{gas,H2}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,H2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (54)$$

$$\frac{ds_{gas,CH4}}{dt} = -\frac{s_{gas,CH4}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,CH4} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (55)$$

$$\frac{ds_{gas,CO2}}{dt} = -\frac{s_{gas,CO2}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,CO2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (56)$$

Por fim,  $q_{gas}$  expressa a vazão da corrente gasosa em m<sup>3</sup>/dia e é calculada segundo a fórmula 4:

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas}-P_{gas,H2O}} V_{liq} \left( \frac{\rho_{T,H2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH4}}{64} + \rho_{T,CO2} \right) \quad (57)$$

Nela  $P_{gas}$  é a pressão total do sistema, calculada como sendo a soma das pressões parciais da água, do metano, do dióxido de carbono e hidrogênio.

#### - Equilíbrio químico

A presença de inúmeros ácidos, a auto ionização da água e das substâncias carbono inorgânico (IC) e nitrogênio inorgânico (IN), as quais englobam a soma dos ácidos e bases conjugados desses ácidos orgânicos, dióxido de carbono e amônia, leva à necessidade de um método de estimativa das concentrações de cada íon. Dessa forma, o modelo propõe que essas concentrações de equilíbrio sejam calculadas empregando a definição tradicional de constante de equilíbrio para cada uma das substâncias mencionadas:

$$S_{OH-} = \frac{K_W}{S_{H+}} \quad (58)$$

$$S_{VA-} = \frac{K_{a,VA} S_{VA}}{K_{a,VA} + S_{H+}} \quad (59)$$

$$S_{BU-} = \frac{K_{a,BU} S_{BU}}{K_{a,BU} + S_{H+}} \quad (60)$$

$$S_{PRO-} = \frac{K_{a,PRO} S_{PRO}}{K_{a,PRO} + S_{H+}} \quad (61)$$

$$S_{AC-} = \frac{K_{a,AC} S_{AC}}{K_{a,AC} + S_{H+}} \quad (62)$$

$$S_{HCO3-} = \frac{K_{a,CO2} S_{IC}}{K_{a,CO2} + S_{H+}} \quad (63)$$

$$S_{NH4+} = \frac{S_{H+} S_{IN}}{K_{a,NH4+} + S_{H+}} \quad (64)$$

O carbono e nitrogênio inorgânicos definidos nada mais são, como dito, o total entre os ácidos e base conjugados do dióxido de carbono e da amônia. Dessa forma, as equações que representam as concentrações dessas substâncias assumem as formas:

$$S_{CO2} = S_{IC} - S_{HCO3-} \quad (65)$$

$$S_{NH3} = S_{IN} - S_{NH4+} \quad (66)$$

Para o cálculo da concentração de prótons, utiliza-se um balanço de cargas na premissa de que a quantidade total da carga no sistema não varia, já que não há entrada de íons de maneira a desestabilizar o sistema. Logo, a equação que descreve a concentração de prótons é proposta:

$$S_{NH4+} + S_{H+} - S_{HCO-} - \frac{S_{AC-}}{64} - \frac{S_{PR-}}{112} - \frac{S_{BU-}}{160} - \frac{S_{VA-}}{208} - S_{OH-} = 0 \quad (67)$$

#### - Inibições

O modelo também assume que todas as reações de fermentação sofrem influência de inibições. Cada termo inibitório multiplica a lei da velocidade de uma reação e é função de um produto entre diferentes casos de inibição recorrentes no sistema, sendo seu domínio variante de zero – quando a inibição aborta completamente a etapa em questão – a um – quando não há influência inibitória.

Os casos de inibições ao longo da digestão anaeróbica do modelo são:

- Inibição por pH durante o consumo de aminoácidos. Tem peso sobre as reações de consumo e açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, ácido valérico, ácido butanoico e ácidos propanoico:

$$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H+}^{n_{aa}}} \quad (68)$$

Sendo  $n_{aa}$  e  $K_{pH,aa}$  iguais a:

$$n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \quad (69)$$

$$K_{pH,aa} = 10^{-\frac{pH_{LL} + pH_{UL}}{2}} \quad (70)$$

- Inibição por pH durante o consumo de hidrogênio. Tem peso somente durante a etapa de consumo de hidrogênio:

$$I_{pH,H2} = \frac{K_{pH,H2}^{n_{H2}}}{K_{pH,H2}^{n_{H2}} + S_{H+}^{n_{H2}}} \quad (71)$$

Sendo  $n_{H2}$  e  $K_{pH,H2}$  iguais a:

$$n_{H2} = \frac{3}{pH_{UL,H2} - pH_{LL,H2}} \quad (72)$$

$$K_{pH,H2} = 10^{-\frac{pH_{LL} + pH_{UL}}{2}} \quad (73)$$



- Inibição pela concentração de nitrogênio inorgânico. Tem peso durante todas as oito etapas de fermentação do sistema:

$$I_{IN} = \frac{1}{1+K_{S,IN}/S_{IN}} \quad (74)$$

- Inibição pela concentração de hidrogênio durante o consumo de ácidos graxos. Tem peso durante a etapa de consumo de ácidos graxos:

$$I_{H2,fg} = \frac{1}{1+S_{H2}/K_{I,H2,fg}} \quad (75)$$

- Inibição pela concentração de hidrogênio durante o consumo de ácido valérico e ácido butanoico. Tem peso durante a etapa de consumo de ácido valérico e de ácido butanoico:

$$I_{H2,e4} = \frac{1}{1+S_{H2}/K_{I,H2,e4}} \quad (76)$$

- Inibição pela concentração de hidrogênio durante o consumo de ácido propanoico. Tem peso durante a etapa de consumo de ácido propanoico:

$$I_{H2,pro} = \frac{1}{1+S_{H2}/K_{I,H2,pro}} \quad (77)$$

- Inibição pela concentração de amônia. Tem peso durante a etapa de consumo de ácido acético

$$I_{nh3} = \frac{1}{1+S_{nh3}/K_{I,nh3}} \quad (78)$$

Essas inibições específicas são então aglutinadas em produtos os quais serão os fatores de inibição utilizados nas equações de taxa de todas as equações de fermentação.

- Para a fermentação de açúcares e aminoácidos:

$$I_{5,6} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN} \quad (79)$$

- Para a fermentação de ácidos graxos:

$$I_7 = I_{pH,aa} \cdot I_{IN} \cdot I_{H2,fg} \quad (80)$$

- Para a fermentação do ácido valérico e butanoico:

$$I_{8,9} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN} \cdot I_{H2,e4} \quad (81)$$

- Para a fermentação do ácido propanoico:

$$I_{10} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN} \cdot I_{H2,pro} \quad (82)$$

- Para a fermentação do ácido acético:

$$I_{11} = I_{IN} \cdot I_{H2,ac} \quad (83)$$

- Para a fermentação de hidrogênio:

$$I_{12} = I_{pH,h2} \cdot I_{IN} \quad (84)$$

Como pode-se notar, a estabilidade do pH tem suma importância para que o modelo funcione corretamente, caso contrário uma etapa de fermentação completamente inibida pode facilmente interromper a totalidade da digestão.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos a seguir demonstram os resultados obtidos para as inibições atuantes no sistema, o acúmulo de biomassa do lodo e a composição do biogás.

Gráfico 1 - Inibições

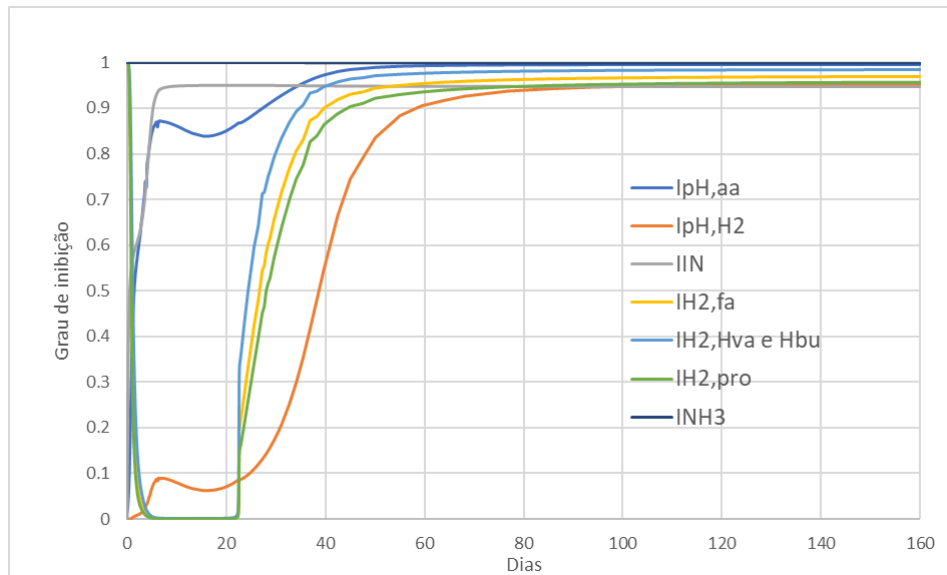
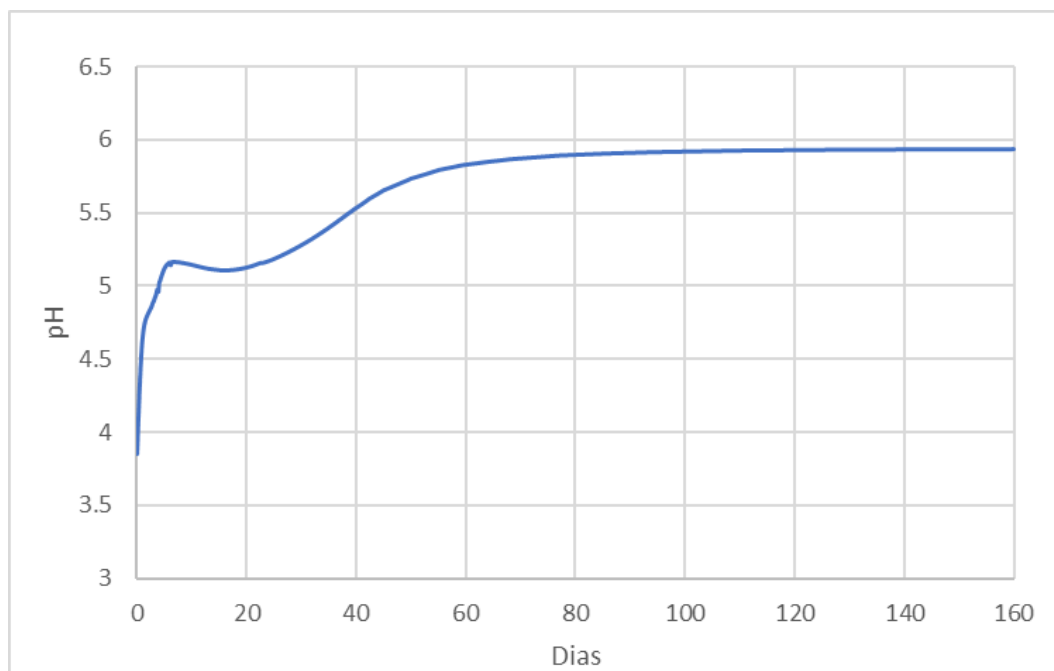
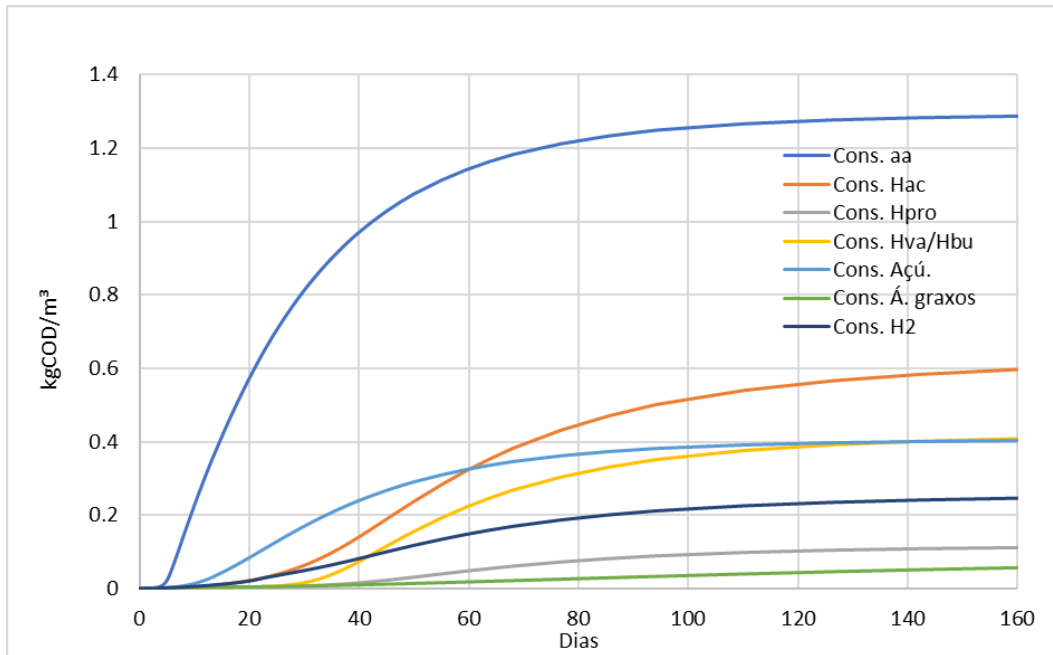


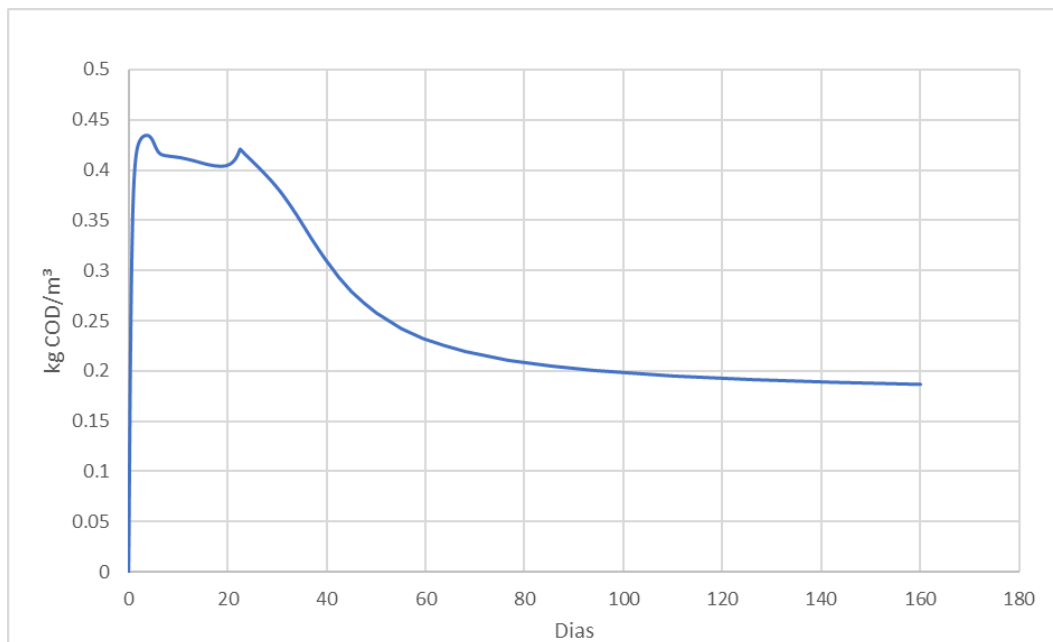
Gráfico 2 - pH



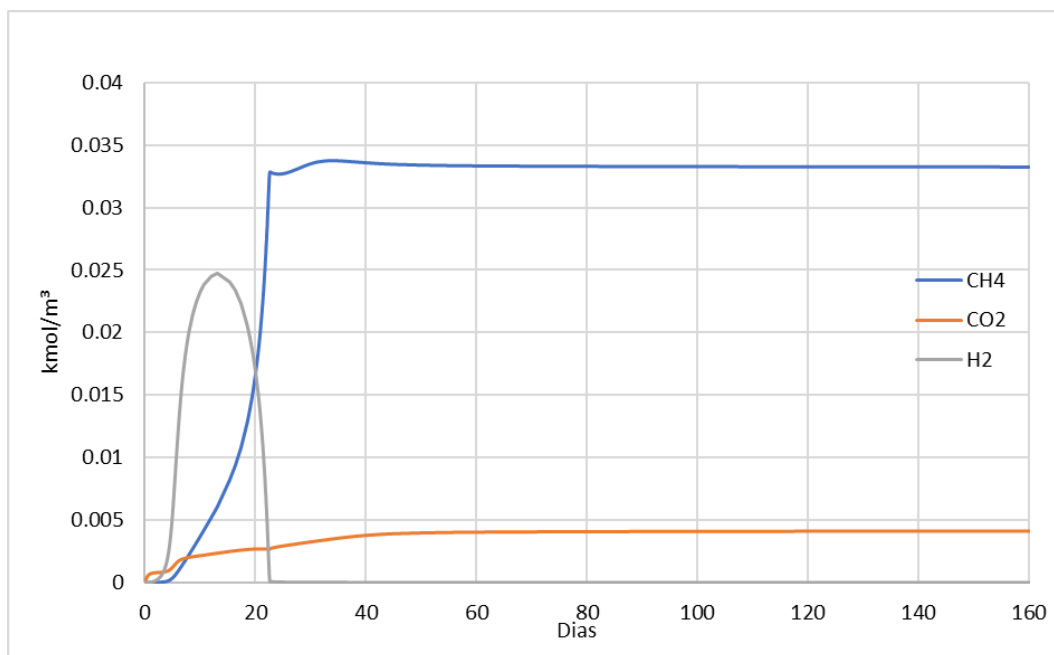
**Gráfico 3 – Acúmulo de biomassa (consumidores)**



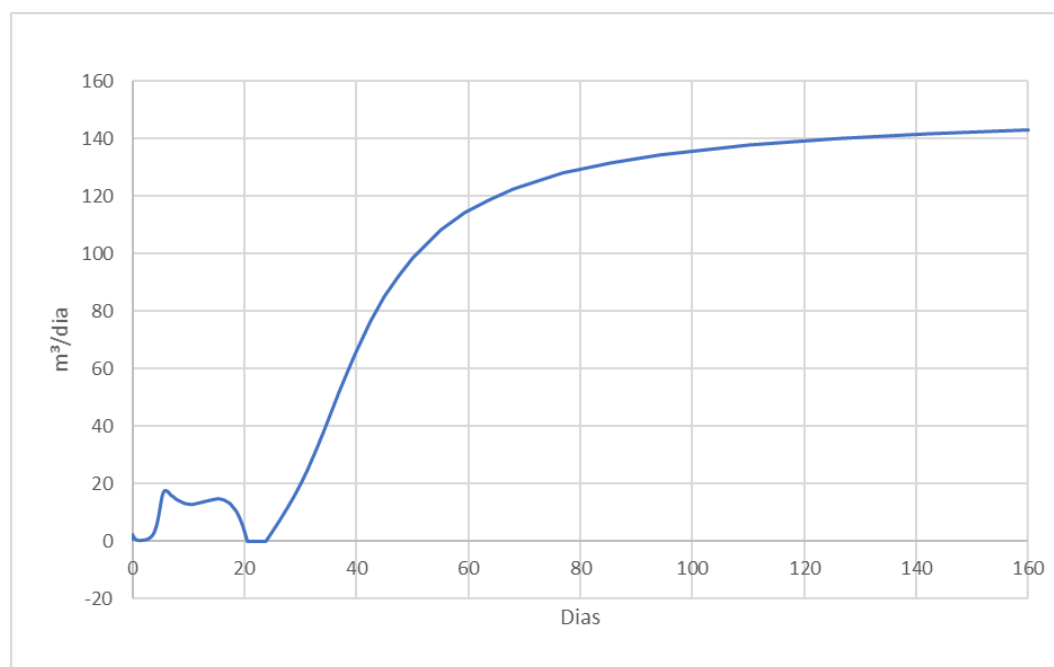
**Gráfico 4 – Carga orgânica na saída**



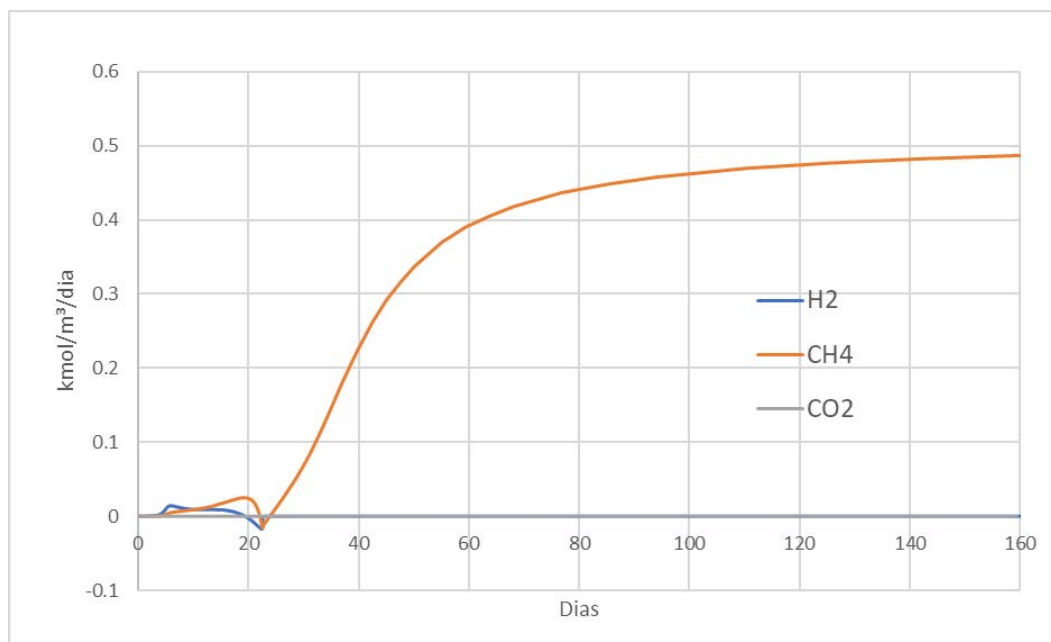
**Gráfico 5 – Composição do biogás**



**Gráfico 6 – Taxa de geração de biogás**



**Gráfico 7 – Taxas de stripping**



**Tabela 2 – Resultados de conversão de DQO e biogás**

Entrada (kgCOD/m³)	Saída (kgCOD/m³)	eficiência (%)	Vazão gás (m³/d)	ch4%	co2%	h2%
0.7993	0.18713	76.588	143.01	88.984	11.015	0.001316

**Tabela 3 – Comparações do modelo com ProBio®**

Aspectos	ADM1	ProBio			Erros		
		Pior	Comum	Melhor	Pior	Comum	Melhor
Eficiência de remoção de DQO (%)	76.58	60.00	65.00	70.00	28%	18%	9%
Metano no biogás (%)	88.90	70.90	70.90	70.90	25%	25%	25%
Produção real de CH4 no biogás (m³/dia)	127.25	112.90	153.30	196.70	13%	17%	35%
Produção real de biogás (m³/dia)	143.00	159.20	216.10	277.30	10%	34%	48%

A modelagem para o acúmulo de particulados e consequentemente a formação do lodo se mostrou muito eficaz tendo em vista que a alta concentração atingida de biomassa no estado estacionário segundo o gráfico 3 proporciona taxas reacionais de consumo altas o suficiente para evitar que as concentrações de prótons, amônia, hidrogênio e nitrogênio inorgânico resultassem em inibições demasiadamente altas, como é evidenciado no gráfico 1 ao se manterem entre 0.90 e 0.95 e dessa forma o pH se manteve numa faixa de operação aceitável como evidenciado no gráfico 2.

O software de comparação ProBio® faz seus cálculos baseando-se em três possíveis cenários de desempenho: Melhor, típico e pior. A diferença entre cada um gira em torno da composição da corrente efluente tratada, sendo o melhor cenário caracterizado por uma corrente mais concentrada, o pior por uma corrente mais diluída e o típico possui valores de meio termo entre ambos. Com exceção da fração de metano no biogás, a eficiência de remoção e as produções reais de biogás e de metano no biogás são afetadas por esses cenários.

O acúmulo de biomassa obtido colaborou para que a concentração de DQO fosse reduzida de 0,79 kg COD/m<sup>3</sup> na entrada para 0,19 kg COD/m<sup>3</sup> na saída como explícito no gráfico 4. Isso equivale dizer que houve uma conversão de aproximadamente 77% da carga orgânica aquosa, valor satisfatoriamente alto que se aproxima bem dos cenários costumeiro e melhor fornecidos pelo software ProBio® para estimativa de composições de correntes tratadas em reatores UASB para as mesmas condições operacionais.

Com relação ao biogás, o modelo se mostrou preciso para o cálculo da produção real de metano no biogás, se aproximando os cenários pior e costumeiro. Quanto à vazão bruta, o modelo só se aproxima bem do pior cenário. A composição da corrente mostra alta conversão de DQO afluente a metano, tendo em vista sua fração de aproximadamente 89% no biogás, valor que diverge substancialmente de qualquer cenário proposto. A vazão nula presente no gráfico 6 entre os 20 e 30 dias de operação é justificada por nessa faixa o stripping dar lugar a um breve período de absorção dos gases. Como a taxa de geração volumétrica de biogás é função da soma das taxas de stripping, a absorção dos gases durante a mesma faixa de tempo justifica essa breve alteração.

## **CONCLUSÃO**

Os objetivos estipulados foram propriamente satisfeitos, de maneira que foi possível observar como o ADM1 cumpre com a premissa de fácil acesso e implementação com relativa precisão em virtude do número extenso de simplificações. Não houve problemas de convergência, simulações longas nem resultados sem consistência física. Tais resultados serão de suma importância para futuras simulações envolvendo otimizações geométricas de reatores UASB e mostram a utilidade do modelo para primeiras estimativas em sistemas de digestão anaeróbica.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ROSÉN, C., JEPPSSON, U. Aspects of ADM1 implementation within BSM2 framework. Lund, 2006. Department of Industrial Electrical Engineering and Automation-Lund University (Suécia), nov. 2006.
2. VAN HAANDEL, A., LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos. Fotolitos e impressão gráfica, Jan. 1994.
3. BATSTONE et.al. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). IWA Publishing, Abr. 2002.
4. VAN LIER et.al. Anaerobic sewage treatment using UASB Reactors: Engineering and Operational Aspects. Faculty of civil engineering and geoscience-Delft Univeristy of Technology (Holanda). 2010.
5. CHERNICHARO, C.A.L. Biological wastewater treatment: Anaerobic reactors, v.4. IWA Publishing, 2007.



## APÊNDICE – PARÂMETROS E CONSTANTES

Tabela 4 – Parâmetros estequiométricos utilizados

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
<i>fsI,xc</i>	0,1	-
<i>fxI,xc</i>	0,2	-
<i>fch,xc</i>	0,2	-
<i>fpr,xc</i>	0,2	-
<i>fli,xc</i>	0,3	-
<i>Nxc</i>	0,0376/14	Kmol N/kg COD
<i>NI</i>	0,06/14	Kmol N/kg COD
<i>Naa</i>	0,007	Kmol N/kg COD
<i>Cxc</i>	0,02786	Kmol C/kg COD
<i>CsI</i>	0,03	Kmol C/kg COD
<i>Cch</i>	0,0313	Kmol C/kg COD
<i>Cpr</i>	0,03	Kmol C/kg COD
<i>Cli</i>	0,022	Kmol C/kg COD
<i>CxI</i>	0,03	Kmol C/kg COD
<i>Csu</i>	0,0313	Kmol C/kg COD
<i>Caa</i>	0,03	Kmol C/kg COD
<i>ffa,li</i>	0,95	-
<i>Cfa</i>	0,0217	Kmol C/kg COD
<i>fh2,su</i>	0,19	-
<i>fbu,su</i>	0,13	-
<i>fpro,su</i>	0,27	-
<i>fac,su</i>	0,41	-
<i>Nbac</i>	0,08/14	Kmol N/kg COD
<i>Cbu</i>	0,025	Kmol C/kg COD
<i>Cpro</i>	0,0268	Kmol C/kg COD
<i>Cac</i>	0,0313	Kmol C/kg COD
<i>Cbac</i>	0,0313	Kmol C/kg COD
<i>Ysu</i>	0,1	-
<i>fh2,aa</i>	0,06	-
<i>fva,aa</i>	0,23	-
<i>fbu,aa</i>	0,26	-
<i>fpro,aa</i>	0,05	-
<i>fac,aa</i>	0,40	-
<i>Cva</i>	0,024	Kmol C/kg COD
<i>Yaa</i>	0,08	-
<i>Yfa</i>	0,06	-
<i>Yc4</i>	0,06	-
<i>Ypro</i>	0,04	-
<i>Cch4</i>	0,0156	Kmol C/kg COD
<i>Yac</i>	0,05	-
<i>Yh2</i>	0,06	-



Tabela 5 – Parâmetros bioquímicos

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
<i>kdis</i>	0,5	1/d
<i>khyd,ch</i>	10	1/d
<i>khyd,pr</i>	10	1/d
<i>khyd,li</i>	10	1/d
<i>KS,IN</i>	1e-4	M
<i>km,su</i>	30	1/d
<i>KS,su</i>	0,5	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>pHUL,aa</i>	5,5	-
<i>pHLL,aa</i>	4	-
<i>km,aa</i>	50	1/d
<i>KS,aa</i>	0,3	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>km,fa</i>	6	1/d
<i>KS,fa</i>	0,4	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>KIh2,fa</i>	5e-6	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>km,c4</i>	20	1/d
<i>KS,c4</i>	0,2	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>KIh2,c4</i>	1e-5	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>km,pro</i>	13	1/d
<i>KS,pro</i>	0,1	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>KIh2,pro</i>	3,5e-6	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>km,ac</i>	8	1/d
<i>KS,ac</i>	0,15	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>KI,nh3</i>	0,0018	M
<i>km,h2</i>	35	1/d
<i>KS,h2</i>	7e-6	Kg COD/m <sup>3</sup>
<i>pHUL,h2</i>	6	-
<i>pHLL,h2</i>	5	-
<i>kdec,Xsu</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xaa</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xfa</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xc4</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xpro</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xac</i>	0,02	1/d
<i>kdec,Xh2</i>	0,02	1/d



**Tabela 6 – Parâmetros físicoquímicos**

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
<i>R</i>	0,083145	bar/M/K
<i>Tbase</i>	298,15	K
<i>Top</i>	308,15	K
<i>Kw</i>	2,08e-14	M10 <sup>-14</sup>
<i>Ka,va</i>	1,38e-5	M
<i>Ka,bu</i>	1,5e-5	M
<i>Ka,pro</i>	1,32e-5	M
<i>Ka,ac</i>	1,74e-5	M
<i>Ka,co2</i>	4,94e-5	M
<i>Ka,IN</i>	1,11e-9	M
<i>kA,Bva</i>	1e10	1/M/d
<i>kA,Bbu</i>	1e10	1/M/d
<i>kA,Bpro</i>	1e10	1/M/d
<i>kA,Bac</i>	1e10	1/M/d
<i>kA,Bco2</i>	1e10	1/M/d
<i>kA,BIN</i>	1e10	1/M/d
<i>Patm</i>	1,013	bar
<i>pgas,h2o</i>	0,0557	bar
<i>kp</i>	5e4	m <sup>3</sup> /d/bar
<i>kLa</i>	200	1/d
<i>KH,co2</i>	0,0271	M/bar
<i>KH,ch4</i>	0,00116	M/bar
<i>KH,h2</i>	7,38e-4	M/bar

**Tabela 7 – Parâmetros físicos**

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
<i>Vliq</i>	625	m <sup>3</sup>
<i>Vgas</i>	55,147	m <sup>3</sup>
<i>tres,x</i>	45	d
<i>qin</i>	1500	m <sup>3</sup> /d

**Tabela 8A – Coeficientes bioquímicos reacionais**

Componente →	Processo ↓												
	1 Ssu	2 Saa	3 Sfa	4 Sva	5 Sbu	6 Spro	7 Sac	8 Sh2	9 Sch4	10 SIC	11 SIN	12 SI	
1 Desintegração	1												
2 Hidrólise de carboidratos	1												
3 Hidrólise de proteínas		1											
4 Hidrólise de lípidos	1-ffa,li		1-ffa,li										
5 Consumo de açúcares	-1												
6 Consumo de aminoácidos		-1		(1-Yaa)fv,aa	(1-Yaa)fbu,aa	(1-Yaa)fp,aa	(1-Yaa)fac,aa	(1-Yaa)fh2,aa					
7 Consumo de ácidos graxos			-1				(1-yfa)0,7	(1-yfa)0,3					
8 Consumo de valerato				-1		(1-yca)0,54	(1-yca)0,31	(1-yca)0,15					
9 Consumo de butirato					-1	(1-yca)0,8	(1-yca)0,2						
10 Consumo de propionato						-1	(1-ypro)0,57	(1-ypro)0,43					
11 Consumo de acetato							-1						
12 Consumo de hidrogênio								-1					
13 Decaimento de Xsu									(1-yh2)				
14 Decaimento de Xaa													
15 Decaimento de Xfa													
16 Decaimento de Xca													
17 Decaimento de Xpro													
18 Decaimento de Xac													
19 Decaimento de Xh2													
Monossacarídeos (kgCOD/m³)													
Aminoácidos (kgCOD/m³)													
Ácidos graxos (kgCOD/m³)													
Valerato total (kgCOD/m³)													
Butirato total (kgCOD/m³)													
Propionato total (kgCOD/m³)													
Acetato total (kgCOD/m³)													
Hidrogênio (kgCOD/m³)													
Metano (kgCOD/m³)													
Carbono inorgânico (kmolC/m³)													
Nitrogênio inorgânico (kmolN/m³)													
Inertes solúveis (kgCOD/m³)													

**Tabela 8B – Coeficientes bioquímicos reacionais**

i Componente →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
j Processo ↓	Xc	Xch	Xpr	Xli	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xi
1 Desintegração	-1											
2 Hidrólise de carboidratos		-1										
3 Hidrólise de proteínas			-1									
4 Hidrólise de lípidios				-1								
5 Consumo de açúcares					Ysu							
6 Consumo de aminoácidos						Yaa						
7 Consumo de ácidos graxos							Yfa					
8 Consumo de valerato								Yc4				
9 Consumo de butirato								Yc4				
10 Consumo de propionato									Ypro			
11 Consumo de acetato										Yac		
12 Consumo de hidrogênio											Yh2	
13 Decaimento de Xsu	1				-1							
14 Decaimento de Xaa	1					-1						
15 Decaimento de Xfa	1						-1					
16 Decaimento de Xc4	1							-1				
17 Decaimento de Xpro	1								-1			
18 Decaimento de Xac	1									-1		
19 Decaimento de Xh2	1										-1	
Composto (kgCOD/m³)												
Carboidratos (kgCOD/m³)												
Proteínas (kgCOD/m³)												
Lípidios (kgCOD/m³)												
Consumidores de açúcar (kgCOD/m³)												
Consumidores de aminoácidos (kgCOD/m³)												
Consumidores de ácidos graxos (kgCOD/m³)												
Consumidores de valerato e butirato (kgCOD/m³)												
Consumidores de propionato (kgCOD/m³)												
Consumidores de acetato (kgCOD/m³)												
Consumidores de hidrogênio (kgCOD/m³)												
Inertes particulados (kgCOD/m³)												