

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

SÂMIA MOREIRA JACOB

**APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 NA BIODIGESTÃO
ANAERÓBIA DA VINHAÇA PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO UTILIZANDO A PLATAFORMA EMSO**

**Poços de Caldas/MG
2015**

SÂMIA MOREIRA JACOB

**APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 NA BIODIGESTÃO
ANAERÓBIA DA VINHAÇA PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO UTILIZANDO A PLATAFORMA EMSO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas, Campus Avançado de Poços de Caldas. Área de concentração: Ciência e Engenharia Ambiental. Orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro.

**Poços de Caldas/MG
2015**

J15a Jacob, Sâmia Moreira.
Aplicação do modelo ADM1 na biodigestão anaeróbia da vinhaça para a produção de hidrogênio utilizando a plataforma EMSO / Sâmia Moreira Jacob. – Poços de Caldas, 2015.
89 f. -

Orientador: Rogers Ribeiro.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.
Bibliografia.

1. Vinhaça. 2. Digestão anaeróbia. 3. Plataforma de simulação. 4. Modelos cinéticos. I. Ribeiro, Rogers. II. Título.

CDD: 628

SÂMIA MOREIRA JACOB

**APLICAÇÃO DO MODELO ADM1 NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA
DA VINHAÇA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO A
PLATAFORMA EMSO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

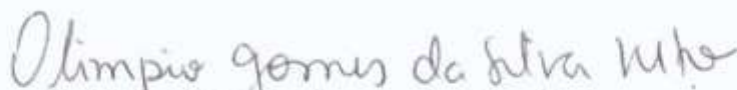
Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 25 de novembro de 2014.



Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Prof. Dr. Olímpio Gomes da Silva Neto

Instituição: Instituto Federal do Sul de Minas



Prof. Dr. Leonardo Henrique S. Damasceno

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram e me influenciaram para manter buscando o conhecimento através do estudo e para o meu noivo que se mostrou companheiro nas horas de necessidade e sempre me amparou e instigou meu empenho, me entusiasmando para o desenvolvimento e desfecho do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir esta oportunidade de realizar o mestrado, de estar no local certo e na hora certa e ainda mais por ter uma segunda chance, mesmo após tomar a decisão de ir morar bem distante da minha família e da Universidade.

Agradeço ao meu orientador que aceitou o desafio de me orientar à distância, mesmo sabendo das dificuldades que passaríamos para a realização deste trabalho. Agradeço a sua grande colaboração, disponibilidade e compreensão.

Agradeço aos meus colegas de mestrado que foram sempre companheiros para os estudos, mas também para os momentos de descontrações e confraternizações. Não posso deixar de agradecer por eles sempre se apresentarem dispostos a ajudar e colaborar quando as dificuldades apareciam, principalmente, quando a distância me impedia da realização de algumas obrigações burocráticas do curso.

Por fim, agradeço à instituição da UNIFAL e aos docentes responsáveis por implantar o sistema de Pós Graduação na Área de Engenharia e Ciência Ambiental no Campus Avançado de Poços de Caldas por nos permitirem essa oportunidade e por todo o aprendizado obtido.

RESUMO

A produção brasileira de etanol atinge volumes superiores a 20 bilhões de litros ao ano, sendo que para cada litro de álcool produzido são gerados cerca de 13 litros de vinhaça, resíduo do processo de destilação para obtenção do etanol. Devido à alta concentração de carga orgânica desse resíduo, algumas propostas para destinação deste é o reaproveitamento dessa matéria por meio da fertirrigação, porém, esta atividade ao longo do tempo confere ao solo e aos mananciais próximos características indesejáveis. Considerando o grande volume de vinhaça produzido, é necessário que novas tecnologias tragam soluções e melhores resultados para o tratamento desse resíduo com alta carga orgânica. O tratamento anaeróbio da vinhaça vem demonstrando ser uma linha de tecnologia muito vantajosa entre as possíveis opções de tratamento. Além conseguir uma remoção aproximada de 50% da carga orgânica desse resíduo, há a geração de metano e hidrogênio, gases combustíveis que podem ser reaproveitados como energia no processo. Entendendo, portanto, essa necessidade, este estudo realizou a avaliação de um modelo cinético adaptado, tendo como base o ADM1, através da sua simulação na plataforma EMSO, analisando as variáveis e coeficientes que regem a cinética da fase acidogênica para a produção de hidrogênio. Nos modelos avaliados, para o reator em batelada foi possível verificar uma previsão da tendência das reações com o modelo, apresentando, para o consumo de substrato avaliado entre os dados do modelo e os dados experimentais um r^2 de 0,97. A produção de hidrogênio avaliada para o reator em batelada teve convergência com os resultados experimentais avaliados, apresentando r^2 de 0,95. Dessa forma, o modelo batelada conseguiu prever os dados experimentais ao longo do tempo. Para o modelo APBR, os dados modelados conseguiram convergir com a curva do modelo para os dados de pH, com variação média em 9% entre os valores. Não foi possível chegar a uma conclusão sobre o modelo conseguir descrever o comportamento do reator para a produção de hidrogênio e consumo de substrato, visto que os dados experimentais não apresentaram uma tendência, de qualquer forma, a variação entre os valores experimentais e modelados para as duas variáveis foi de 7%.

Palavras-Chave: Vinhaça. Digestão anaeróbia. Plataforma de simulação. Modelos cinéticos.

ABSTRACT

The ethanol production in Brazil overtake volumes of 20 billion of liters per year and for each liter of alcohol is produced about 13 liter of vinasse, waste from distillation for alcohol production. Due the high charge of organic matter in this waste, some proposals for the destination of vinasse is the reuse of this in the fertigation, although this activity over time provide to soil and water sources nearby undesirable characteristics with respect to quality. Taking account the volume of produced vinasse, it's necessary that new technology bring solutions and better results for the treatment of this waste with high charge of organic matter. The vinasse anaerobic treatment has been showing as an option of technology very advantageous among the other possibilities of treatment. The treatment gets about 50% of organic matter removal and also can produce hydrogen and methane, two combustion gases that have the possibility of them use as energy in the process. In this context, new studies for the feasibility and structuring of the factor and variables of the vinasse treatment process bring great benefits and readiness for the real application. Understanding, therefore, this requirement, the research realize an evaluation of a kinetic personalized model, based on ADM1, through the simulation in EMSO platform, finding the parameters and calibrating the variables e coefficients that takes the kinetics of acidogenic stage for the hydrogen production. In a model built for batch reactor, was possible to verify the preview of reaction's tendency, showing, for the substrate uptake data, comparing between the experimental data and the model data a r^2 of 0,97. The hydrogen production evaluated for the batch reactor had a convergence with the experimental results, getting a r^2 of 0,95. In this way, the batch model could preview the experimental data over time. For APBR, the modified model results was able to converge with the experimental data for pH, with a variation of 9% between the values. It has not been possible to reach a conclusion if the model can describe the behavior of the reactor for hydrogen production and consumption of substrate, whereas the experimental data did not show a trend, anyway, the variation between experimental and modeled values for both variables was about 7%.

Key Words: Vinasse. Dark fermentation. Simulation platform. Kinetic models.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma dos processos bioquímicos envolvidos na digestão anaeróbia.....	18
Figura 2 - Configuração e balanço de massa de reator operado em batelada.....	23
Figura 3 - Configuração e balanço de massa de reator contínuo de mistura perfeita.....	24
Figura 4 - Configuração e balanço de massa de reator contínuo de fluxo pistonado.....	25
Figura 5 - Gráficos de análise de sensibilidade.....	41
Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada ao estudo do reator acidogênico utilizando o ADM1.....	47
Figura 7 - Gráfico com dados experimentais de consumo do substrato obtidos do artigo de Gadhamshetty et al. (2010) comparados com os dados de consumo de substrato modelado para reator BSTR.....	67
Figura 8 - Gráfico com os dados experimentais de produção acumulada de hidrogênio obtidos do artigo de Gadhamshetty et al. (2010) comparados com a produção acumulada de hidrogênio modelada para reator BSTR.....	68
Figura 9 - Gráfico do consumo modelado da DQO da vinhaça comparado com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).....	70
Figura 10 - Gráfico do pH modelado comparado com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).....	72
Figura 11 - Gráfico da vazão de hidrogênio modelada comparada com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo da produção de hidrogênio por diferentes microrganismos.	19
Tabela 2 - Reações acidogênicas em condições anaeróbicas.	20
Tabela 3 - Produção de H ₂ a partir de diferentes substratos.	21
Tabela 4 - Coeficientes das velocidades das reações bioquímicas e equações das velocidades cinéticas do ADM1 para compostos solúveis (i=1-12; j=1-19).	38
Tabela 5 - Composição da vinhaça utilizada como substrato das reações acidogênicas.	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ADM1 – *Anaerobic digestion model N°1*

APBR – *Anaerobic pack bed reactor*

BSTR – *Batch stirred tank reactor* ou reator em batelada de mistura perfeita

COV – Carga orgânica volumétrica

COVa – Carga orgânica volumétrica aplicada

CSTR – *Continuos stirred tank reactor* ou reator contínuo de mistura perfeita

DQO – Demanda química de oxigênio

EMSO – *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*

MBBR – *Moving bed bio-reactor*

PFR – *Plug flow reactor* ou reator de fluxo pistonado

pH – Potencial hidrogeniônico

r^2 – Coeficiente de determinação

TDC – Tempo de detenção celular

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Aproveitamento energético e a produção de hidrogênio	17
3.2	Reatores e seus diferentes regimes de operação	22
3.3	Modelagem cinética e o ADM1	26
3.3.1	<i>Reações bioquímicas adotadas no ADM1</i>	27
3.3.2	<i>Reações Físico-químicas adotadas no ADM1</i>	32
3.3.3	<i>A modelagem do ADM1 na fase acidogênica visando à produção de H₂</i>	39
3.4	Simulação na plataforma EMSO	42
4	METODOLOGIA	46
4.1	Modelagem da fase acidogênica da biodigestão anaeróbia	48
4.2	Etapa 1 – Estudo do modelo ADM1 para um reator em batelada	48
4.2.1	<i>Modelagem do balanço de massa para o reator em batelada</i>	49
4.2.2	<i>Modelagem cinética das reações bioquímicas de consumo de substrato, produção de biomassa e compostos da acidogênese para reator em batelada</i>	50
4.2.3	<i>Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico para reator em batelada</i>	51
4.2.4	<i>Conversão das unidades de concentração utilizadas no ADM1</i>	53
4.2.5	<i>Avaliação da etapa I</i>	54
4.3	Etapa 2 – Modelação de reator de fluxo contínuo com leito fixo com base no modelo ADM1	54
4.3.1	<i>Balanço de massa para um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR)</i>	57
4.3.2	<i>Modelagem cinética das reações de consumo de substrato para produção de biomassa e compostos da acidogênese para o balanço adaptado para reator de leito fixo</i>	58
4.3.3	<i>Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico para o balanço adaptado para reator de leito fixo</i>	61
4.3.4	<i>Balanço do carbono inorgânico para o balanço de massa adaptado para reator de leito fixo</i>	62

4.3.5	<i>Modelagem da vazão de biogás e concentrações de hidrogênio e gás carbônico para o balanço adaptado para reator de leito fixo</i>	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE	83

1 INTRODUÇÃO

A vinhaça, que é o resíduo líquido gerado nos processos de fermentação e destilação para produção de etanol, vem sendo estudada devido à grande dificuldade de destinação desse resíduo. O seu grande potencial poluidor devido ao seu alto teor de matéria orgânica vem provendo material para pesquisas com o intuito de incorporar à necessidade de tratamento desse resíduo uma solução para as indústrias sucroalcooleiras. Este é o caso de estudo desta pesquisa, que pretende, em uma das etapas de tratamento para a redução da concentração de matéria orgânica da vinhaça, utilizá-la como fonte para produção de hidrogênio.

Mesmo com uma alta geração desse resíduo por produção de etanol, em média 13L de vinhaça para cada 1L de etanol produzido (BNDES; CGEE, 2008; WILLINGTON; MARTEN, 1982), a principal destinação final da vinhaça adotada pelas empresas sucroalcooleiras no Brasil ainda é a fertirrigação das lavouras, a qual ocorre em sua grande maioria sem qualquer tratamento prévio desse resíduo. A realização contínua dessa atividade, sem qualquer estudo ou estrutura adotada para minimizar o potencial poluidor da vinhaça, pode levar a danos à qualidade do solo e água, seja em corpos hídricos próximos à área de realização da atividade ou do próprio lençol freático local. Sendo assim, há uma necessidade urgente de novas alternativas de destinação e tratamentos viáveis para solucionar esse passivo ambiental que vem se desenvolvendo nesse setor industrial.

Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento e o reaproveitamento da vinhaça, destaca-se o emprego da digestão anaeróbia. O tratamento para a remoção de matéria orgânica (DQO) da vinhaça a partir do processo anaeróbio, em geral, atinge eficiências superiores a 50%, além de apresentar vantagens como a baixa geração de lodo, o baixo consumo de energia e a possibilidade de geração de compostos com alto potencial combustível, como o metano e hidrogênio, em comparação com o tratamento aeróbio (LEITÃO et al., 2006; MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; WILKIE et al., 2000.).

Yu et al. (2002), citam que o uso de hidrogênio como fonte de energia limpa é promissor por apresentar vantagens ao uso dos combustíveis convencionais por não gerar poluentes além de ter um alto poder calorífico. Segundo Nath e Das (2004), o hidrogênio apresenta maior retorno no âmbito energético, chegando a possuir um poder calorífico 2,75 vezes maior do que os hidrocarbonetos.

Baseando-se na possibilidade de produção de hidrogênio proveniente do tratamento anaeróbio de efluentes com carga orgânica e no contexto do necessário tratamento da vinhaça

antes da sua disposição no solo, o presente trabalho tem a proposta de avaliar o modelo cinético para a digestão anaeróbia, o “*Anaerobic Digestion Model N^o.1*” (ADM1) do *IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes* escrito por Batstone et al., aplicando-o especificamente para a digestão anaeróbia da vinhaça na produção de hidrogênio em um reator com leito empacotado.

O modelo foi aplicado na plataforma de simulação EMSO - *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization* e avaliado com o intuito de realizar a calibragem dos dados obtidos de modo a ser utilizado como uma ferramenta para previsão e aperfeiçoamento de operações da fase acidogênica, inerente ao processo de tratamento anaeróbio.

2 OBJETIVOS

O presente estudo tem por objetivo principal a adaptação e avaliação de um modelo cinético adaptado do ADM1, originalmente modelado para reator ideal contínuo de mistura perfeita, para a produção de hidrogênio proveniente da fase acidogênica da anaerobiose em reator contínuo com leito fixo, utilizando como substrato a vinhaça da cana de açúcar.

Para a concretização do objetivo principal, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- a) Obter um modelo cinético mais simples adaptado do ADM1 da fase acidogênica operado em batelada para produção de hidrogênio;
- b) Avaliar o modelo adaptado de acordo com dados experimentais já existentes, para a sua posterior adequação para reator contínuo;
- c) Obter um modelo cinético adaptado do ADM1 da fase acidogênica para produção de hidrogênio para reator anaeróbico operado em modo contínuo com leito fixo tendo como base um modelo de mistura perfeita;
- d) Avaliar o modelo adaptado de acordo com dados experimentais já existentes, levando em consideração os parâmetros e forma de operação utilizados pelo autor do experimento, comparados com os utilizados no ADM1.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de etanol, independentemente do tipo de matéria-prima utilizada, ocorre em duas etapas principais: a fermentação da fonte de açúcar, formando o vinho que é uma solução alcoólica, e a destilação do vinho, processo no qual há a produção do etanol, mas onde também há a geração do resíduo chamado vinhaça, que é o líquido remanescente após a destilação. A vinhaça resultante destes processos pode variar em sua composição, como quantidade de matéria orgânica degradável (DQO) e também de componentes não biodegradáveis, mas tendem a apresentar, segundo Silva, Griebeler e Borges (2006), em sua totalidade, elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrato e potássio e meio ácido e corrosivo, devido ao emprego do ácido sulfúrico nas dornas de fermentação, e elevada temperatura de descarte após a destilação.

A destinação desse resíduo apresenta hoje uma das grandes problemáticas para as indústrias sucroalcooleiras, pois além de suas características poluentes, a vinhaça é gerada em grande quantidade comparativamente à quantidade de etanol produzida. Essa relação depende do processo e operação utilizados, mas os valores usualmente utilizados para essa relação são de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido. Considerando uma produção de 20 bilhões de litros de etanol ao ano, com perspectiva de crescimento, as indústrias brasileiras do setor tem a responsabilidade de destinar ao ano cerca de 300 bilhões de litros de vinhaça (FREIRE; CORTEZ, 2000).

A principal forma de destinação adotada pelas sucroalcooleiras é o aproveitamento desse resíduo através da fertirrigação como forma de nutrir o solo dos próprios canaviais que suprem a indústria, uma vez que esse apresenta altos teores de matéria orgânica e nutrientes, principalmente potássio (CUNHA et al., 1981). Porém, sem a adoção de qualquer estrutura ou procedimento definido após um estudo para essa destinação, e sem um acompanhamento da transformação dos meios onde esse resíduo é aplicado, como ocorre na maioria dos casos, essa atividade pode trazer grandes prejuízos ao meio ambiente local.

Os valores de matéria orgânica presentes na vinhaça de cana de açúcar, de acordo com Mutton, Rossetto e Mutton (1987), podem ir de 20 a 35g de DQO/L para vinhaça proveniente do caldo de cana e melaço, respectivamente. Esses valores representam a demanda de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, ou seja, sua decomposição. Dessa

forma, se a vinhaça entrar em contato com meios aquáticos, esta poderá consumir uma quantidade muito grande do oxigênio dissolvido na água, podendo causar a mortandade de peixes entre outros seres vivos que dependem do oxigênio em sua respiração. Como parâmetros de comparação do potencial poluidor, a DQO de esgotos domésticos que são hoje um grande problema ambiental em muitas cidades por estes poluírem os meios aquáticos, dos quais a própria cidade depende para seu sustento hídrico, chega a valores altos quando a DQO é de 0,8g/L.

Outro problema relacionado à aplicação da vinhaça na forma de fertirrigação são as mudanças significativas na qualidade dos solos que recebem grandes volumes desse resíduo e absorvem parte de suas características. Os solos tratados com a vinhaça pela fertirrigação apresentam uma melhoria em sua característica fértil para a vegetação, porém podem apresentar lixiviação, além de alterações no pH natural do solo, dependendo das características do solo (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2006).

Devido a todos os impactos descritos acima é que encontramos hoje um grande esforço do setor produtor de açúcar e álcool em conjunto com pesquisadores para encontrar novos meios de destinação, tratamento ou até novas utilidades para este resíduo, permitindo que esse seja reutilizado ou até reciclado de forma a otimizar o ciclo da indústria sucroalcooleira por meio de novas tecnologias.

O tratamento anaeróbio da vinhaça vem sendo estudado por muitos pesquisadores, os quais vem encontrando resultados positivos em relação aos valores de remoção de matéria orgânica alcançados. Wilkie et al. (2000) e Ferraz Júnior (2013) conseguiram valores próximos à 50% de remoção da DQO.

O tratamento anaeróbio possui outros atrativos como o baixo consumo energético e baixa produção de lodo em comparação com o tratamento aeróbio, além da possibilidade de produção de gases combustíveis como metano e hidrogênio que podem ser incorporados no ciclo de produção da própria sucroalcooleira para produção de calor ou energia.

A vinhaça gerada a partir de melaço de cana apresenta maiores concentrações de matéria orgânica em comparação ao de caldo de cana, o que faz se apresentar, sem uma análise mais aprofundada, mais interessante em termos de produção de compostos energéticos, porém, com a análise dos compostos dos dois tipos de vinhaça é possível verificar que a proveniente do melaço possui elevados teores de compostos de baixa biodegradabilidade em comparação à vinhaça proveniente do caldo de cana, o que faz dessa o resíduo com maior perspectiva de aproveitamento energético por meio do tratamento anaeróbio.

Há um grande interesse atualmente na produção do biohidrogênio, denominação para o hidrogênio gasoso formado por meio do metabolismo de microrganismos, pois o hidrogênio apresenta um poder calorífico 2,5 vezes maior que os hidrocarbonetos e 1,5 vezes maior que o metano. Além disso, é um gás que não gera poluentes na sua combustão gerando apenas água (H₂O).

Alguns estudos estão avaliando o uso de dois tipos de tratamento anaeróbio da vinhaça, por reatores acidogênicos e metanogênicos, visando a produção de hidrogênio, concomitante com a produção do metano, o que gera um aproveitamento energético ainda maior, conforme apresentado por Ferraz Júnior (2013) que conseguiu uma produção de energia de 27,5% superior no sistema combinado em comparação ao sistema metanogênico único.

Visto que a aplicação rotineira da vinhaça sem tratamento prévio no solo através da fertirrigação é um processo reconhecido como o padrão de destinação desse resíduo e, tendo hoje vastos trabalhos desenvolvidos sobre o impacto poluidor dessa atividade, é imprescindível que esse setor desenvolva atividades e pesquisas para adoção de novas tecnologias com o intuito de alterar a visão negativa dessa atividade em âmbito nacional.

3.1 Aproveitamento energético e a produção de hidrogênio

As pesquisas por uma nova fonte de energia que possibilite a substituição aos hidrocarbonetos tem tido grande representação devido à fonte escassa e aos problemas políticos com relação ao abastecimento energético com o petróleo. Dessa forma, o biohidrogênio se apresentou como uma possibilidade inovadora para atendimento à demanda energética global que tende a aumentar, sendo considerada uma fonte de energia renovável, podendo ser gerada no processo de tratamento de águas residuárias, e para o meio ambiente visto ser um combustível que libera em sua queima nada mais que vapor de água.

Há três formas definidas para obtenção do biohidrogênio: a biofotólise, fotodecomposição e fermentação acidogênica. Os dois primeiros processos são classificados como fotobiológicos, por precisarem de luz para serem realizados, enquanto a acidogênese apresenta-se mais vantajosa, pois não necessita da luz como doadora de energia para as suas reações, possui uma taxa de produção maior e uma taxa de crescimento microbiológico bem

melhor que a dos outros processos, permitindo o uso de resíduos sólidos e efluentes como substrato (ACEVES-LARA et al., 2008).

A fermentação é a designação para o processo metabólico anaeróbico de leveduras ou bactérias, a qual é formada por cinco principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo que vários caminhos podem ser percorridos até chegar ao composto final da digestão da matéria orgânica. A Figura 1 abaixo demonstra as vias metabólicas possíveis dentro da anaerobiose:

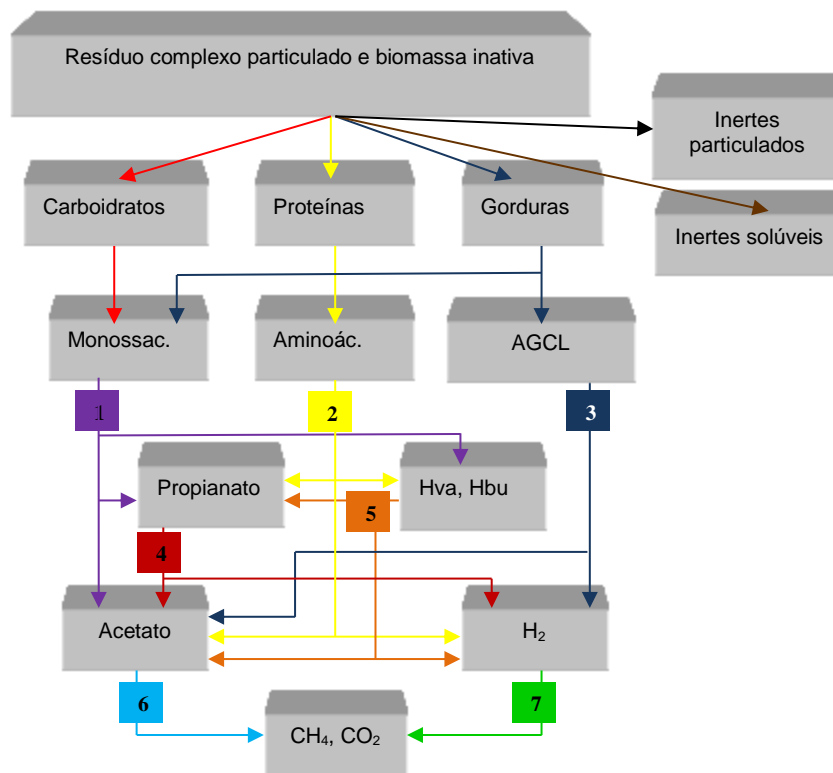


Figura 1 - Fluxograma dos processos bioquímicos envolvidos na digestão anaeróbia.

Legenda: (1) acidogênese de açúcares; (2) acidogênese de aminoácidos, (3) acetogênese de AGCL (Ácidos Graxos de Cadeia Longa); (4) acetogênese de propionato; (5) acetogênese de butirato (Hbu) e valerato (Hva); (6) metanogênese acetoclástica; (7) metanogênese hidrogenotrófica.

Fonte: Adaptado de Batstone et al. (2002).

Conforme visto na Figura 1, o hidrogênio pode ser produzido por microrganismos acidogênicos e acetogênicos, podendo ser formada na digestão de compostos mais complexos como carboidratos, proteínas e gorduras e de compostos de média complexidade em relação ao processo da digestão, como cadeias longas de ácidos graxos, o propionato, ácido butírico e ácido valérico.

As principais espécies de microrganismos produtores de hidrogênio identificados no processo de acidogênese do carboidrato são *Enterobacter*, *Bacillus* e *Clostridium* (HAWKES et al., 2002). De acordo com levantamentos realizados em estudos sobre a rentabilidade energética de cada espécie, foi desenvolvida a Tabela 1 com os microrganismos estudados e os valores de conversão em hidrogênio:

Tabela 1 - Comparativo da produção de hidrogênio por diferentes microrganismos.

Produção de hidrogênio por diferentes microrganismos	
Microrganismo	Produção de hidrogênio (mol de H ₂ / mol de glicose)
<i>Clostridium beijerinckii</i>	2,81
<i>Enterobacter cloacae</i>	1,86
<i>Citrobacter</i> sp.	2,5
<i>Escherichia coli</i>	2,0

Fonte: Adaptado de Shida (2008) e Vardar-Schara, Maeda e Wood (2008).

Os microrganismos acima contemplados nas pesquisas apresentam características diferentes de acordo com as restrições para seu metabolismo. Os microrganismos *Enterobacter*, *Escherichia coli*, *Citrobacter* sp. são consideradas fermentativas facultativas, pois conseguem metabolizar pela fermentação ou pela respiração aeróbia, dependendo das características do meio, enquanto o *Clostridium* sp. é considerada anaeróbia restrita, ou seja, consegue realizar seu metabolismo somente pelo processo de fermentação, sendo sensível às concentrações de oxigênio presentes no meio (VARDAR-SCHARA; MAEDA; WOOD, 2008).

Apesar de apresentar rendimentos mais baixos na conversão de glicose em H₂, as espécies facultativas têm vantagens para realização de experimentos, pois conseguem manter suas atividades caso tenham contato acidental com o oxigênio e possuem uma velocidade de crescimento e produção de H₂ maior. (VARDAR-SCHARA; MAEDA; WOOD, 2008).

Segundo Aceves-Lara et al. (2008), as reações acidogênicas associadas à produção de hidrogênio assumindo a composição da biomassa equivalente a C₄H₇O₂N, assim como é feito na literatura de estudos da área, como por exemplo por Chen et al. (2006), são descritas na Tabela 2.

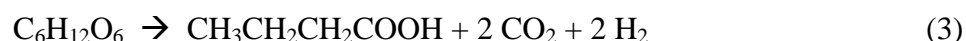
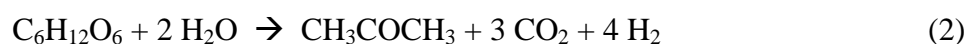
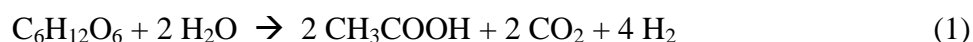
Tabela 2 - Reações acidogênicas em condições anaeróbicas.

Representação das equações químicas das reações no processo de acidogênese	
$C_6H_{12}O_6 + 1,07H_2O + 0,28NH_3$	$\rightarrow 0,28C_4H_7O_2N + 1,63C_2H_4O_2 + 3,26H_2 + 1,63CO_2$
$C_6H_{12}O_6 + 1,63H_2 + 0,28NH_3$	$\rightarrow 0,28C_4H_7O_2N + 1,63C_3H_6O_2 + 2,18H_2O$
$C_6H_{12}O_6 + 0,22NH_3$	$\rightarrow 0,22C_4H_7O_2N + 0,85C_4H_8O_2 + 1,71H_2 + 1,71CO_2 + 0,45H_2O$
$C_6H_{12}O_6 + 0,26NH_3$	$\rightarrow 0,26C_4H_7O_2N + 0,54C_2H_4O_2 + 0,54C_3H_6O_2 + 0,28C_4H_8O_2 + 1,11CO_2 + 1,11H_2 + 0,45H_2O$
$C_6H_{12}O_6 + 0,11NH_3$	$\rightarrow 0,11C_4H_7O_2N + 1,43C_2H_4O_2 + 0,06C_3H_6O_2 + 0,5C_4H_8O_2 + 0,53CO_2 + 0,74H_2$

Fonte: Furigo Júnior, 2009.

A fermentação inicia-se com a quebra da molécula de glicose ou de outro substrato fornecido para o meio. A via glicolítica é realizada tanto no metabolismo dos organismos facultativos quanto dos organismos anaeróbios estritos, a partir dessa etapa do processo, muitas vias metabólicas podem ser seguidas (ZANINE; OLIVEIRA; SANTOS, 2007).

Para os anaeróbios facultativos a conversão máxima da glicose em hidrogênio é de 2 mol de H_2 por mol de glicose (VARDAR-SCHARA; MAEDA; WOOD, 2008), enquanto para anaeróbios estritos são produzidos 2 mols de hidrogênio por mol de glicose na oxidação dos produtos da glicose, e mais 2 mols de hidrogênio por mol de glicose podem ser produzidos na quebra da glicose, dando um total de 4 mol de H_2 por mol de glicose, apesar desse valor não ser alcançado na prática (FURIGO JÚNIOR, 2009). Abaixo seguem as reações químicas resultando em diferentes produtos devido à existência de diversas vias metabólicas:



Vardar-Schara, Maeda e Wood (2008) afirmam que os maiores rendimentos obtidos para produção de H_2 são quando o acetato ou acetona são os produtos, enquanto os menores rendimentos são verificados quando há a produção de álcoois, por estes carregarem hidrogênio em algumas ligações nas suas moléculas. Logan, Kim e Ginkel (2002) fizeram a análise estequiométrica das máximas conversões que poderiam ser obtidas de diferentes substratos em hidrogênio e verificaram uma conversão máxima da sacarose de 8 mols de H_2

por mol de sacarose e de 4 mols de H_2 por mol de glicose. Os resultados para outros substratos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Produção de H_2 a partir de diferentes substratos.

Substrato (S)	H_2 produzido (mol/mol de S)	Máximo H_2 produzido (mol/mol de S)	Conversão (%)
Glicose	0,92	4	23
Sacarose	1,8	8	23
Amido de batata	0,59	4	15
Lactato	0,01	2	0,5
Celulose	0,003	4	0,075

Fonte: Logan, Kim e Ginkel (2002).

O substrato a ser selecionado deve possuir disponibilidade, baixo custo e uma boa biodegradabilidade, sendo a glicose um dos principais substratos apontados como um substrato adequado para a produção de hidrogênio (CHEN, 2008). Como no presente trabalho a situação é inversa, pois estamos avaliando se a vinhaça, que é um resíduo, apresenta uma boa produção de hidrogênio, verificando uma opção útil para aproveitamento dessa, não teremos um substrato próximo do ideal para a biodigestão, pois este apresentará quantidades de resíduos inertes, compostos de difícil biodegradabilidade, podendo conter até compostos inibitórios do processo de biodigestão que deverão ser ponderados para o desenvolvimento desse estudo.

Há outros fatores, além da biomassa e o tipo de substrato, que influenciam para a conversão do H_2 nos processos metabólicos fermentativos, dentre eles os fatores de destaque são as concentrações de entrada do substrato, valores baixos de pH, acúmulo de hidrogênio dissolvido no meio, altas pressões parciais de hidrogênio e a produção de lactato a partir do piruvato, que competirá com a reação de produção do hidrogênio, (LOGAN; KIM; GINKEL, 2002; VARDAR-SCHARA; MAEDA; WOOD, 2008).

Tem sido demonstrado que a variação no pH acarreta em significativas alterações nas taxas de produção dos diferentes componentes finais da acidogênese, pois um pH abaixo de 5 pode induzir à esporulação das bactérias, segundo Rodriguez et al., 2006.

O tempo de detenção hidráulica (TDH) que é o tempo de residência do líquido no reator determinado, para reatores contínuos, pela razão entre a vazão (Ex.: m^3/dia) e o volume do tanque (Ex.: m^3) e a carga orgânica volumétrica aplicada (COVa), que é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica (Ex.: Kg DQO) que é alimentada por unidade de volume do

reator (Ex.: m³) por unidade de tempo (Ex.: dia). também se apresentam como importantes fatores influenciadores na produção do hidrogênio conforme Logan, Kim e Ginkel (2002) e Ferraz Júnior (2013) demonstraram em suas pesquisas.

Apesar de a fermentação ser um processo relativamente simples para a obtenção do hidrogênio, a principal dificuldade com relação ao controle do processo está em selecionar culturas de microrganismos que não consumam o hidrogênio em seu metabolismo, como as bactérias metanogênicas e sulforredutoras que consomem o hidrogênio para produção de metano e sulfeto (ALVES; ABREU, 2004).

Há estudos que estão pesquisando os reatores anaeróbios de duas fases, que são reatores onde a acidogênese e a metanogênese ocorre em reatores separados, evitando o consumo do hidrogênio e intensificando a produção de cada gás nos respectivos reatores. Ferraz Júnior (2013) conseguiu bons resultados com este tipo de formatação dos reatores, aumentando além de tudo, a produção do metano, em comparação com a estrutura para o reator misto.

3.2 Reatores e seus diferentes regimes de operação

Os limites em que ocorrem as reações químicas são chamados reatores. Todos os reatores, seja para processos químicos ou bioquímicos, obedecem alguns regimes de operação os quais vão caracterizar a cinética do reator e irão influenciar diretamente nas reações químicas e/ou bioquímicas que ocorrerão em seu volume útil (volume do reator ocupado por um meio, geralmente pelo meio líquido, onde os componentes presentes poderão reagir).

Na prática, as condições em um reator são geralmente significativamente diferentes do que os requisitos para reatores ideais utilizados na definição das cinéticas de reação. Normalmente, um reator em escala não é um sistema fechado com temperatura, pressão e composição uniformes em sua totalidade, o que o diferencia de um reator ideal. Estas condições podem raramente ou nunca ser conhecidas mesmo em reatores experimentais, projetados para a medição de taxas de reação (DAVIS; DAVIS, 2003). Por isso, são utilizadas as equações para reatores ideais para a modelagem das cinéticas de reações e, posteriormente, é realizada alguma adaptação no modelo de acordo com dados experimentais obtidos no reator estudado especificamente.

Na verdade, a cinética de reação não pode ser medida diretamente em um sistema fechado, nos reatores, a composição do sistema varia com o tempo e a cinética de reação então é inferida ou calculada a partir destas medições.

Os reatores podem ser classificados quanto ao seu regime hidráulico e, conforme Levenspiel (1999), são consideradas três principais formas de operação hidráulica para reatores, as quais são apresentadas, a seguir:

a) Operação em batelada ou descontínuo (BSTR – *Batch Stirred Tank Reactor*)

Esse reator ideal caracteriza-se por apresentar um fluxo descontínuo, não há entrada ou saída durante o processo, além de se considerar a mistura perfeita ou completa, ou seja, para um reator ideal considera-se que não há variações espaciais na concentração, temperatura, pressão ou velocidade de reação dentro no reator.

Um reator em batelada possui a seguinte configuração de balanço de massa, conforme a Figura 2:

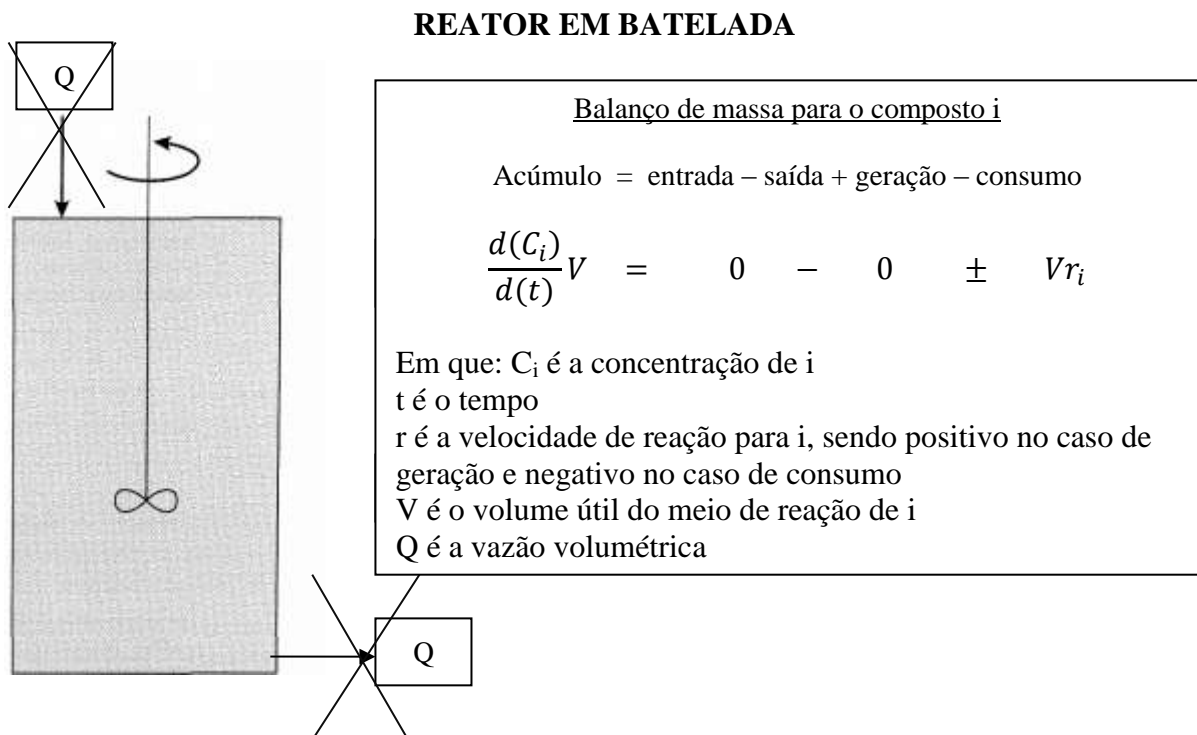


Figura 2 - Configuração e balanço de massa de reator operado em batelada.
 Fonte: Da autora.

b) Operação em reator contínuo de mistura perfeita (CSTR – *Continuous-Stirred Tank Reactor*):

Esse reator ideal caracteriza-se por apresentar fluxo contínuo de entrada e saída de reagentes e mistura completa, em todos os pontos do reator a temperatura, pressão e concentração são as mesmas, seja próximo da entrada do fluxo ou próximo da saída. Para um reator estacionário, os fluxos de entrada e saída são idênticos, não alterando o volume útil do reator.

Um reator de fluxo contínuo de mistura perfeita com regime permanente possui a seguinte configuração de balanço de massa, conforme a Figura 3:

REATOR CONTÍNUO DE MISTURA PERFEITA (CSTR)

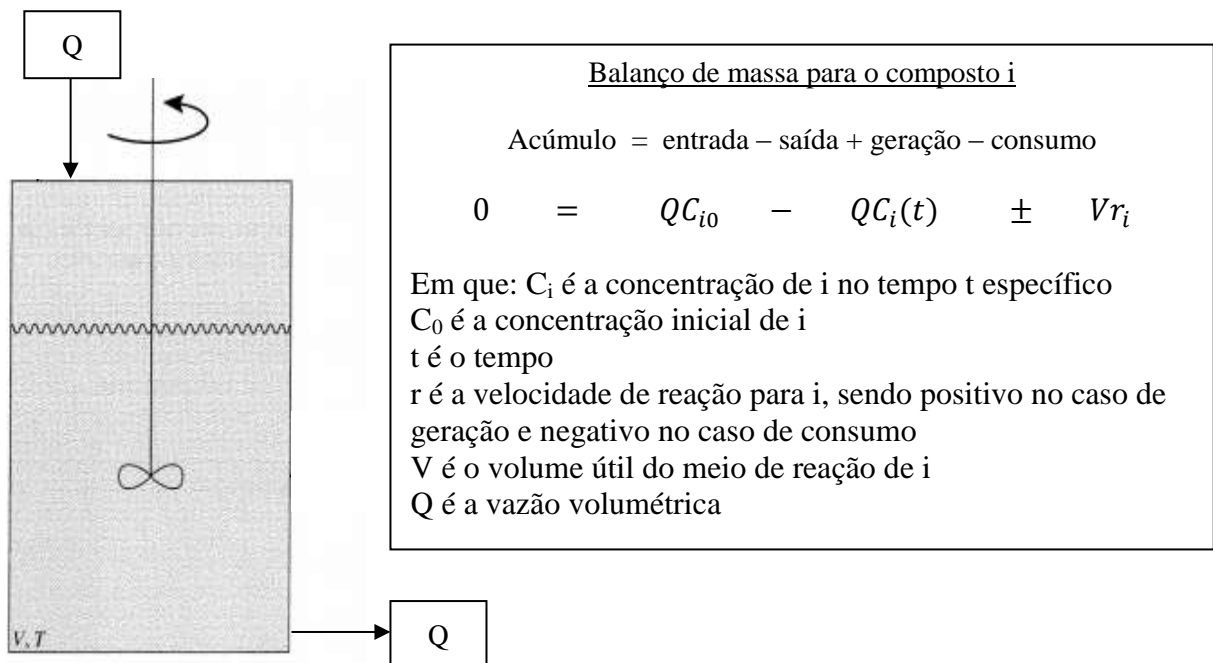


Figura 3 - Configuração e balanço de massa de reator contínuo de mistura perfeita.
Fonte: Da autora.

c) Operação em reator tubular ou reator de fluxo pistonado (PFR – *Plug Flow Reactor*):

Esse reator caracteriza-se por apresentar forma tubular com fluxo contínuo pistonado, no qual a reação química ocorre à medida que os reagentes escoam através desse tubo. A taxa de reação química varia ao longo do tubo, criando um gradiente de concentração na direção axial do reator. Para o reator ideal o escoamento do fluido é ordenado, não havendo mistura ou sobreposição de nenhum elemento de volume no seu interior seja radialmente ou axialmente.

Considerando que as propriedades do fluído variam de acordo com a sua evolução ao longo do tanque, a referência torna-se a sua localização de acordo o comprimento do tanque. Assim o fator diferencial será dL , sendo L o comprimento do reator.

Um reator de fluxo pistonado com regime permanente possui a seguinte configuração de balanço de massa, conforme a Figura 4:

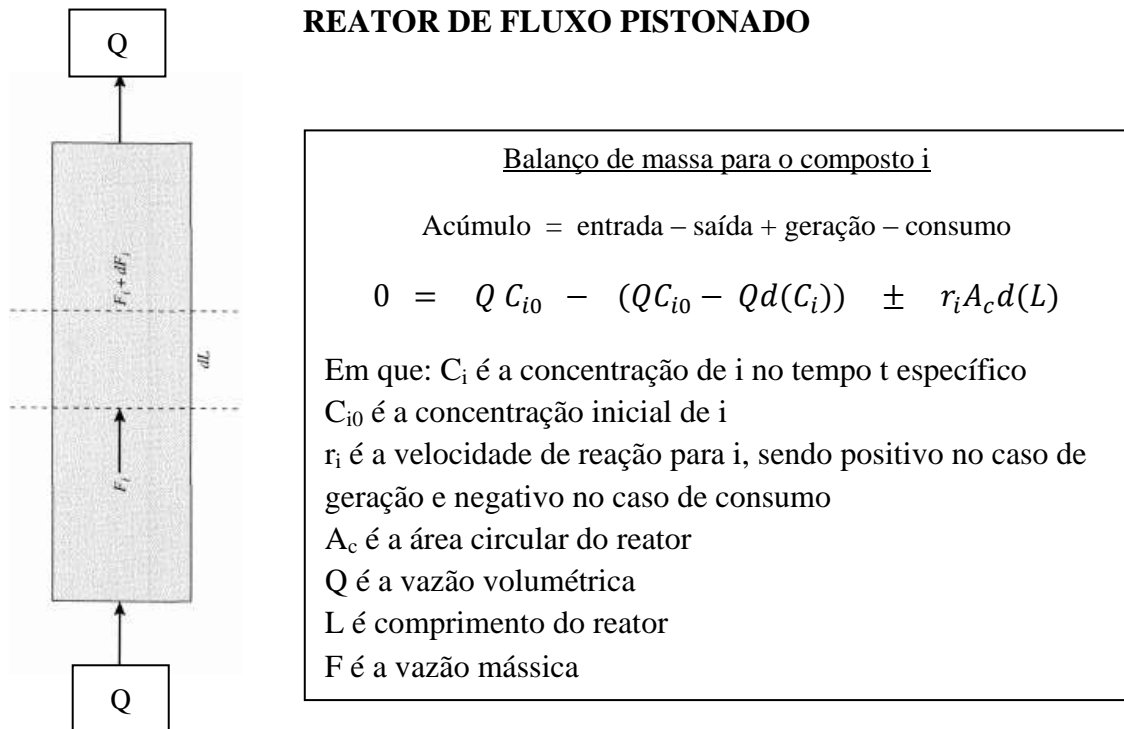


Figura 4 - Configuração e balanço de massa de reator contínuo de fluxo pistonado.
 Fonte: Da autora.

É importante enfatizar que os reatores em escala industrial estão longe de seguir um regime padrão ideal conforme as teorias apresentadas acima. Todos os reatores com operação de CSTR ou batelada apresentam pontos mortos, onde não apresentam mistura e as reações são escassas. E todos os reatores com operação de PFR apresentam mistura, difusão e dispersão desviando do padrão ideal de fluxo pistonado.

Além desses regimes ideais, devemos considerar que alguns reatores não seguem exatamente esses padrões, como é caso dos reatores com leito fixo (Ex.: APBR – *Anaerobic Pack Bed Reactor*) ou mesmo leito móvel (Ex.: MBBR – *Moving Bed Bio-Reactor*) e os reatores que apresentam diferentes composições (concentrações) durante o seu fluxo como é o caso do reator de manta de lodo (UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*).

3.3 Modelagem cinética e o ADM1

Os modelos matemáticos auxiliam de maneira veemente os trabalhos laboratoriais e de escala piloto, conseguindo prever, quando bem acurado, comportamentos que na prática poderiam levar um tempo muito longo para se obter os dados. Além disso, em escala plena, os modelos também podem auxiliar na operação, na tomada de decisões em casos de incidentes inesperados, nos cálculos de automação da operação, definição de estabilização das reações e, finalmente, otimização dos resultados e diminuição dos custos.

O modelo cinético é um modelo que utiliza a estrutura dos modelos matemáticos, levando em conta o balanço, variáveis e constantes físico-químicos, bioquímicos, energéticos, de massa e do comportamento hídrico que ocorrem dentro de um reator. Esses modelos ordenam e interligam as variáveis de estado, as variáveis externas e os parâmetros do sistema. Em resultado, obtém-se um sistema de relações que se espera poder descrever adequadamente o processo (FLOR, 2006; JEPPSSON, 1996).

Os modelos cinéticos podem explicar o comportamento da fermentação quantitativamente através da descrição da relação entre as principais variáveis e podem fornecer informações úteis para as análises e operação do processo de fermentação. (MU; WANG; YU, 2006).

Segundo Garcia (2003) e Jeppson (1996), na condição em que ao se realizar os balanços de massa, energia e quantidade de movimento, for considerado um volume de controle infinitesimal ao invés de se realizar para todo o volume do reator, a estrutura matemática pode ser formulada por meio de equações diferenciais, caracterizando assim o modelo dinâmico.

Uma forma de aprofundar na modelação da produção do hidrogênio é utilizando uma estequiometria variável de produtos no processo de digestão anaeróbia (ACEVES-LARA et al., 2008), ou seja, a utilização de diferentes condições para a produção do hidrogênio. Em situações dinâmicas, entretanto, a vantagem de utilizar uma estequiometria variável não foi demonstrada claramente já que as simulações foram próximas àquelas obtidas por modelos com estequiometria fixa, e nenhum dado experimental foi disponibilizado para validar a aproximação (RODRIGUES et al., 2006).

Aceves-Lara et al. (2008) afirmam que muitas aproximações foram desenvolvidas para modelar a produção anaeróbia de biohidrogênio, como estudos cinéticos utilizando a equação modificada de Gompertz (CHEN et al., 2006; MU; YU; WANG, 2007), a equação modificada

de Monod (CHEN et al., 2006; LIN et al., 2007; ZHENG; YU, 2005) e a cinética de dois-substratos (WHANG et al., 2006) para modelos estáticos. Ainda segundo ACEVES-LARA et al. (2008), umas das últimas aproximações adaptou um modelo anteriormente desenvolvido para a completa digestão anaeróbia, o ADM1, ou Modelo da Digestão Anaeróbia 1 da IWA. Porém, segundo Peiris et al. (2005), os dados experimentais não foram muito bem acurados para ambos, produção de biohidrogênio e concentração dos intermediários na fase líquida.

O ADM1 é um modelo cinético abrangente o qual insere em toda a sua estrutura a biodigestão anaeróbia de compostos variados, desde a hidrólise, quebra de compostos complexos, até os produtos finais da fermentação, os quais dependem das vias metabólicas escolhidas. Dessa forma, no próprio artigo, Batstone et al. (2002) deixam claro que o ADM1 tem como principal objetivo modelar de forma aproximada toda a digestão anaeróbia, porém para a verificação de etapas em menor escalas alguns ajustes ao modelo deverão ser realizados.

O ADM1 considera na sua modelagem reagentes, produtos e intermediários sujeitos a reação, é composto por variáveis dinâmicas na fase líquida e na fase gasosa, que estão distribuídas por 19 processos definidos, que são etapas da biodigestão considerando o crescimento e decaimento celular.

O ADM1 aborda dois meios onde as reações bioquímicas e físico-químicas acontecem, o meio líquido e o meio gasoso, sendo que o seu balanço global foi originalmente realizado para um reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*), ou reator contínuo de mistura completa.

As equações bioquímicas são a base dos modelos e é possível representar um sistema anaeróbio utilizando apenas essas equações. Porém, para descrever os efeitos das reações bioquímicas no estado do meio são inseridas as equações físico-químicas (como pH e transferência de gases), as quais influenciam no resultado bioquímico. Dessa forma, o processo de conversão da digestão anaeróbia no modelo ADM1 foi dividido em duas principais partes, as equações que modelam as reações bioquímicas e as equações que modelam as equações físico-químicas.

3.3.1 Reações bioquímicas adotadas no ADM1

Implantadas no modelo ADM1 como processo irreversível. Englobam a catálise por enzimas intra e extracelulares que degradam a matéria orgânica disponível; a desintegração de componentes (como biomassa morta) aos constituintes particulados e sua subsequente hidrólise transformando em monômeros solúveis ocorrem extracelularmente; a digestão de materiais solúveis pelos microrganismos é intracelular e esse processo resulta em crescimento de biomassa ou decaimento.

As equações das reações bioquímicas apresentadas por Batstone et al. (2002) no Modelo ADM1, são apresentadas a seguir em etapas para facilitar o entendimento do modelo, sendo que estão inclusas as reações de inibição consideradas para cada etapa:

a) Desintegração:

São reações bioquímicas realizadas extracelularmente. Nesta etapa os particulados complexos, para uma maior facilidade ao modelo, são considerados homogêneos e é considerado que após o processo de desintegração, formam apenas carboidratos, proteínas e lipídios, como forma de facilitar o modelo matemático, visto que o processo de hidrólise de compostos mais complexos englobaria vários novos fatores à modelagem (BATSTONE, et al. 2002).

Essa consideração é aproveitada também para incluir a biomassa desintegrada dentro do balanço novamente.

A ordem de reação para a desintegração é considerada de primeira ordem, conforme equação geral demonstrada abaixo:

$$r_{ip} = f_{x,i} (k_{ji} \cdot X_{ip}) \quad (4)$$

Em que:

r_i é a velocidade de reação para o composto particulado i (Kg DQO.L⁻¹.d⁻¹);

$f_{x,i}$ é a constante de conversão do composto i para o produto x (Kg DQO. Kg DQO⁻¹);

k_{ji} é a constante da velocidade de reação para o composto i na etapa j , neste caso, para a etapa de desintegração (d⁻¹);

X_i é a concentração do composto particulado i de interesse (Kg DQO.L⁻¹).

b) Hidrólise

Após a desintegração, ainda extracelularmente, os carboidratos, proteínas e lipídios são consumidos no processo de hidrólise produzindo monossacarídeos (glicose), aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa, respectivamente.

As reações de hidrólise também são consideradas de primeira ordem e também podem ser representadas pela Equação 4.

c) Acidogênese

Nesta etapa as bactérias acidogênicas podem utilizar açúcares, proteínas ou lipídios para seu metabolismo, formando propionato, butirato, valerato, acetato e hidrogênio, o lactato e o etanol não foram considerados como produtos resultantes da acidogênese já que estes são rapidamente degradados à ácidos orgânicos e acetato, não afetando o balanço geral das reações.

Considera-se que as reações desta etapa sigam a cinética de Monod, porém foi inserido na equação desta etapa de reação um fator de inibição que pode ocorrer por pH, concentração de hidrogênio no meio e ausência de nitrogênio inorgânico. A equação geral para as reações de acidogênese segue:

$$r_i = k_{m,i} \cdot S_i / (K_{s,i} + S_i) \cdot X_i \cdot \sum I_{(j)} \quad (5)$$

Em que:

$k_{m,i}$ é a constante de velocidade máxima de reação (d^{-1});

$K_{s,i}$ é a constante de saturação ($Kmol.m^{-3}$);

S_i é a concentração do composto dissolvido i ($Kg DQO.m^{-3}$);

X_i é a concentração da biomassa produtora de i ($Kg DQO.m^{-3}$);

I_j é fator de inibição para a etapa j do processo (adimensional).

d) Acetogênese

O processo de acetogênese é metabolizado pelas bactérias acetogênicas, as quais convertem os ácidos graxos de cadeia longa, o propionato e os ácidos butírico e valérico em dois componentes: o hidrogênio e o acetato.

Nesse processo também foi considerado que a ordem de reação segue o modelo de Monod, no qual também foi inserida a equação de inibição, sendo, portanto, representada também pela Equação 5.

Nesta etapa as inibições incluídas no processo são por pH, competição pelo consumo de valerato e butirato, excesso de amônia e hidrogênio livres e ausência de nitrogênio inorgânico.

e) Metanogênese

A metanogênese pode ser definida como acetoclástica, quando há o consumo do acetato como substrato, ou hidrogenotrófica, quando há o consumo do hidrogênio como substrato. É a etapa final da decomposição pela fermentação, na qual os produtos finais são CH_4 e CO_2 .

As reações também seguem a cinética de Monod, podendo essa etapa da anaerobiose ser representada matematicamente pela Equação 5 e também são consideradas as inibições por pH, competição pelo consumo de valerato e butirato, excesso de amônia e hidrogênio livres no meio e ausência de nitrogênio inorgânico.

f) Inibições

Conforme citado nas fases acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas, o ADM1 considera alguns tipos de inibição, sendo que esses diferentes tipos ocorrem em etapas diferentes, segue abaixo as inibições consideradas com as respectivas etapas afetadas e equações de representação:

- Inibição por hidrogênio e amônia livres

As concentrações de hidrogênio e amônia livres podem ser consideradas inibitórias nas fases acetogênicas e metanogênicas, podendo afetar o equilíbrio eletrolítico do meio. A inibição é representada pela seguinte equação:

$$I_H = \frac{1}{1 + S_I/K_I} \quad (6)$$

Em que:

I_{NH_4} é o fator de inibição calculado para as concentrações de hidrogênio e amônia livres (adimensional);

S_I é a concentração do inibidor (Kg DQO/m^3);

K_I é a constante de inibição (Kg DQO/m^3).

- Inibição por pH

As inibições por pH podem ocorrer em todas fases bioquímicas intracelulares, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Há dois tipos de inibição por pH, a primeira a ser descrito pela equação é a inibição quando ocorre para um pH alto e para um pH baixo, a segunda é a inibição que ocorre somente com o pH baixo.

$$I_{pH0} = \frac{1+2 \times 10^{-0,5(pH_{LL}-pH_{UL})}}{1+10^{(pH-pH_{UL})}+10^{(pH_{LL}-pH)}} \quad (7)$$

$$I_{pH1} = \exp \left\{ -3 \left(\frac{pH-pH_{UL}}{pH_{UL}-pH_{LL}} \right)^2 \right\} \quad \text{ou} \quad I_{pH1} = 1 \quad (8)$$

para $pH < pH_{UL}$; para $pH > pH_{UL}$

Em que:

pH_{LL} é o valor de pH abaixo do pH ideal, quando há inibição de 50% dos microrganismos para a primeira equação; para a segunda equação representa o valor baixo de pH quando há 100% de inibição (adimensional);

pH_{UL} é o valor de pH acima do pH ideal quando há inibição de 50% dos microrganismos para a primeira equação; para a segunda equação representa o limite no qual qualquer valor acima não apresenta inibição e abaixo do pH_{UL} inicia-se a inibição (adimensional).

- Inibição por competição da digestão do valerato e butirato

A inibição por competição do uso do valerato ou butirato como substrato ocorre nos microrganismos acetogênicos. A inibição segue a seguinte configuração matemática:

$$I_{V,B} = \frac{1}{1+S_1/S_i} \quad (9)$$

Em que:

S_i é a concentração do substrato de interesse i (Kg DQO/m⁻³);

S_1 é a concentração de C4.

- Inibição por ausência de nitrogênio inorgânico

A inibição por ausência de nitrogênio inorgânico no meio afeta todas as fases intracelulares do processo de digestão anaeróbia, pela falta do composto para formação e de biomassa. Abaixo segue a equação que rege essa inibição:

$$I_{IN} = \frac{1}{1+K_I/S_i} \quad (10)$$

3.3.2 Reações Físico-químicas adotadas no ADM1

Implantadas no modelo como processo reversível ($\text{HAc} \leftrightarrow \text{Ac}^- + \text{H}^+$). Esses processos não são mediados biologicamente e englobam a associação/dissociação iônica e a transferência de líquido-gás. A precipitação pode ser considerada um processo físico-químico, no entanto não está incluída no modelo. As reações físico-químicas podem ocorrer no meio líquido ou gasoso e são separadas da seguinte forma:

a) Equilíbrio químico do meio aquoso

Nesta etapa da modelagem, todos os cátions e ânions derivados dos substratos e produtos são contabilizados para realização do balanço químico do meio. O equilíbrio químico entre as espécies de ânions e cátions, de acordo com o ADM1, é conduzido pela constante de equilíbrio químico ($K_{a,i}$) referente às concentrações dos pares iônicos abaixo:

- H^+ (S_{H^+}) e OH^- (S_{OH^-});
- Propionato (S_{pr}) e íon aniônico do propionato (S_{pr^-});
- Butirato (S_{bu}) e íon aniônico do butirato (S_{bu^-});
- Acetato (S_{ac}) e íon aniônico do acetato (S_{ac^-});
- Valerato (S_{pr}) e íon aniônico do valerato (S_{va^-});
- CO_2 (S_{CO_2}) e íon aniônico HCO_3^- ($S_{\text{HCO}_3^-}$);
- NH_3 (S_{NH_3}) e íon catiônico NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$);

O balanço químico tem relevância na modelagem da biodigestão anaeróbia, pois tem influência direta no pH e, portanto, nas velocidades de reações, uma vez que foi estabelecido que há inibição por pH para todas as reações bioquímicas intracelulares.

Desta forma as equações que calculam esse balanço químico dinâmico existente no meio líquido são dadas a seguir:

$$\theta = S_{cat+} + S_{nh4+} - S_{hco3-} - \frac{S_{ac-}}{f_{DQOac}} - \frac{S_{pro-}}{f_{DQOpro}} - \frac{S_{bu-}}{f_{DQObu}} - \frac{S_{va-}}{f_{DQOva}} - S_{an-} \quad (11)$$

Em que:

θ que é o fator de equilíbrio entre os cátions e ânions do meio sem considerar o H^+ ($Kmol.m^{-3}$);

S_{cat+} é a concentração de outros cátions no meio afora o H^+ ($Kmol.m^{-3}$);

S_{nh4+} é a concentração do cátion amoníaco no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{hco3-} é a concentração HCO_3^- no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{ac-} é a concentração de acetato aniônico no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{pro-} é a concentração de propionato aniônico no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{bu-} é a concentração de butirato aniônico no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{va-} é a concentração de valerato aniônico no meio ($Kmol.m^{-3}$);

S_{an-} é a concentração de outros ânions no meio ($Kmol.m^{-3}$);

f_{DQOac} é o fator de demanda química de oxigênio (DQO) para o composto acetato (Kg DQO/Kmol);

f_{DQOpro} é o fator de demanda química de oxigênio (DQO) para o composto propionato (Kg DQO/Kmol);

f_{DQObu} é o fator de demanda química de oxigênio (DQO) para o composto butirato (Kg DQO/Kmol);

f_{DQOva} é o fator de demanda química de oxigênio (DQO) para o composto valerato (Kg DQO/Kmol);

Os fatores de demanda química de oxigênio são utilizados no ADM1 quando é necessário alterar as concentrações de Kg DQO/ m^3 para $Kmol/m^3$.

As equações que controlam as concentrações dos pares de acordo com o equilíbrio químico são dadas a seguir:

$$r_i = K_{a,b} \cdot (S_{i-} (K_{a,i} + S_{H+}) - K_{a,i} \cdot S_i) \quad (12)$$

Em que:

r_i é a taxa de conversão do composto i para o seu respectivo par aniônico (Kg DQO.m⁻³.d⁻¹);

$K_{a,b}$ é a constante dinâmica entre os pares químicos (Kmol.m⁻³.d⁻¹);

S_{i-} é a concentração do composto aniônico de i (Kg DQO.m⁻³);

$K_{a,i}$ é a constante de equilíbrio químico entre composto i e seu par aniônico (Kmol.m⁻³);

S_{H^+} é a concentração de H^+ no meio (Kmol.m⁻³).

É importante citar que para o par CO_2 e HCO_3^- , para a concentração do composto não iônico, foi considerada a concentração total, foi utilizado, portanto, o valor da concentração do carbono inorgânico total (S_{IC}).

Finalizando, como o equilíbrio químico nos fornece o valor de pH, que é calculado pela concentração de H^+ , temos:

$$S_{H^+} = -\frac{\theta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\theta^2 + 4K_w} \quad (13)$$

Em que:

S_{H^+} é a concentração de H^+ no meio (Kmol.m⁻³);

K_w é a constante de equilíbrio da água, H^+ e OH^- (Kmol.m⁻³);

b) Balanço de massa para um reator CSTR

O reator utilizado para modelagem do ADM1 é um reator de mistura completa com fluxo contínuo. Dessa forma o seu balanço segue a seguinte descrição:

$$\text{Ácumulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} - \text{Consumo} \quad (14)$$

Passando para a denotação cinética teremos:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q}{V} (S_i, IN - S_i) + r_i \quad (15)$$

Em que:

S_i é a concentração do composto i de interesse (Kg DQO/m³);

q é a vazão volumétrica (m^3/d);

V é o volume útil do reator (m^3);

$S_{i,IN}$ é a concentração de entrada do composto i ($\text{Kg DQO}/\text{m}^3$);

r_i é a velocidade de reação para o composto i ($\text{Kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$);

c) Taxa de transferência líquido-gás

Nas equações de transferência do meio líquido para o gasoso foram considerados os componentes gasosos H_2 , CO_2 e CH_4 . Segundo o que foi adotado o ADM1, a fase líquida e a fase gasosa em equilíbrio podem ser representadas pela Lei de Henry:

$$K_{Hi}P_{\text{gas},i} - S_{id} = 0 \quad (16)$$

Em que:

K_{Hi} é a constante da Lei de Henry para o componente i ($\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$);

$P_{\text{gas},i}$ é a pressão parcial do gás i no meio gasoso (bar);

S_{id} é a concentração do gás i dissolvido no meio líquido ($\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3}$).

A temperatura tem grande influência no valor de K_H , ou seja, no equilíbrio dos meios, sendo importante a avaliação do valor utilizado de acordo com a temperatura dos meios.

A taxa de transferência foi descrita pela seguinte equação abaixo de Stumm e Morgan (1996), a qual leva em conta o equilíbrio dos meios, além das propriedades do líquido e do gás:

$$r_{T,i} = k_{La}(S_{id} - f_{DQO_i}K_{Hi}P_{\text{gas},i}) \quad (17)$$

Em que:

$r_{T,i}$ é a velocidade de transferência do meio líquido para o gasoso ($\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$);

k_{La} é a constante de transferência de massa entre os meios líquido e gasoso (d^{-1});

f_{DQO_i} é o fator de demanda química de oxigênio (DQO) para o composto i ($\text{kg DQO}/\text{Kmol}$);

d) Equações da fase gasosa

As equações da fase gasosa são bem similares à fase líquida, porém nesta fase existem somente variáveis dinâmicas. De acordo com as equações descritas para a transferência

de massa, os gases produzidos na biodigestão anaeróbia são H₂, CO₂ e CH₄. Dessa forma, a equação que define a concentração dos gases ao longo do tempo é:

$$dS_{\text{gas},i}/dt = S_{\text{gas},i} \cdot q_{\text{gas}} / V_{\text{gas}} (S_{\text{id}} - f_{\text{DQO}i} K_{\text{Hi}} P_{\text{gas},i}) \cdot V_{\text{liq}} / V_{\text{gas}} \quad (18)$$

Em que:

$S_{\text{gas},i}$ é a concentração do gás i (Kg DQO.m⁻³ para H₂ e CH₄ e Kmól C.m⁻³ para CO₂);

q_{gas} é a vazão de gás (Nm³.d⁻¹);

V_{gas} é o volume de gás no headspace do reator (m³);

e) Equação de concentração do Carbono Inorgânico

Em muitos casos o carbono inorgânico é a fonte de carbono ou um produto do catabolismo ou anabolismo nos processos de consumo de açúcares, aminoácidos, propionato, acetato e hidrogênio. Nesses casos, Batstone et al. (2002) recomendam expressar a concentração dinâmica do carbono inorgânico dentro do balanço de carbono. Sendo que se deve escolher um processo e fazer o balanço de todos os componentes que contribuem para o carbono inorgânico:

$$V_{\text{Sic},j} = - \sum C_i \cdot v_{i,j}; \quad i=1-(i-1), (i+1)-24 \quad (19)$$

Em que:

$V_{\text{Sic},j}$ é a concentração dinâmica de carbono inorgânico

C é a concentração de carbono do componente i (kgmolC / KgCOD);

$v_{i,j}$ são as velocidades das reações de conversão em C para o componente i na fase j ;

i são os componentes analisados definidos conforme a Tabela 4 a seguir;

j é a etapa do processo anaeróbio definida conforme a Tabela 4 a seguir.

No artigo do ADM1, as equações das velocidades de reação e matriz estequiométrica para as reações bioquímicas são dadas pela Tabela 4. Nesta tabela estão apresentadas as equações para os componentes solúveis, em formato correlacionado entre os eixos: no eixo horizontal estão representados os compostos estudados, no eixo vertical esquerdo estão discriminados os processos e no eixo vertical direito estão dispostas as equações de velocidade das reações para o composto em interesse dentro do processo determinado. As equações das taxas de reações físico-químicas (como a transferência líquido-gás) não são incluídas nessa tabela. Todos os pares ácido-base, incluindo os ácidos orgânicos, são representados como a soma das concentrações do par ácido/base (Por exemplo: $S_{\text{ic}} = S_{\text{CO}_2} +$

$S_{\text{HCO}_3^-}$ e $S_{\text{ac}} = S_{\text{ac}^-} + S_{\text{Hac}}$). Onde os fatores de conversão dos produtos referente aos substratos são usadas, elas são referidas como $f_{(\text{prod, subs})}$, o balanço de DQO está implícito na matriz.

Tabela 4 - Coeficientes das velocidades das reações bioquímicas e equações das velocidades cinéticas do ADM1 para compostos solúveis (i=1-12; j=1-19).

Componente →	<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taxa (ρ _j , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
Processo ↓		S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{ic}	S _{in}	S _i	
1 Desintegração														$f_{sl,xc}$
2 Hidrólise carboidratos		1												$k_{dis} X_c$
3 Hidrólise proteica			1											$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4 Hidrólise lipídica		$1-f_{fa,li}$		$1-f_{fa,li}$										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
5 Consumo de açúcares		-1				$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$		$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} / f_1$
6 Consumo de aminoácidos			-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$		$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / f_1$
7 Consumo de AGCL				-1				$(1-Y_{fa}) 0.7$	$(1-Y_{fa}) 0.3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$		$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / f_2$
8 Consumo de valerato					-1		$(1-Y_{c4}) 0.54$	$(1-Y_{c4}) 0.31$	$(1-Y_{c4}) 0.15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{su}}$
9 Consumo de butirato						-1		$(1-Y_{c4}) 0.8$	$(1-Y_{c4}) 0.2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{su}}$
10 Consumo de propionato							-1	$(1-Y_{pro}) 0.57$	$(1-Y_{pro}) 0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$		$k_{m, pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / f_2$
11 Consumo de acetato								-1			$(1-Y_{ac}) - \sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$		$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / f_3$
12 Consumo de hidrogênio									-1		$(1-Y_{h2}) - \sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$		$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / f_1$
13 Decaimento de X _{su}														$k_{dec, Xsu} X_{su}$
14 Decaimento de X _{aa}														$k_{dec, Xaa} X_{aa}$
15 Decaimento de X _{fa}														$k_{dec, Xfa} X_{fa}$
16 Decaimento de X _{c4}														$k_{dec, Xc4} X_{c4}$
17 Decaimento de X _{pro}														$k_{dec, Xpro} X_{pro}$
18 Decaimento de X _{ac}														$k_{dec, Xac} X_{ac}$
19 Decaimento de X _{h2}														$k_{dec, Xh2} X_{h2}$
		Monossacarídeos (kgCOD.m ⁻³)	Aminoácidos (kgCOD.m ⁻³)	Ácidos Graxos de Cadeia Longa (kgCOD.m ⁻³)	Valerato total (kgCOD.m ⁻³)	Butirato total (kgCOD.m ⁻³)	Propionato total (kgCOD.m ⁻³)	Acetato total (kgCOD.m ⁻³)	Gás hidrogênio (kgCOD.m ⁻³)	Gás metano (kgCOD.m ⁻³)	Carbono inorgânico (kmoleC.m ⁻³)	Nitrogênio inorgânico (kmoleN.m ⁻³)	Inertes solúveis (kgCOD.m ⁻³)	Fatores inibitórios: $f_1 = \frac{1}{1 + I_{NH_3} / I_{NH_3,lim}}$ $f_2 = \frac{1}{1 + I_{H_2} / I_{H_2,lim}}$ $f_3 = \frac{1}{1 + I_{NH_3} / I_{NH_3,lim} + I_{NH_3} X_{ac}}$

Fonte: Batstone e Keller. (2003).

O processo de interesse neste presente trabalho, com relação à Tabela 4, é o processo de consumo de açúcares, linha 5. Para verificação das equações bioquímicas que irão atender o trabalho, determinamos os compostos de interesses: 1- açúcar como substrato; 5, 6, 7 e 8 que são os compostos gerados de interesse, os Ácidos Orgânicos Voláteis e hidrogênio; e a coluna 10- carbono inorgânico, por influenciar os parâmetros físico-químicos no modelo, além de englobar o CO₂.

A distinção entre o substrato disponível e o total de demanda química de oxigênio (DQO) é muito importante, já que uma considerável fração da DQO pode não ser anaerobicamente biodegradável (GUSSET; BELSER, 1982 apud BATSTONE et al. 2002, p. 5)¹. O fator de biodegradabilidade é uma das mais importantes características da DQO do efluente. Por isso, a unidade adotada para os compostos orgânicos com relação à sua concentração é o Kg DQO.m⁻³, uma vez que os valores obtidos e utilizados estarão se referindo somente ao que pode ser biodegradado.

Um efluente com a composição total de componentes orgânicos degradáveis é raro de se encontrar. Geralmente, o termo substrato é utilizado para indicar a DQO degradável, enquanto a parte inerte é representada pelos inertes solúveis e particulados.

3.3.3 A modelagem do ADM1 na fase acidogênica visando à produção de H₂

O modelo ADM1 tem sido vastamente estudado, mas não é frequentemente aplicado e não possui um vasto histórico para a modelagem da produção do hidrogênio, no entanto algumas pesquisas têm realizado a modelagem desta etapa a partir do ADM1 realizando algumas pequenas modificações quando necessário.

Penumathsa et al. (2008) também apresentaram um modelo modificado do ADM1 com uma aproximação para estequiometria variável. A aproximação foi construída pelos dados experimentais de um reator CSTR alimentado com concentrações variável de sacarose e foi considerada uma taxa de conversão de hidrogênio e taxa de crescimento da biomassa dinâmica de acordo com a concentração dos ácidos voláteis não dissociados. Segundo Penumathsa et al. (2008), o modelo modificado teve uma boa conversão com os dados

¹ GUSSET; BELSER, 1982 apud BATSTONE et al., 2002, p.5.

experimentais utilizando os valores padrões do ADM1 para os parâmetros do modelo sem utilizar parâmetros próprios além da implementação da estequiometria variável.

Ntaikou, Gavala e Libertatos (2009) desenvolveram um modelo modificado com base no ADM1 para descrever a produção do biohidrogênio pela bactéria *Ruminococcus albus* consumindo glicose. Foram desenvolvidas equações matemáticas que descrevem as interações entre os metabólitos e os efeitos da pressão parcial do hidrogênio na degradação do formato, as quais foram inseridas no processo acidogênico do ADM1. O modelo modificado conseguiu apresentar uma boa precisão para descrever a produção de hidrogênio em um reator contínuo para os diferentes tempos de detenção hidráulica.

O estudo realizado mais recentemente por Gadhamshetty et al. (2010) comparou dois modelos cinéticos, o modelo de Gompertz e um modelo adaptado do ADM1 para a produção de biohidrogênio por meio de oito diferentes reatores em batelada tratados diferentemente devido à variação de temperatura, liberação de gás para a atmosfera, concentração e tipo de substrato, tipo de biomassa, agitação e tamponamento do pH. Foi obtido um ótimo resultado para a modelagem com o modelo adaptado ADM1, sendo que o modelo calibrado também conseguiu prever a produção de DQO, acetato e o butirato (GADHAMSHETTY et al., 2010).

O modelo adaptado de Gadhamshetty et al. (2010) considerou um sistema simplificado de equações baseadas no ADM1 para representar a fase acidogênica para a produção de hidrogênio, porém desconsiderou o equilíbrio químico e a transferência gasosa. Os valores para descrever a variação de pH foram medidos experimentalmente com frequência determinada, sendo esses valores inseridos nos modelos para cada período determinado.

A produção de hidrogênio foi mais sensível para o pH_{LL} do que para o pH_{UL} . Essa observação da potencial influência do baixo pH para a produção de hidrogênio está de acordo com a literatura, segundo Cheong e Hansen (2006), pois o pH baixo aumenta a necessidade de energia para o transporte dos ácidos não dissociados para dentro da célula e o consumo de prótons também decresce a disponibilidade da coenzima A e fosfato, causando uma subsequente redução do fluxo de glicose pela glicólise (UENO; FUKUI; GOTO, 2007), complementam ainda que para se maximizar a produção biológica de hidrogênio é necessário diminuir a quantidade de produtos orgânicos, ou seja, minimizar a distribuição de elétrons.

Gadhamshetty et al. (2010) ainda realizou análise de sensibilidade de acordo com o modelo sugerido e conseguiu verificar uma grande influência quando os parâmetros k_m , K_s , Y_x , $f_{h2,su}$, pH_{UL} e, principalmente, o pH_{LL} . Os outros parâmetros estudados, k_d , $f_{ac,su}$, $f_{bu,su}$,

$f_{pro,su}$ não apresentaram influência na produção do hidrogênio. Na Figura 5 abaixo, seguem os gráficos a, b, c, d, f, g e h apresentados no artigo:

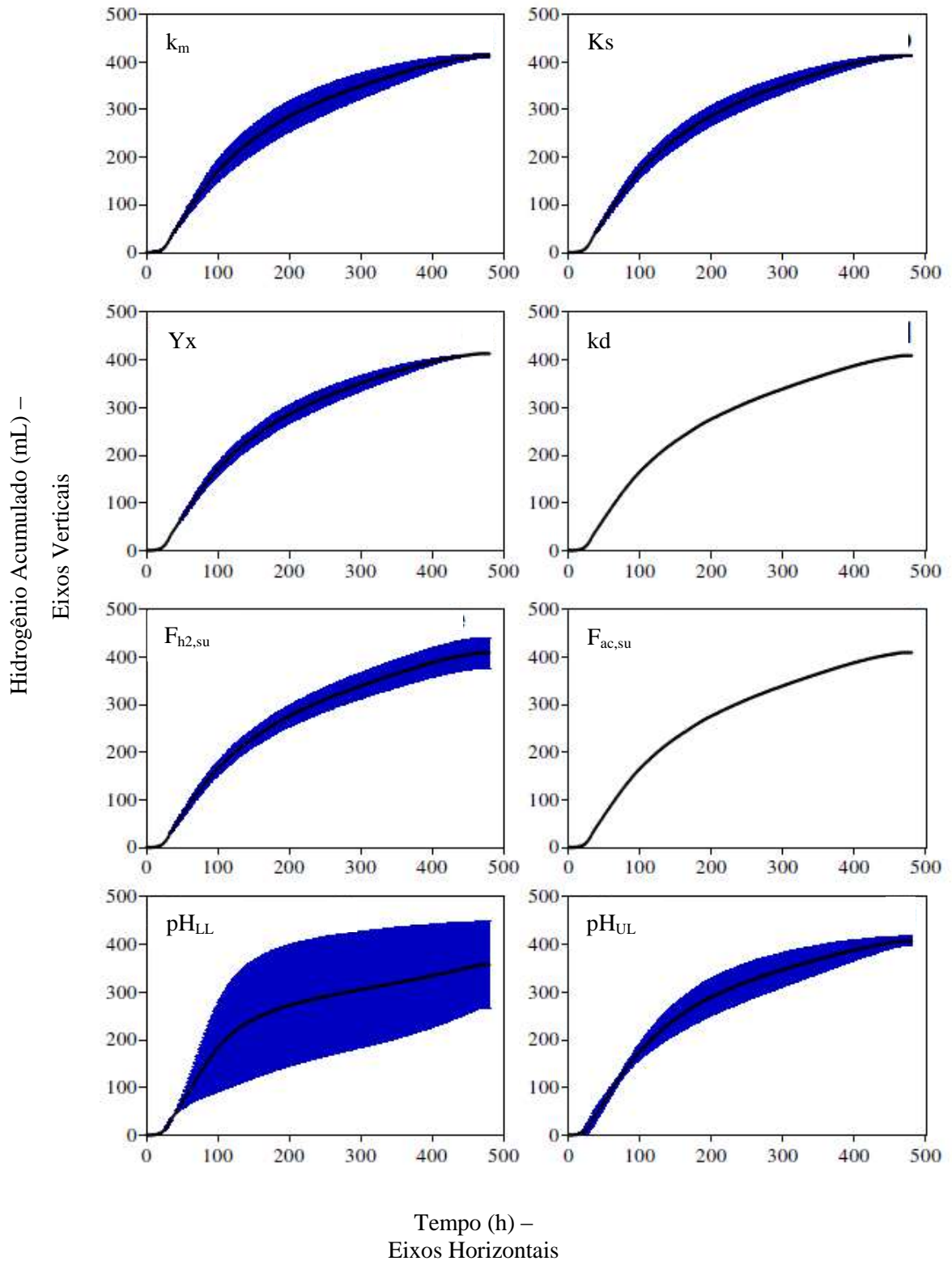
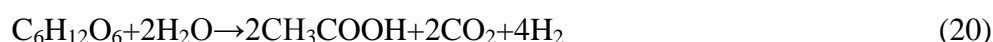


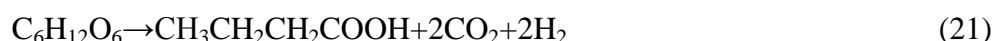
Figura 5 - Gráficos de análise de sensibilidade.
Fonte: Gadhamshetty et al. (2010, p. 488).

Ferraz Júnior (2013) realizou um estudo com o tratamento da vinhaça em reatores anaeróbios com operações diferenciadas visando à produção de hidrogênio e metano em reatores separados e não constatou, assim como Gahmshetty et al. (2010), uma relação clara entre a produção de hidrogênio e a concentração dos produtos intermediários, pois verificou que as maiores concentrações de ácido acético e butírico, rotas preferenciais para produção de hidrogênio, foram observadas nos reatores cuja produção de hidrogênio foi nula. Seguem as rotas preferenciais para a produção de hidrogênio segundo Antonopoulou et al. (2008):

- Produção de ácido acético:



- Produção de ácido butírico:



A produção do ácido propiônico é uma via desfavorável à produção de hidrogênio de acordo com a equação estequiométrica proposta por Antonopoulou et al. (2008) pois para cada mol de ácido propiônico produzido, dois mols de hidrogênio são consumidos. Segue a equação da via de produção do ácido propiônico:

- Produção de ácido propiônico:



3.4 Simulação na plataforma EMSO

A simulação auxilia na otimização e validação de vários processos, pois por meio da simulação é possível fazer análise de viabilidade dos sistemas operacionais, é possível verificar os pontos críticos podendo focar para melhoria dos resultados finais, diminuir desperdícios, sustentar a operabilidade do sistema mantendo-o estável e eliminando estados indesejados que poderiam comprometer a produção dos processos. Dessa forma, a simulação de processos é uma ferramenta estratégica para o desenvolvimento, sendo, portanto, de suma importância tanto para o setor industrial quanto para o desenvolvimento de estudos no setor acadêmico (VRTherm, 2006).

O EMSO - “*Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*”, é uma plataforma de simulação desenvolvida inicialmente na UFRGS no ano de 2000 e mantido pelo projeto ALSOC (UFRGS, UFRJ, USP, Petrobras, Braskem, Ipiranga, entre outros.). O EMSO é um sistema orientado por equações, o qual consegue resolver uma expressão com várias relações numéricas entre muitas variáveis, como no caso de um modelo matemático estruturado. Esta plataforma consegue uma conversão rápida auxiliando na otimização dinâmica e resolve processos complexos com muitos ciclos.

Este tipo de plataforma possibilita a construção do sistema de equações diferenciais características do modelo com variáveis dinâmicas, retornando assim as variações dos resultados ao longo do tempo.

Para o estudo dos processos, deve-se realizar a inserção dos métodos matemáticos selecionados para a resolução do sistema dentro das condições fornecidas pela plataforma, além da resolução do sistema de equações, ainda é possível realizar a estimação de parâmetros, análise de sensibilidade e validação do modelo (GONZAGA; SILVA, 2007).

A plataforma EMSO realiza a simulação de modelos matemáticos, os quais possuem diferentes componentes que devem ser determinados e discriminados na linguagem do programa. O EMSO entende os componentes do modelo que devem ser declarados separadamente. Eles devem ser expressos no mínimo com as seguintes composições:

- a) Variáveis
 - De estado: determinam o comportamento do sistema;
 - A determinar;
 - Especificadas: variáveis conhecidas.

Devem ser declaradas no campo chamado por “VARIABLES”.

A elas devem ser dados valores iniciais e as respectivas unidades, permitindo o programa ter um início de resolução tendendo à convergência dos resultados.

Para sistemas com referências espaciais é importante determinar as condições de contorno.

- b) Parâmetros: dimensões geométricas e outras propriedades do processo, geralmente conhecidas.

Devem ser declarados no campo chamado por “PARAMETERS”.

Os parâmetros são constantes utilizadas no sistema e a eles devem ser dados os valores fixos e as respectivas unidades de acordo com a sua função.

- c) Equações: expressões matemáticas que relacionam as variáveis e parâmetros do modelo.

Devem ser declaradas no campo chamado por “EQUATIONS”.

As equações devem ser discriminadas separadamente, as quais conduzem as relações matemáticas entre todas as variáveis e parâmetros declarados no sistema.

A plataforma consegue solucionar um modelo que apresente um grau de liberdade igual a zero, o que significa que a diferença entre a quantidade de equações e a quantidade de variáveis deve ser zero. Para cada unidade de variável a mais que a quantidade de equações, conta-se 1 grau de liberdade. O número de graus de liberdade pode ser reduzido através de especificações, normalmente são especificadas as entradas do processo, mas pode-se também especificar alguma variável conhecida.

Em modelos dinâmicos, além do número de graus de liberdade existe o número de graus de liberdade dinâmicos, os quais são o número de estados independentes do processo. Na maioria dos casos o número de graus de liberdade dinâmicos é igual ao número de equações diferenciais. Para iniciar uma simulação dinâmica, devem ser fornecidas condições iniciais em um número igual ao de graus de liberdade dinâmicos. Esses valores iniciais permitirão que os valores das variáveis diferenciais se convirjam para a solução do sistema.

Para a realização do modelo e implantação no sistema, é importante que se sigam os seguintes passos, segundo Secchi e Biscaia Jr (2009):

- a) descrição do processo e definição do problema;
- b) teoria e aplicação das leis fundamentais;
- c) hipóteses e considerações simplificadoras;
- d) equacionamento;
- e) análise de Consistência;
- f) solução desejada;
- g) matemática e computação;
- h) solução e validação.

Dentre estes passos, a definição dos limites do modelo e de considerações simplificadoras facilitará ao programa chegar à resolução, como definições do tipo de reator, se o meio é isotérmico, se o volume é constante, etc.

Ao solicitar ao programa que este solucione um modelo formado por equações que foram inseridas pelo usuário, este realiza inicialmente a análise de consistência das equações e componentes inseridos, fazendo a verificação dos graus de liberdade estáticos e dinâmicos, verificação de unidades, entre outras inconsistências que possam existir no modelo. Se houver alguma inconsistência encontrada, o programa alerta e informa o que foi encontrado de

inconsistência; se o modelo inserido estiver de acordo com as demandas, o programa liberará ao usuário os resultados para as variáveis inseridas desejadas.

Para fazer com que o programa execute o modelo proposto adequadamente, é muito importante que os valores iniciais das variáveis dinâmicas sejam bem selecionados e estudados, pois o programa tem um valor limite de tentativas a partir do valor inicial para solução do sistema de equações e com um valor muito longe do real pode fazer com que o programa necessite de mais tentativas do que lhe é permitido para solucionar ou, até mesmo, levar à divergência do resultado.

Finalmente, se o programa conseguir executar o modelo e apresentar que foi solucionado com sucesso, o programa demonstrará os valores das variáveis dinâmicas ao longo do tempo de reação determinado pelo usuário através de gráficos. Os diferentes valores das variáveis dentro do intervalo de tempo determinado pelo usuário podem ser repassados para o formato numérico para um melhor uso dos dados conseguidos pela plataforma.

4 METODOLOGIA

O presente estudo foi embasado no “*Anaerobic Digestion Model No.1*” (ADM1) desenvolvido originalmente para um reator de mistura completa por Batstone et al. (2002), a fim de desenvolver o modelo cinético para um reator de leito fixo no processo de acidogênese visando a produção de hidrogênio.

A primeira fase do desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo o estudo do modelo ADM1 e das suas aplicações por diversos pesquisadores, verificando a relação entre as suas variáveis e a implicação dos valores de cada constante utilizada no modelo para um reator operado em batelada.

O escopo deste trabalho atende, dentro do processo geral da digestão anaeróbia, à etapa de acidogênese consumindo principalmente açúcares produzindo acetato, propionato, butirato e hidrogênio. Dentro desta etapa, de acordo com o ADM1, há processos bioquímicos e físico-químicos que devem ser modelados matematicamente para conseguir uma previsão com relação à cinética dessas reações.

A etapa de entendimento e aplicação do modelo na plataforma de simulação, denominada Etapa 1 do presente estudo, foi realizada tendo como base o trabalho realizado por Gadhamshetty et al. (2010), o qual comparou o modelo baseado no ADM1 com o modelo cinético de crescimento microbiano proposto por Gompertz, com o objetivo de representar a produção de hidrogênio, e ácidos voláteis de cadeia curta a partir de sacarose. Como o estudo supracitado realizou os experimentos em reatores operados em bateladas, este permitiu uma maior facilidade para a modelação e, por consequência, um maior entendimento dos parâmetros que mais afetam o processo. O modelo em batelada baseado no ADM1 foi avaliado utilizando os dados do artigo como premissa.

Após o entendimento do modelo e da sua aplicação na plataforma de simulação com sucesso, foi realizada a modelação utilizando o balanço para um reator CSTR e realizando as adaptações necessárias para caracterização do leito fixo, a qual possui uma estrutura mais complexa. Essa estrutura foi utilizada para modelar os dados da tese de Ferraz Júnior (2013), Etapa 2, que realizou a pesquisa em um reator de fluxo contínuo com leito fixo empacotado, tratando vinhaça visando a produção de hidrogênio em sua fase acidogênica.

Finalmente, o modelo adaptado do ADM1 foi avaliado utilizando como referência os dados experimentais obtidos por Ferraz Júnior (2013).

Na Figura 6 é apresentado o fluxograma das etapas da metodologia utilizada no estudo do reator acidogênico:

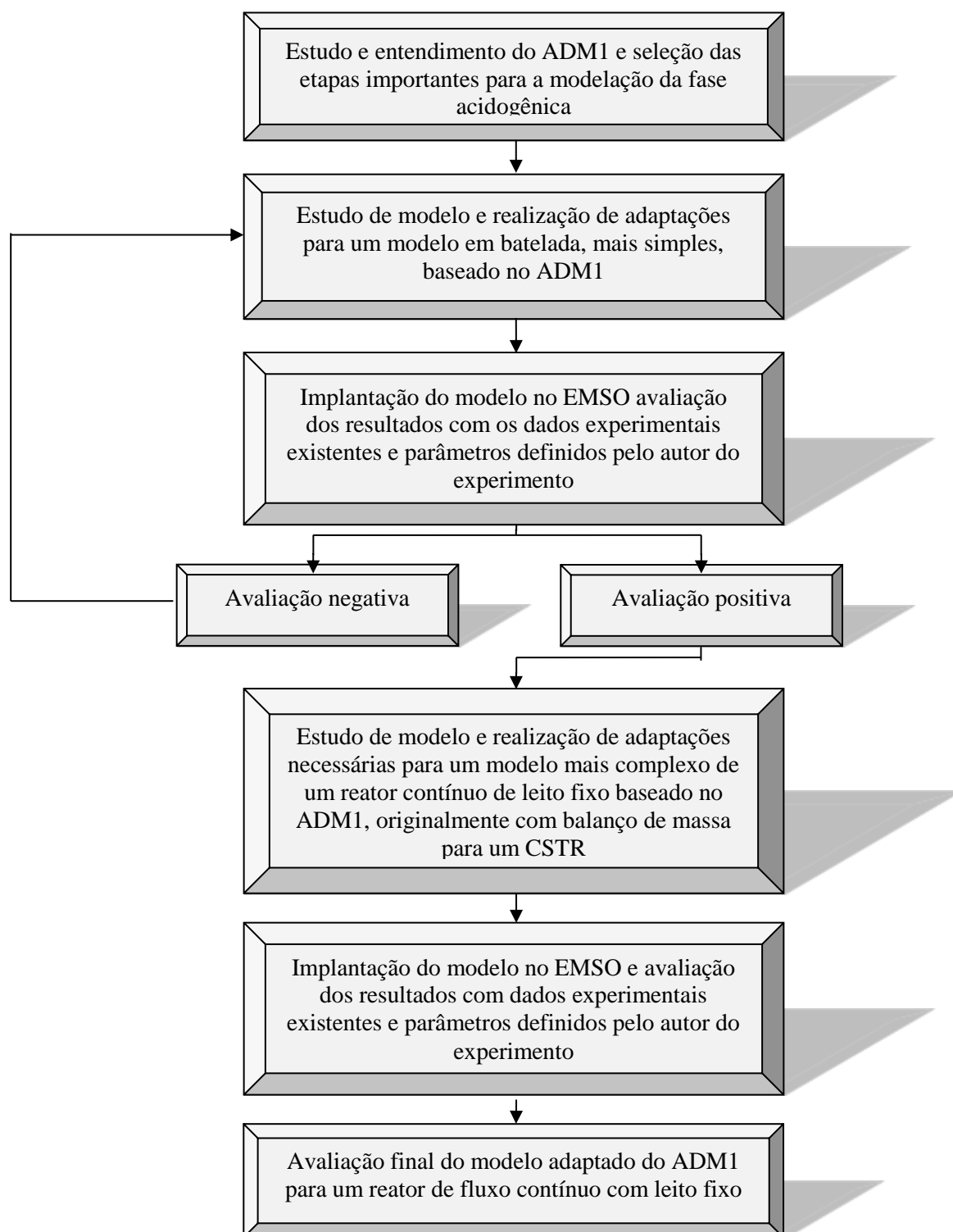


Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada ao estudo do reator acidogênico utilizando o ADM1.
Fonte: Da autora.

4.1 Modelagem da fase acidogênica da biodigestão anaeróbia

O presente estudo considera somente a etapa de acidogênese de todo o processo da biodigestão anaeróbia, dessa forma, algumas equações dos balanços apresentados pelo ADM1 não serão inclusos na nossa modelagem.

A fase extracelular de desintegração e hidrólise não é considerada no nosso modelo, dessa forma, definiu-se que não seria contabilizada a concentração de particulados uma vez que a sua inserção no sistema não acrescentaria para o objetivo final do estudo. Assim como a biomassa que realiza a desintegração e hidrólise também não foi considerada.

O substrato de interesse é a vinhaça, portanto, considerou-se que o substrato prevalente seria a glicose ou sacarose, as quais seguem a via acidogênica, e considerou-se os seguintes produtos finais: propionato, acetato, butirato e hidrogênio.

Outra importante informação para entendimento da diferença entre o modelo ADM1 completo e este modelo, é que, como é adotada apenas a etapa da acidogênese, o modelo não engloba o consumo dos produtos citados acima, circunstância que ocorre nos processos da acetogênese e metanogênese. Sendo assim, todos os parâmetros e equações de reações da acetogênese e metanogênese também foram desconsiderados.

4.2 Etapa 1 – Estudo do modelo ADM1 para um reator em batelada

Nesta etapa foi realizada a modelagem da fase acidogênica na biodigestão anaeróbia visando à produção de hidrogênio em um reator em batelada. Essa modelagem utilizou o ADM1 como base, realizando pequenas alterações simplificadoras e alterando o balanço de massa para um reator em batelada, visto que o modelo ADM1 é aplicado para reatores CSTR.

A modelagem do reator em batelada fez parte deste estudo como etapa de aprendizado, com o intuito de entender o *Anaerobic Digestion Model* N°1, compreender o funcionamento da plataforma de simulação EMSO, bem como a implementação de um modelo dentro do software para que ele apresente a simulação e também validar os dados a partir dos dados apresentados na simulação.

O estudo foi realizado com os dados do artigo publicado por Gadhamshetty et al. (2010), no qual os autores estudaram a aplicação do modelo ADM1 em comparação com o

modelo de Gompertz, para a produção de hidrogênio. O presente estudo focou na avaliação do modelo ADM1 mantendo os trabalhos dentro do escopo.

Gadhamshtetty et al. (2010), operou oito reatores em diferentes situações variando condições de pressão, temperatura, tipo e concentração de substratos, fonte do inóculo e mistura do reator. Para o estudo desta dissertação, foi escolhido o reator denominado IPR22, em que o sistema não possuía tamponamento, pois dessa forma conseguimos realizar a modelagem livre do pH e com agitação, visando manter a condição de reator em batelada (BSTR). Além dessas condições, os autores utilizaram os dados experimentais deste reator específico para a calibração dos parâmetros do modelo.

O reator com volume de 175mL foi alimentado com sacarose a 10g DQO.L⁻¹ e foi mantido à temperatura de 22°C, com liberação intermitente da pressão no *headspace* (área ocupada por gases no reator) e inóculo tratado em calor.

A modelagem de um reator batelada foi realizada, primeiramente, para ser possível trabalhar com um modelo mais simples no balanço geral (sem entrada e saída), utilizando as equações de reações bioquímicas e físico-químicas do Modelo da Digestão Anaeróbia N°1.

É importante citar que para esta fase, não foram consideradas as concentrações de carbono inorgânico geral. Não foram calculadas as transferências dos gases entre os meios líquido e gasoso e pH foi calculado diretamente pela concentração de H⁺ de acordo com o equilíbrio do pares iônicos no meio líquido. Isto porque, no próprio artigo utilizado como referência, o autor também não modelou estes pontos, portanto, preferiu-se manter o padrão da modelação visando não alterar muito as relações estabelecidas pelo modelo do artigo.

Para caracterizar as diferentes fases desse processo consideradas nesta primeira etapa, as equações de modelagem serão divididas conforme a seguir:

- Modelagem cinética do reator em batelada
- Modelagem cinética das reações bioquímicas do consumo do substrato para produção de biomassa e os produtos considerados supracitados;
- Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico na fase líquida;
- Conversão das unidades de concentração utilizadas no ADM1.

4.2.1 Modelagem do balanço de massa para o reator em batelada

O balanço geral de massa de todo reator é regido pela fórmula geral apresentada na Equação 14, supracitada. Como o reator em questão é um reator não contínuo, não existe entrada ou saída no reator. Desta forma a denotação cinética se apresenta conforme a Equação 23, a seguir:

$$\frac{ds_i}{dt} = \pm r_i \quad (23)$$

Portanto, a concentração do composto em interesse no tempo (t) é relativa apenas à velocidade de reação para a sua produção (+r_i) ou consumo (-r_i).

4.2.2 Modelagem cinética das reações bioquímicas de consumo de substrato, produção de biomassa e compostos da acidogênese para reator em batelada

Conforme citado anteriormente, para a modelagem foram considerados os seguintes produtos da acidogênese consumindo glicose: propionato, butirato, acetato e hidrogênio.

Para modelagem do consumo de substrato e produção dos componentes acima citados da fase acidogênica, considerou-se unicamente a inibição por pH para as atividades bioquímicas.

A inserção da inibição por pH no sistema foi realizada através da Equação 7, sugerida pelo modelo ADM1 para as reações acidogênicas. O fator de I_{pH0} foi então multiplicado às expressões de consumo ou produção, impactando diretamente no resultado. Da mesma forma, conforme orientação do estudo do modelo ADM1 foram adotados os valores de pH_{UL} e pH_{LL} de 5,5 e 4, respectivamente, que conforme o estudo, podem ser adotados para as reações acidogênicas e acetogênicas.

Dessa forma a equação geral para o consumo dinâmico do substrato se apresenta da seguinte forma:

$$\frac{dS_{su}}{dt} = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{pH0} \quad (24)$$

Em que:

X_{su} é a concentração de biomassa da fase acidogênica consumidora do substrato (Kg DQO.m⁻³);

A biomassa consumidora do substrato na fase acidogênica, é a biomassa produtora dos compostos de interesse nessa fase da digestão anaeróbia, portanto, essa variável será utilizada para todas as reações bioquímicas do modelo proposto.

Para a produção de biomassa pelo consumo do substrato, são realizadas apenas algumas adaptações necessárias na estrutura da equação supracitada, de forma a conduzir que o substrato consumido forme a biomassa de acordo com a conversão $Y_{x,su}$ e foi inserida a equação da taxa de mortalidade celular proposta pelo ADM1. No caso do presente estudo o valor utilizado para $Y_{x,su}$ foi de 0.1 Kg DQO. Kg DQO⁻¹, valor adotado por Gadhamshetty et al. (2010). Segue a equação geral (Equação 26) para crescimento da biomassa proposta:

$$\frac{dX}{dt} = Y_{x,su} \cdot \left(\frac{dS_{su}}{dt}\right) - k_{dec} \cdot X_{su} \quad (25)$$

Nesta etapa é inserida a diferença de biomassa inativa pelo último termo da equação, onde k_{dec} é a constante de mortalidade celular. O valor adotado é de 0,02 d⁻¹, de acordo com o valor proposto no ADM1.

As equações para produção do butirato, propionato, acetato e hidrogênio seguem o modelo da Equação 26, modelo utilizado por Gadhamshetty et al. (2010), baseado nas equações apresentadas no ADM1, porém utilizadas no balanço para o reator em batelada. Foram adotados os mesmos valores dos fatores de conversão utilizados no artigo de Gadhamshetty et al. (2010) que foram conseguidos através de dados experimentais, como seguem: $f_{ac,su} = 0,11$, $f_{bu,su} = 0,54$, $f_{pro,su} = 0,03$ e $f_{h2,su} = 0,19$. Abaixo segue o exemplo para o butirato:

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = (1 - Y_{x,su}) \cdot f_{bu,su} \cdot k_{m,bu} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} \cdot X_{su} \cdot I_{pH0} \quad (26)$$

Nesta primeira etapa não foi considerado, assim como no artigo de Gadhamshetty et al. (2010), a troca de gases entre os meios líquidos e gasosos para o hidrogênio.

4.2.3 Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico para reator em batelada

Para o equilíbrio químico da primeira parte deste trabalho não foi considerada a concentração de carbono inorgânico e dissolvido.

As equações que modelam o equilíbrio químico seguem a consideração do ADM1 onde a concentração dos componentes deionizados e ionizados devem desconsiderar aqueles componentes que vivem no equilíbrio dinâmico. Devido a essa consideração temos, como exemplo para o acetato, a equação abaixo:

$$K_{a,Ac} = \frac{S_{H^+} \cdot S_{Ac^-}}{S_{Ac} \cdot f_{DQOac}} \quad (27)$$

Em que:

$K_{a,Ac}$ é a constante de equilíbrio químico do par Ac⁻ e HAc.

As equações de equilíbrio químico entre os pares já mencionados na descrição do ADM1 seguem todas o mesmo modelo acima. Como o balanço do reator é mais simples, não foram inseridos outros componentes para o balanço do equilíbrio químico, conforme a equação proposta pelo ADM1, visto que o balanço realizado atendeu ao balanço para a primeira etapa do trabalho.

Os valores utilizados para as constantes $K_{a,Ac}$, $K_{a,Bu}$ e $K_{a,Pr}$ foram utilizados de acordo com o proposto em ADM1, $1,74 \cdot 10^{-5}$; $1,5 \cdot 10^{-5}$ e $1,32 \cdot 10^{-5}$ $\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente.

Com a relação das equações das concentrações dos pares aniônicos dos produtos estudados, é possível verificar o equilíbrio em todo o meio, o qual foi obtido através da adaptação da Equação 11:

$$S_{H^+} = S_{cat^+} - \frac{S_{ac^-}}{f_{DQOac}} - \frac{S_{pro^-}}{f_{DQOpro}} - \frac{S_{bu^-}}{f_{DQObu}} - S_{an} \quad (28)$$

Conseguindo assim calcular a concentração de H^+ (S_{H^+}) e obtendo assim o pH através da equação a seguir:

$$pH = -\log(S_{H^+}) \quad (29)$$

O equilíbrio químico influenciará diretamente nas reações bioquímicas por meio da inibição pelo pH que varia de acordo com a concentração do cátion hidrogeniônico.

4.2.4 Conversão das unidades de concentração utilizadas no ADMI

No modelo ADMI, todas as concentrações dos compostos que podem ser oxidados são reconhecidas pela unidade de Kg de DQO.m⁻³. Essa adoção se deve à necessidade de considerar dentro dos cálculos do modelo apenas o conteúdo oxidável da matéria, fazendo diferença entre o substrato e o inerte. Dessa forma, os erros são minimizados quanto às concentrações e conversões resultantes dos componentes consumidos nos processos. No entanto, em alguns momentos a utilização dessa unidade pode dificultar quando há a necessidade de fazer alguma relação com compostos não oxidáveis. Para tanto, foi necessário realizar o balanço de massa da oxidação de cada um dos compostos considerados no processo, a fim de obter a relação com a outra unidade de concentração utilizada no modelo, Kmol.m⁻³.

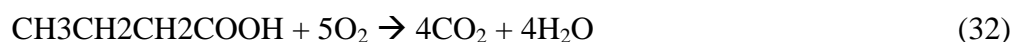
Para realizar essa relação entre as unidades foi necessário calcular a demanda química de oxigênio para oxidar o composto de interesse. Segue as equações químicas para cálculo da Demanda Química de Oxigênio necessária para os compostos:



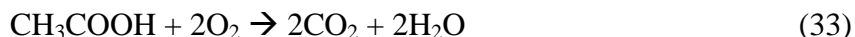
Podemos dizer então que para a oxidação de 1 mol de hidrogênio é necessário 1 átomo de oxigênio. Como a massa atômica do oxigênio é de 16 gramas, concluímos que a demanda química para oxidação de 1 mol de hidrogênio é de 16 gramas de oxigênio ou 16g de DQO. Dessa forma, passando para a base quilo, o fator de conversão $f_{\text{DQO,H}_2}$, é 16 Kg DQO/Kmol H₂. O mesmo cálculo foi realizado para todos os compostos oxidáveis considerados no estudo. Segue abaixo os cálculos para o propionato, butirato e acetato respectivamente:



70 x 16g/un. atômica = 112g; logo $f_{\text{DQO,pro}} = 112\text{Kg DQO/Kmol de propionato}$



100 x 16g/un. atômica = 160g; logo $f_{\text{DQO,bu}} = 160\text{Kg DQO/Kmol de butirato}$



4O x 16g/un. atômica = 64g; logo $f_{\text{DQO,ac}} = 64\text{Kg DQO/Kmol de acetato}$

4.2.5 Avaliação da etapa I

Após a inserção do modelo na plataforma de simulação, houve o processo de avaliação do modelo utilizado. Optou-se por avaliar os valores obtidos através do simulador em comparação com os dados experimentais obtidos por Gadhamshetty et al. (2010), através de um coeficiente de determinação (r^2). Para tanto, foi necessário realizar a linearização dos dados, a qual foi obtida pela correlação entre os eixos X e Y, utilizando como dados para o eixo Y os valores experimentais para determinados intervalos de tempo, e para o eixo X os valores obtidos pelo modelo, no mesmo intervalo de tempo determinado. Assim, foi possível verificar o quanto os dados experimentais correlacionados com os dados do modelo se dispersaram da igualdade, ou seja, se distanciaram da linha de equivalência entre X e Y, a qual representa que $Y/X=1$, divisória do plano formado por X e Y no ângulo de 45°. Dessa forma, foi possível calcular o r^2 , entre a linha de equivalência entre X e Y e os pontos obtidos.

Conforme anteriormente explanado, o artigo em estudo não realizou a modelação do equilíbrio químico no meio líquido e, de acordo com as referências bibliográficas, esta fase do modelo tem muita influência em todas as outras etapas do modelo. Dessa forma, estabeleceu-se que um coeficiente de determinação (r^2) acima de 95% seria um resultado positivo e suficiente, garantindo que houve um bom entendimento do processo, permitindo passar para a segunda e final etapa do trabalho.

4.3 Etapa 2 – Modelação de reator de fluxo contínuo com leito fixo com base no modelo ADM1

A etapa 2 foi a fase de aplicação do aprendizado na Etapa 1. Após o entendimento do modelo ADM1, da dinâmica de uso da plataforma de simulação e avaliação dos resultados, o estudo destinou-se para a fase de execução do proposto pelo objetivo principal, da adaptação

do modelo ADM1 para a produção de hidrogênio por meio da vinhaça como substrato em um reator com leito fixo, utilizando os dados experimentais obtidos da tese de Ferraz Júnior (2013).

Ferraz Júnior (2013) realizou o estudo do tratamento vinhaça visando à produção de dois combustíveis o hidrogênio e o metano, utilizando reatores separados, um reator acidogênico e outro reator metanogênico. Como o presente estudo tem como escopo a produção de hidrogênio pela fase acidogênica foram utilizados os dados apenas do primeiro reator citado.

A tese foi realizada com o estudo de reatores com alimentação contínua em diferentes arranjos e regimes para a verificação da melhor situação para a produção de hidrogênio. O autor avaliou inicialmente a produção do hidrogênio para diferentes suportes em reator com leito empacotado (APBR) operados em condição mesofílica (25°C). Foi verificado que os leitos compostos por argila expandida e polietileno de baixa densidade apresentaram produção volumétrica de hidrogênio cerca de 10 vezes maior que a produção para os leitos com partículas de carvão vegetal e cerâmica porosa. Para a fase seguinte Ferraz Júnior (2013) optou pelo leito de polietileno de baixa densidade, visto que há na literatura muitos estudos sobre o rebaixamento do leito e entupimento das saídas dos reatores com o uso do leito de argila expandida. Dessa forma, o reator com leito de polietileno foi estudado em condições meso e termofílicas e, adicionalmente, foi realizada a variação da Carga Orgânica Volumétrica aplicada (COVa). Verificou-se produção contínua nos reatores termofílicos, os quais foram operados com variação de tempo de detenção hidráulica e COVa. Os dados experimentais com melhor resultado na segunda etapa de trabalho de Ferraz Junior (2013) foram obtidos para o reator operado com 12 horas de TDH e COVa 72,4KgDQO.m⁻³.d⁻¹. A condição ótima foi obtida através da aproximação da curva polinomial com COVa de 84,2Kg DQO.m⁻³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10h. As condições de ótima operação resultaram em uma produção volumétrica de hidrogênio (PVH) de 575,3mL H₂L⁻¹.d⁻¹ e rendimento de hidrogênio de 1,4mol H₂.mol⁻¹. Por último, as condições de ótima operação, foram impostas para operação do reator APBR, resultando em aumento de 18,2% e 14,2% da produção de hidrogênio. Os valores obtidos experimentalmente que foram utilizados neste estudo foram obtidos através da operação do reator com um TDH de 12 horas, denominado RT12, na segunda etapa da tese de Ferraz Junior (2013), que após 30 dias de reação apresentou os melhores resultados para a produção de hidrogênio.

Foi verificado no estudo que o aumento da temperatura, ou o arranjo termofílico, apresentou melhores condições para a produção de hidrogênio, em acordo com referências

bibliográficas, visto que o aumento da temperatura pode direcionar às vias metabólicas para a produção de hidrogênio segundo Shin, Youn e Kim et al. (2004) e Kim e Kim (2012). Essa é uma informação de grande importância, visto que a modelagem realizada nesse estudo selecionou somente a acidogênese como processo bioquímico, pois torna os dados mais reais e aplicáveis ao modelo, visto que a via metabólica não se diverge.

Dessa forma, foi modelado um reator considerando o processo da acidogênese apenas, portanto, conforme citado anteriormente, não foram considerados o consumo dos compostos orgânicos voláteis ou do hidrogênio.

Os grupos de microrganismos produtores de hidrogênio predominantes no estudo foram *Clostridiales*, *Lactobacillales* e *Burkhoderiales*, sendo que todos os reatores receberam o mesmo inóculo.

O reator de escala piloto possui volume útil de 2,5L considerando a zona do leito do reator, onde as reações estão em plena atividade. O reator foi alimentado com uma vazão de vinhaça de 4,6L.d⁻¹. A vinhaça foi coletada de uma indústria sucroalcooleira e este resíduo foi amostrado mensalmente para a realização das diferentes situações de biodigestão do estudo por Ferraz Júnior (2013). Segue a Tabela 5 com a caracterização da vinhaça:

Tabela 5 - Composição da vinhaça utilizada como substrato das reações acidogênicas.

Parâmetros	Unidades	Valores
Carboidratos totais ^a	g.L ⁻¹	4.1 ± 0.9 ^b
DQO ^a Filtrada (3 µm)	g.L ⁻¹ O ₂	35.2 ± 2.6 ^c
DQO ^a Particulada	g.L ⁻¹ O ₂	10.4 ± 5 ^d
DQO ^a Solúvel (0.45 µm)	g.L ⁻¹ O ₂	25.8 ± 4.5 ^e
DBO ₅ ^a	g.L ⁻¹ O ₂	16.7 ± 1.1 ^f
COT ^a	g.L ⁻¹	22.8 ± 3.1 ^g
Relação DBO ₅ /DQO Filtrada (3 µm)	-	0.5
NTK ^a	g.L ⁻¹ N	0.7 ± 0.02 ^h
N. Amoniacal ^a	g.L ⁻¹ N-NH ₄ ⁺	0.05 ± 0.02 ⁱ
Fósforo ^a	g.L ⁻¹ P-PO ₄ ³⁺	0.16 ± 0.05 ^j
Sulfato ^a	g.L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	1.4 ± 0.3 ^k

Fonte: Ferraz Júnior (2013).

Para explicitar os passos para modelação deste reator na segunda etapa do trabalho, as equações de modelagem serão divididas conforme a seguir:

- Balanço de massa para um reator de mistura perfeita (CSTR);
- Modelagem cinética das reações bioquímicas do consumo do substrato para produção de biomassa e os produtos supracitados;
- Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico na fase líquida;
- Balanço do carbono inorgânico;

- Modelagem da vazão de biogás e concentrações de hidrogênio e gás carbônico.

4.3.1 Balanço de massa para um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR)

O reator de mistura completa é um reator com fluxo contínuo, o qual, em sua teoria ideal como visto na revisão bibliográfica, apresenta mistura perfeita.

Da mesma forma, a equação geral para o balanço de massa é Equação 14. Para o reator de mistura completa, todos os itens da equação de balanço devem ser considerados, uma vez que há fluxo com entrada e saída de massa, há a reação de produção/consumo do composto em questão e, portanto, pode haver acúmulo de composto dentro do reator.

O balanço do reator CSTR será utilizado, mesmo o reator experimental ser um reator de fluxo contínuo com leito fixo, visto que ele é aplicável para o efluente e para os componentes que estão dissolvidos no meio líquido, pois podemos considerar que o fluxo é contínuo, não há retenção, e que acontece a mistura no meio. Enquanto que para a biomassa que fica aderida, será necessário realizar algumas adaptações ao balanço, as quais serão mostradas na modelagem das reações bioquímicas.

Quando se adota a denotação cinética para um composto i , a equação se desdobra da seguinte forma:

$$\frac{d(S_i)}{d(t)} = \frac{1}{\tau} (S_{i0} - S_i) \pm r_i \quad (34)$$

Adaptando o modelo:

$$\frac{V \cdot d(S_i)}{d(t)} = \frac{V}{\tau} (S_i - S_{i0}) \pm V \cdot r_i \quad (35)$$

Sendo,

$$Q = \frac{V}{\tau} \quad (36)$$

Podemos adotar:

$$V \cdot \frac{d(S_i)}{d(t)} = Q(S_{i0} - S_i) \pm V \cdot r_i \quad (37)$$

Em que:

S_i é a concentração do composto i de interesse (Kg DQO/m³ ou Kmol/m³);

t é o tempo (h⁻¹);

S_{i0} é a concentração inicial do composto i de interesse no $t=0$ (Kg DQO/m³ ou Kmol/m³);

τ é o tempo de detenção hidráulica (TDH) (h⁻¹);

r_i é a velocidade de reação (Kg DQO ou Kmol.m⁻³.h⁻¹);

V é o volume do reator sem considerar o headspace (m³);

Q é a vazão do volumétrica na entrada e na saída do reator (m³.h⁻¹).

4.3.2 Modelagem cinética das reações de consumo de substrato para produção de biomassa e compostos da acidogênese para o balanço adaptado para reator de leito fixo

Para a modelagem nesta segunda etapa, foi considerado como produto da acidogênese consumindo glicose, além dos produtos já citados: propionato, butirato, acetato e hidrogênio, o etanol, visto que sua produção foi verificada por Ferraz Junior (2013).

É importante ressaltar que a variação do modelo do reator batelada para o reator CSTR se aplica somente para o balanço de massa, as velocidades das reações (r_i) não apresentam interferência com relação à operação e regime do reator.

A inibição considerada nas reações bioquímicas para a fase acidogênica foi a inibição pelo pH. As fórmulas utilizadas pelo ADM1 foram descartadas, visto que nas duas opções sugeridas é necessário utilizar a função log para cálculo direto do pH, o que estava fazendo com os resultados do sistema de equações divergissem em alguns momentos, dificultando a simulação do modelo.

Assim, foi utilizada a função da inibição de Hill adaptada para a concentração íons hidrogênio, sugerida por Rosén e Jeppsson (2006). As equações sugeridas para cálculo da inibição por pH seguem:

$$I_{pHh} = \frac{K_{pH}^n}{S_{H^+}^n + K_{pH}^n} \quad (38)$$

Sendo:

$$K_{pH} = 10^{\frac{pH_{LL} + pH_{UL}}{2}} \quad (39)$$

Em que:

I_{pHh} é a inibição por pH pela função de Hill (adimensional);

K_{pH} é a constante de relação entre pH_{LL} e pH_{UL} ;

Os valores utilizados para pH_{LL} e pH_{UL} foram sugeridos por Batstone et al. (2002) para a fase acidogênica em meio termofílico, os quais são 4,0 e 5,5, respectivamente. O valor de n é sugerido por Rosén e Jeppsson (2006) para a utilização da concentração de H^+ na função de Hill e não pelo uso do valor do pH. Como o presente estudo adotou a função para a utilização da concentração de H^+ , o valor sugerido que é de $n=3$ foi adotado.

Dessa forma a equação geral para o consumo dinâmico do substrato em reator CSTR se apresenta da seguinte forma:

$$V \cdot \frac{dS_{su}}{dt} = Q \cdot S_{su0} - Q \cdot S_{su} - V \cdot k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{pHh} \quad (40)$$

O valor de $k_{m,su}$ é sugerido pelo ADM1 com o valor de $0,5 \text{KgDQO} \cdot \text{m}^{-3}$, o qual foi adotado. O valor de $K_{s,su}$ foi afinado para a determinação dos resultados esperados do modelo. Importante salientar que os valores de $k_{m,su}$, $K_{s,su}$, I_{pHh} , X_{su} e $Y_{x,su}$ serão os mesmos para todos os produtos da acidogênese, inclusive a biomassa, uma vez que a produção depende diretamente do consumo do substrato, havendo apenas o direcionamento dessa DQO consumida pelos fatores de conversão de cada um dos produtos.

Para a produção de biomassa pelo consumo do substrato, foi considerado o coeficiente de conversão ($Y_{x,su}$) igual a 0,013, valor calculado por meio dos valores de Sólidos Suspensos Voláteis aderido e de alimentação, e vazão de DQO de entrada, dados verificados experimentalmente por Ferraz Júnior (2013). Segue abaixo a equação da concentração da biomassa para um reator CSTR:

$$V \cdot \frac{dX}{dt} = Q \cdot X_0 - Q \cdot X_{su} + V \cdot Y_{x,su} \cdot k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{pHh} - k_{dec} \cdot X_{su} \cdot V \quad (41)$$

Nesta etapa, é inserida a diferença de biomassa inativa pelo último termo da equação, em que k_{dec} é a constante de mortalidade celular, o valor adotado foi de $0,00083h^{-1}$, de acordo com os dados sugeridos de Batstone et al. (2002) para a acidogênese.

O balanço para o CSTR considera que o TDH é o mesmo TDC (Tempo de detenção celular), visto que, para este tipo de reator, a biomassa está presente no volume líquido, sem adesão, portanto, o tempo de permanência da biomassa é o mesmo do efluente. O leito fixo tem vantagem por apresentar o $TDC \gg TDH$, permitindo uma melhor manutenção da biomassa ativa. Portanto, para conseguir realizar o balanço para a biomassa foi necessário inserir um coeficiente que representa a perda de biomassa na vazão para o reator de leito fixo. No presente estudo foi adotado que a perda de biomassa com a vazão do efluente pode ser desconsiderada, visto que a perda de biomassa por mortalidade celular geralmente engloba as células perdidas para o meio líquido, por perderem a aderência ao leito fixo. Portanto a equação utilizada para o modelo, adaptada da Equação 42, segue abaixo:

$$V \cdot \frac{dX}{dt} = Q \cdot X_0 + V \cdot Y_{x,su} \cdot \left(K_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \right) X_{su} \cdot I_{pHh} - k_{dec} \cdot X_{su} \cdot V \quad (42)$$

O valor de X_0 que representa a entrada de biomassa no sistema é considerado nulo, pois não há entrada de biomassa com o efluente do reator. O valor inicial adotado para X_{su} foi considerado igual a $34g \text{ DQO} \cdot m^{-3}$, calculado pelos dados de SSV aderido, após a inoculação do reator. Portanto, a concentração de X_{su} , parte de $34g \text{ DQO} \cdot m^{-3}$ e aumenta ou diminui ao longo do tempo de acordo com a equação proposta acima.

As equações padrão para cálculo da concentração dinâmica dos produtos butirato, propionato, acetato, etanol e hidrogênio, seguem abaixo, com o exemplo para o butirato (S_{bu}):

$$V \cdot \frac{dS_{bu}}{dt} = Q \cdot S_{bu0} - Q \cdot S_{bu} + V \cdot (1 - Y_{x,su}) \cdot f_{bu,su} \cdot k_{m,bu} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} \cdot X_{su} \cdot I_{pHh} \quad (43)$$

Os fatores de conversão $f_{ac,su}$ (acetato), $f_{bu,su}$ (butirato), $f_{et,su}$ (etanol) e $f_{pro,su}$ (propionato) foram calculados através dos valores das concentrações médias obtidas dos produtos intermediários, também proporcionados pelo estudo experimental de Ferraz Júnior (2013) resultando nos os valores 0,1462; 0,1831; 0,0504 e 0,1611, respectivamente. Para o cálculo do fator de conversão de hidrogênio, foi verificada a afinização paramétrica para a produção de H_2 , resultando no valor de 0,05 para $f_{H_2,su}$.

4.3.3 Modelagem cinética das reações físico-químicas de equilíbrio químico para o balanço adaptado para reator de leito fixo

As equações que modelam o equilíbrio químico seguem as considerações do ADM1. Para obtenção da concentração de cada composto: ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico, foi utilizada a equação modelo abaixo, segue exemplo para o acetato aniônico:

$$\frac{dS_{ac-}}{dt} = -K_{a,b} \cdot (S_{ac-} \cdot (K_{a,ac} + S_{H+}) - K_{a,ac} \cdot S_{ac}) \quad (44)$$

Os valores das constantes de equilíbrio, $K_{a,ac}$, $K_{a,bu}$ e $K_{a,pr}$, foram os mesmos utilizados no ADM1: conforme já apresentado para o balanço do reator em batelada.

Batstone et al. (2002) fazem uma consideração importante, de que os compostos em equilíbrio químico dinâmico devem ser reduzidos do valor total do composto, desconsiderando os componentes dissociados. Segue exemplo do ácido acético:

$$K_{a,ac} = \frac{S_{ac-} \cdot S_{H+}}{S_{Hac} - S_{ac-}} \quad (45)$$

Reorganizando os fatores para que o fator de interesse seja isolado:

$$\text{Passo 1:} \quad S_{ac-} \cdot K_{a,ac} - S_{Hac} \cdot K_{a,ac} = S_{ac-} \cdot S_{H+} \quad (46)$$

$$\text{Passo 2:} \quad K_{a,ac} \cdot S_{Hac} = S_{ac-} \cdot S_{H+} + K_{a,ac} \cdot S_{ac-} \quad (47)$$

$$\text{Passo 3:} \quad K_{a,ac} \cdot S_{Hac} = S_{ac-} \cdot (S_{H+} + K_{a,ac}) \quad (48)$$

$$\text{Equação final:} \quad S_{ac-} \cdot (S_{H+} + K_{a,ac}) - K_{a,ac} \cdot S_{Hac} = 0 \quad (49)$$

A equação final representa exatamente o último termo da Equação 44, o qual está multiplicado por $K_{a,b}$, esta constante utilizada também no ADM1, tem a função de caracterizar as instantaneidade das reações de equilíbrio químico. Portanto, o valor a ser adotado deve ser um valor alto o bastante para que aumente a velocidade da reação. Para $K_{a,b}$ no modelo adaptado foi adotado o valor de 1.10^{10} conforme ordem de grandeza sugerida no ADM1.

Para cálculo do HCO_3^- , também foi utilizada a Equação 44, porém, sua composição é demonstrada pela Equação 50, abaixo:

$$\frac{dS_{\text{HCO}_3^-}}{dt} = -K_{a,b} \cdot (S_{\text{HCO}_3^-} \cdot (K_{a,\text{CO}_2} + S_{\text{H}^+}) - K_{a,\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CI}}) \quad (50)$$

Em que:

$S_{\text{HCO}_3^-}$ é a concentração de HCO_3^-

S_{CI} é a concentração de carbono inorgânico dissolvido no meio líquido.

O valor adotado de K_{a,CO_2} foi o mesmo proposto pelo ADM1, $4,94.10^{-7}$.

A concentração de H^+ (S_{H^+}) foi calculada por meio das equações 11 e 13. Os valores para S_{cat} e S_{an} também foram adotados conforme é proposto pelo ADM1, valores de 0,04 e 0,02, respectivamente.

O valor de $K_w = 1.10^{-14}$ para a constante de equilíbrio da água utilizado, foi aproximado do valor apresentado no modelo ADM1. Visto ser um valor muito pequeno, foi considerada apenas a ordem de grandeza.

4.3.4 Balanço do carbono inorgânico para o balanço de massa adaptado para reator de leito fixo

A inserção dos compostos inorgânicos do carbono é de grande importância para a modelagem, uma vez que eles apresentaram grande influência no equilíbrio químico do reator, além de alterar a relação de transferência entre os meios líquido e gasoso. Os compostos considerados pelo ADM1 e também pelo presente estudo são HCO_3^- e CO_2

dissolvido, os quais representam a concentração total de carbono inorgânico (S_{IC}) no meio líquido no reator:

$$S_{IC} = S_{CO2d} + S_{HCO3-} \quad (51)$$

Para a realização do cálculo do carbono inorgânico total foi utilizada a equação proposta pelo modelo ADM1:

$$V \cdot \frac{dS_{CI}}{dt} = Q \cdot S_{CI_0} - Q \cdot S_{CI} - V \cdot (-C_{su} + (1 - Y_{x/su}) \cdot (f_{bu,su} \cdot C_{bu} + f_{pr,su} \cdot C_{pr} + f_{ac,su} \cdot C_{ac}) + Y_{x,su} \cdot C_{bac}) \cdot k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_{pHh} - V \cdot (-C_{bac} + C_{xc}) \cdot k_{dec} \cdot X_{su} - V \cdot k_{La,CO2} \cdot (S_{CO2d} - K_{H,CO2} \cdot R \cdot T \cdot S_{CO2g}) \quad (52)$$

Em que:

C_I é a concentração de carbono inorgânico (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

S_{CO2g} é a concentração de CO₂ gasoso (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{su} é a fração de carbono no substrato (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{bu} é a fração de carbono no butirato (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{pr} é a fração de carbono no propionato (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{ac} é a fração de carbono no acetato (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{bac} é a fração de carbono na biomassa inativa (Kmol C.Kg DQO⁻¹);

C_{xc} é a fração de carbono na biomassa ativa (Kmol C.Kg DQO⁻¹).

Os valores utilizados das frações das concentrações de carbono nos compostos acima listados foram os valores sugeridos pelo ADM1: $C_{su} = 0,0313$; $C_{bu} = 0,025$; $C_{pr} = 0,0268$; $C_{ac} = 0,0313$; $C_{bac} = 0,0313$ e $C_{xc} = 0,02786$.

Obtendo S_{CI} e S_{HCO3-} através das Equações 52 e 50, respectivamente, pode-se então calcular a concentração do CO₂ dissolvido pela Equação 51. As unidades utilizadas para a concentração desses compostos, uma vez que não são degradáveis, é quantidade de carbono inorgânico por volume, mais especificamente, Kmól C.m⁻³.

4.3.5 Modelagem da vazão de biogás e concentrações de hidrogênio e gás carbônico para o balanço adaptado para reator de leito fixo

As equações para a modelagem dinâmica da vazão da produção de biogás e de hidrogênio e gás carbônicos são descritas abaixo nesta ordem:

$$q_{gas} = -\frac{R.T}{P_{atm}-P_{H_2O}} + V_{liq} \cdot \left((k_{La} \cdot \frac{1}{f_{DQO,h_2}} \cdot (S_{h_2d} - K_{H,H_2} \cdot R \cdot T \cdot S_{gas,h_2})) + (k_{La} \cdot (S_{CO_2d} - K_{H,CO_2} \cdot R \cdot T \cdot S_{gas,CO_2})) \right) \quad (53)$$

$$\frac{dS_{gas,h_2}}{dt} = -\frac{q_{gas} \cdot S_{gas,h_2}}{V_{gas}} + k_{La,h_2} \cdot (S_{h_2d} - K_{H,H_2} \cdot R \cdot T \cdot S_{gas,h_2}) \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (54)$$

$$\frac{dS_{gas,CO_2}}{dt} = -\frac{q_{gas} \cdot S_{gas,CO_2}}{V_{gas}} + k_{La,CO_2} \cdot (S_{CO_2d} - K_{H,CO_2} \cdot R \cdot T \cdot S_{gas,CO_2}) \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (55)$$

As Equações 53, 54 e 55 foram adaptadas da Equação 18, através da seguinte relação:

$$P_{gas} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \quad (56)$$

Adaptando para o gás CO₂, o qual a concentração possui a unidade Kmol/m³:

$$P_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} \cdot R \cdot T \quad (57)$$

Adaptando para o gás hidrogênio, o qual a concentração possui a unidade Kg DQO/m³:

$$P_{gas,h_2} = \frac{S_{gas,h_2}}{f_{DQO,h_2}} \cdot R \cdot T \quad (58)$$

Em que:

R é a constante universal dos gases (bar.m³.Kmol⁻¹.K⁻¹);

T é a temperatura de operação (K);

n é o número de mols do composto em interesse (Kmol);

P_{atm} é pressão atmosférica (bar);

P_{H₂O} é a pressão de vapor d'água (bar).

Além das equações acima adaptadas do ADM1, foi inserida mais uma equação no modelo para ser possível avaliar os dados da vazão de gás somente do composto H₂ em favor da comparação com os dados de Ferraz Junior (2013), facilitando a verificação dos dados e ajustes dos parâmetros. A Equação 59 a seguir, apresenta a equação inserida no modelo:

$$q_{gas,h2} = \frac{R.T}{P_{atm} \cdot P_{H2O}} \cdot V_{liq} \cdot (K_{La,h2} \cdot \frac{1}{f_{DQO,h2}} \cdot (S_{h2d} - K_{H,H2} \cdot R \cdot T \cdot S_{gas,h2})) \quad (59)$$

O V_{gas} é o headspace adotado por meio dos dados da tese de Ferraz Júnior igual a 0,5L. A pressão atmosférica e a constante universal dos gases são constantes com valores determinados de 1,013bar e 0,083145bar.m³.Kmol⁻¹.K⁻¹ e a pressão de vapor d'água foi adotada em acordo com o ADM1 com valor igual a 0,06bar.

O valor adotado para $K_{H,H2}$ foi adotado do artigo de Pauss et al. (1990), de $7,38 \cdot 10^{-4}$ Kmol.m⁻³.bar⁻¹, que apresenta um estudo sobre a influência das constantes K_H e k_{La} para a transferência dos gases. O valor de k_{La} foi obtido também do estudo de Paus et al. (1990), o qual avalia os valores k_{La} em reatores com regimes e operações variadas e também para diferentes compostos gasosos. Pauss et al. (1990) fazem uma explicação da função do coeficiente explicando que ele depende de duas características diferentes para se compor, primeiro k_L , que é função da natureza do gás e das propriedades físico-químicas da fase líquida, segundo α que representa a dependência das condições hidrodinâmicas existentes no reator e da taxa de produção do gás. Dessa forma, eles avaliaram o k_{La} para os reatores de mistura completa, reator com manta de lodo e em reator com filtro em manta de lodo de fluxo ascendente. Como o reator com filtro em manta de lodo se assemelha mais, em relação ao regime de escoamento, ao reator estudado por Ferraz Júnior (2013), reator com leito empacotado, foram utilizados os dados estudados para o último reator citado, k_{LaH2} , e k_{LaCO2} , com valores de 0,4 e 1,68(h⁻¹), respectivamente. Para $K_{H,CO2}$ foi utilizado o valor de 0,0271 mol.L⁻¹.bar⁻¹, conforme sugerido no ADM1.

Concluída esta fase preliminar, seguiu-se a fase de implantação das equações do modelo na plataforma EMSO verificando sua consistência e o seu desempenho numérico por meio de simulações dos valores das variáveis em acordo com os valores obtidos experimentalmente. Foram realizadas verificações dos valores dos parâmetros utilizados, com a finalidade de afinação paramétrica, as quais são discutidas no capítulo de resultados e análises.

Para finalização do trabalho, da mesma forma que para a primeira etapa, os resultados do modelo foram avaliados com os dados experimentais obtendo o r^2 pela linearização com a correlação dos dados alocados para os eixos X e Y.

Da mesma forma, definiu-se que um r^2 igual ou maior que 95% significa que o modelo consegue descrever o sistema experimental para a fase acidogênica de um reator contínuo com leito fixo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo estruturado para um reator em batelada foi analisado com os dados do artigo de Gadhamshetty et al. (2010), “*Modelagem da fermentação para produção do biohidrogênio: Modelo baseado no ADMI vs. Gompertz Model*”. Foram analisados os dados experimentais do consumo do substrato e da produção de H₂ fornecidos pelo artigo supracitado em comparação com as curvas fornecidas pelo modelo. Na Figura 7 é apresentado o gráfico comparativo entre o consumo de substrato previsto pelo modelo implantado no EMSO e os dados experimentais de consumo de substrato do artigo de Gadhamshetty et al. (2010):

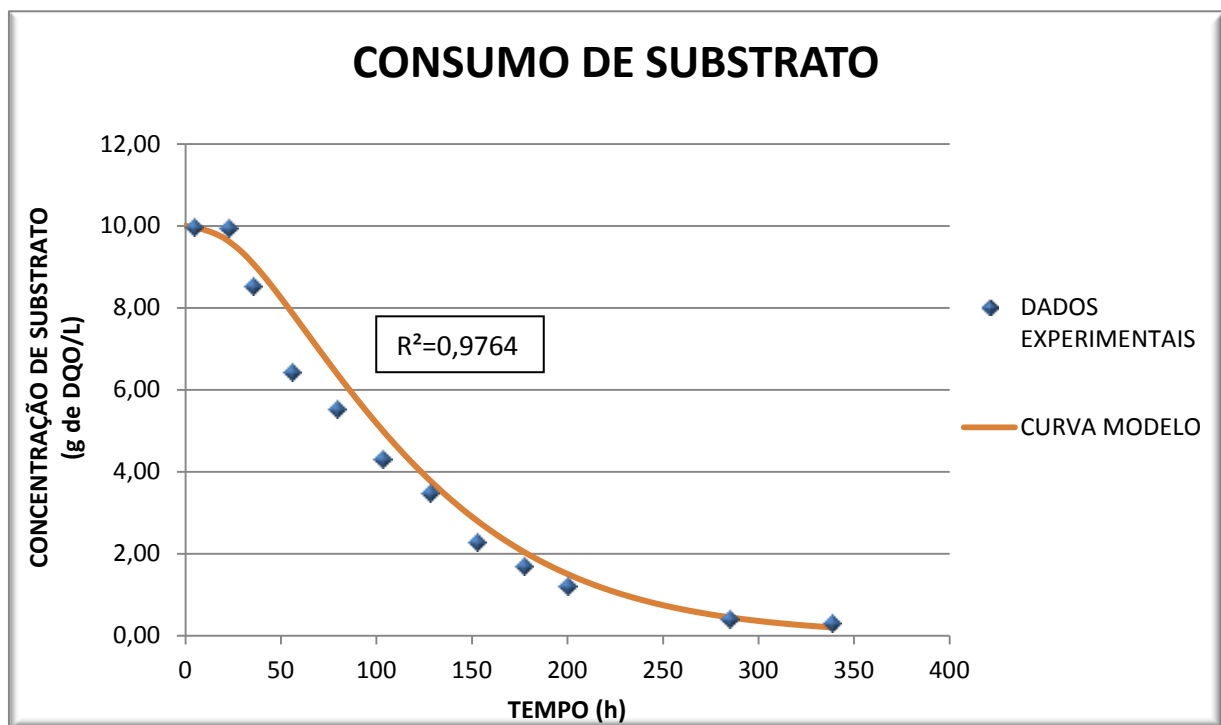


Figura 7 - Gráfico com dados experimentais de consumo do substrato obtidos do artigo de Gadhamshetty et al. (2010) comparados com os dados de consumo de substrato modelado para reator BSTR.

Fonte: Da autora.

Foi possível verificar uma boa convergência dos dados com um fator de determinação $r^2=0,9764$, acima do valor esperado, conforme explicitado nos métodos de avaliação do modelo. Dessa forma, pode-se considerar que o modelo consegue descrever o comportamento do sistema para consumo do substrato.

Na primeira etapa também foi verificada a produção de H₂. Gadhamshetty et al. (2010) apresentaram os dados de produção acumulada do hidrogênio em (mL). Como o modelo

inserido no EMSO utilizou como base a concentração em g/L, foi necessária realizar a conversão dos valores para a base volumétrica para a produção da curva do gráfico apresentado na Figura 8, a seguir:

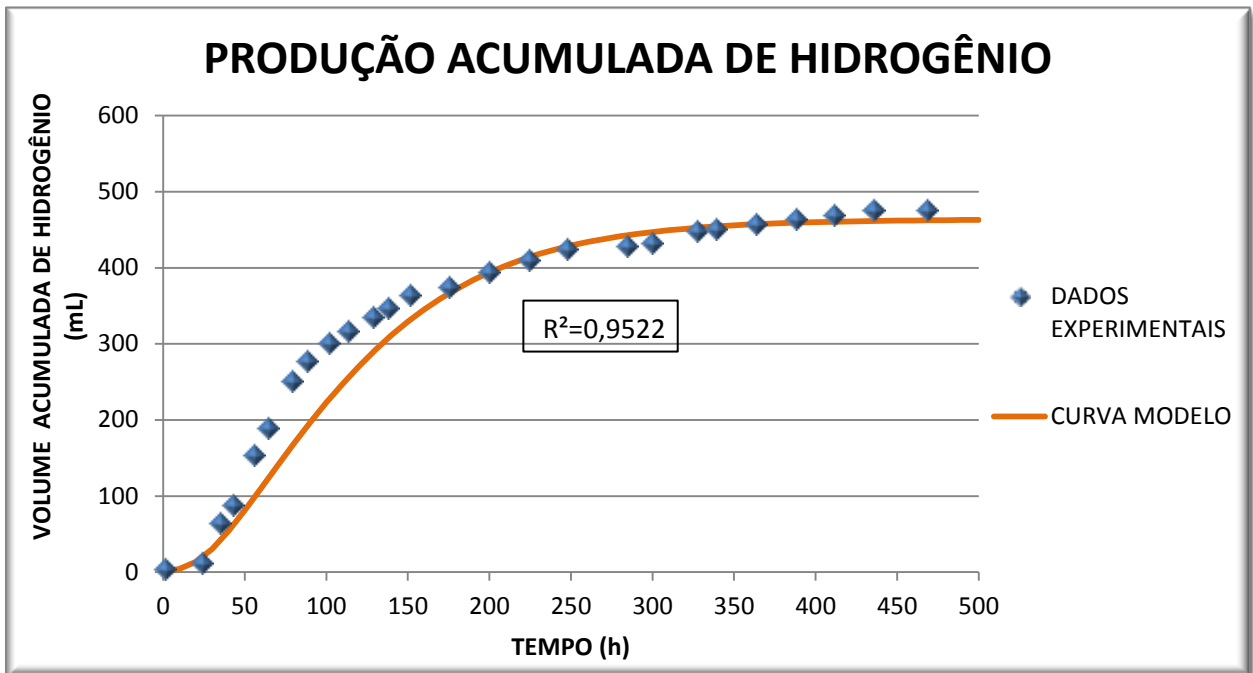


Figura 8 - Gráfico com os dados experimentais de produção acumulada de hidrogênio obtidos do artigo de Gadhamshetty et al. (2010) comparados com a produção acumulada de hidrogênio modelada para reator BSTR.

Fonte: Da autora.

Para a produção de hidrogênio, os resultados do modelo para o reator em batelada, em comparação com os dados experimentais, mostraram semelhante comportamento. Foi possível obter um $r^2=0,9522$, podendo ser considerado que a curva do modelo consegue descrever o desempenho do reator nas condições em estudo.

No artigo de Gadhamshetty et al. (2010), os autores utilizaram os valores de 5,5 e 6,5 para pH_{LL} e pH_{UL} , respectivamente, conseguindo obter melhor convergência entre os dados do modelo adaptado do ADM1 e os dados experimentais. Dessa forma, os autores aumentaram o limite da inibição por baixo pH, fazendo com que essa tenha uma maior abrangência para as faixas de pH das reações. Conforme apresentado pelos mesmos autores, em análise sensitiva dos parâmetros do ADM1 já demonstrado nesta dissertação na revisão bibliográfica, verificou-se uma grande sensibilidade do sistema para a produção do hidrogênio para os parâmetros pH_{UL} e pH_{LL} . Para o modelo deste trabalho, manteve-se os valores de pH_{LL} e pH_{UL} do artigo de estudo, de 5,5 e 6,5, respectivamente, um pouco acima do sugerido pelo

ADM1 que é de 4,0 e 5,5. Provavelmente foi possível manter estes valores uma vez que para o modelo deste trabalho foi inserido o equilíbrio químico com influência direta no valor do pH, porém, como a ideia foi de obter um modelo mais simples nesta primeira etapa, não foram inseridos no balanço nem o carbono, nem o nitrogênio, podendo ser o motivo da necessidade do aumento dos limites de inibição.

Como segunda fase da pesquisa, foi desenvolvido o modelo para um reator APBR, adaptado de um CSTR, em acordo com o modelo ADM1. O modelo implantado na plataforma de simulação EMSO foi avaliado com relação aos resultados experimentais da tese de Ferraz Júnior (2013), para verificação da capacidade do modelo descrever o comportamento bioquímico e físico-químico de alguns elementos de interesse dentro do reator.

O modelo desenvolvido demonstrou possuir alguns entraves quanto à variação de parâmetros e aos valores iniciais a serem adotados para as variáveis, pois apresentou divergência de resultados com algumas pequenas alterações em alguns desses termos. Essa constatação foi verificada devido à plataforma EMSO possuir um limite de análises para os dados, sendo que se não for verificada uma convergência das informações até o limite de rodagens do software, não haverá simulação. Por isso, há importância na determinação de valores iniciais coerentes permitindo que o programa consiga alcançar a convergência dos resultados.

É importante lembrar que a modelagem não considera o material inerte e nem o material particulado. A DQO particulada removida passou pelo processo para sua composição solúvel e foi, posteriormente, removida. Dessa forma, toda a DQO removida pode ser considerada como porção solúvel. O valor máximo de conversão conseguido pelo experimento de Ferraz Junior (2013) foi de 68% da DQO afluente, com DQO remanescente de 11,3gDQO/L e o valor mínimo de conversão foi de 11% com DQO remanescente de 31,4gDQO/L. A média de conversão foi de 35%, com DQO remanescente média de 22,8gDQO/L. Conforme os dados expostos acima e conforme a Figura 9, é possível verificar uma grande variação dos valores durante o experimento o que dificulta obter um modelo, pois é difícil identificar uma tendência para esses dados. A Figura 9 apresenta o gráfico de consumo da DQO produzido pelo modelo na plataforma EMSO em comparação com os dados experimentais obtidos por Ferraz Júnior (2013):

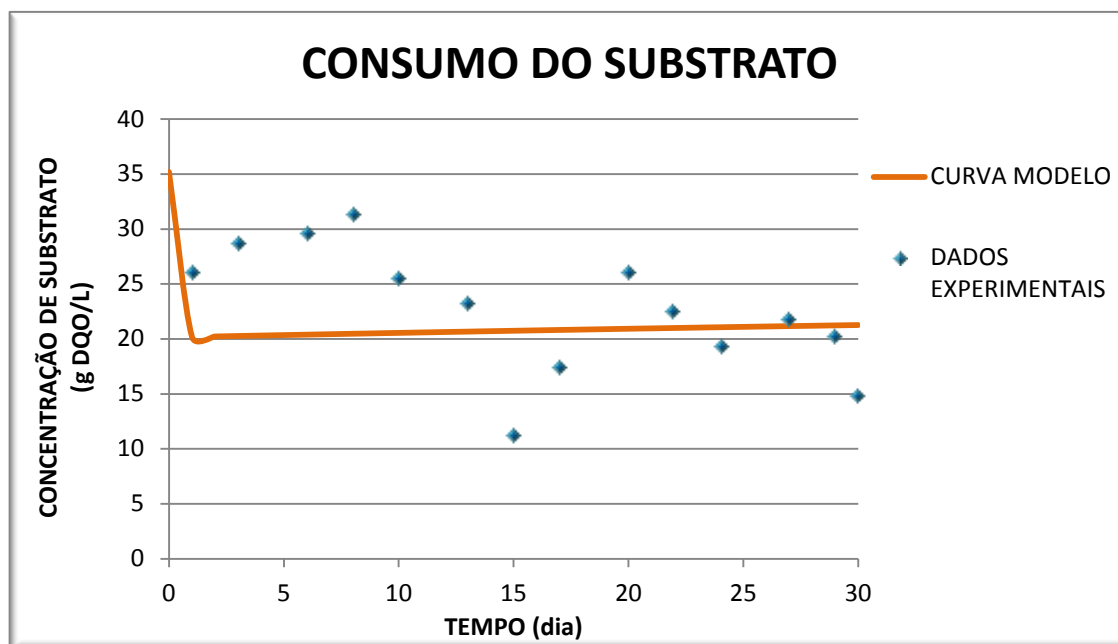


Figura 9 - Gráfico do consumo modelado da DQO da vinhaça comparado com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).

Fonte: Da autora.

O consumo da DQO degradável do modelo chegou ao valor máximo 43%, com uma DQO remanescente de 20,2gDQO/L. O consumo médio foi de 40%, com DQO remanescente de 21,2gDQO/L. O modelo obteve uma tendência do consumo da DQO após 2 horas de reação, mantendo os valores entre 20 e 22gDQO/L. Conforme já comentado, os dados experimentais divergiram bastante de uma tendência, além disso os valores que foram obtidos, através de um resultado a cada 2 duas horas, não permitiram uma avaliação estatística dos dados em relação ao modelo. Dessa forma, não é possível avaliar se o modelo consegue ou não caracterizar o consumo de DQO para o experimento estudado.

A consideração realizada de não haver perda de biomassa pelo fluxo líquido foi um conceito muito importante, uma vez que o reator estudado para a obtenção dos dados experimentais possui leito fixo. Como é de conhecimento o TDC dos reatores com biofilme é bem maior que o seu TDH, diferentemente dos reatores com biomassa não aderida, como é o caso do reator CSTR. Sem a adoção dessa consideração o modelo entenderia que toda a biomassa estaria saindo junto com a vazão e os dados divergiriam muito dos dados experimentais, não havendo praticamente consumo do substrato.

Utilizando a consideração para que o $TDH \ll TDC$, o modelo conseguiu chegar à conversão de DQO próxima da média da conversão pelos dados experimentais, de 40% contra 35%, respectivamente. Porém alguns pontos de atenção devem ser considerados, pois em caso da avaliação do modelo com outros dados experimentais poderiam levar a alguma divergência de resultados. Alguns parâmetros utilizados são indicados para microrganismos mesofílicos e não para termofílicos. Como sabemos também, o modelo tem uma sensibilidade muito grande para o equilíbrio químico, sendo que também alguns parâmetros utilizados são recomendados para situações mesofílicas.

Os valores das constantes de equilíbrio químico (K_{ai}) dos compostos foram utilizados conforme a sugestão do ADM1, para condições de operação para microrganismos mesofílicos e não foram encontrados valores de constantes de equilíbrio para os pares dos ácidos orgânicos voláteis em temperaturas mais altas. Foi encontrado apenas o cálculo para a constante de equilíbrio da água (K_w) para diferentes temperaturas, equação também fornecida pelo estudo do ADM1, porém devido à ordem de grandeza do número ser muito pequena, essa alteração não apresentou mudança considerável nos resultados.

Batstone et al. (2002) expõem em seu estudo a existência de inibição por ausência de nitrogênio inorgânico. Essa hipótese foi descartada visto que a vinhaça possui grande quantidade de compostos de nitrogênio em sua composição, possibilitando a formação de compostos inorgânicos da substância citada. Por outro lado, não foi considerado balanço para o nitrogênio inorgânico neste estudo, visto não possuímos dados suficientes para a sua realização. Esse fator pode ter interferência nos dados, uma vez que o equilíbrio químico tem grande influência para os valores de I_{pH} e, este por consequência, é de suma relevância para os resultados bioquímicos.

É possível verificar que a alteração da faixa de inibição pelo pH influencia significativamente para o consumo do substrato, conforme já discutido na primeira etapa do trabalho para o reator em batelada. No caso desta segunda etapa do trabalho, decidiu-se por adotar outra forma de inserção do I_{pH} sem o cálculo do pH e, portanto, sem a definição de pH_{LL} e pH_{UL} . Porém, ainda o equilíbrio químico manteve a sua intervenção direta nas reações bioquímicas, pois o I_{pH} é calculado e varia de acordo com a concentração de H^+ . Saravanan e Sreekrishnan (2006) afirmam que a concentração dos ácidos voláteis não ionizados são considerados limitantes para a taxa de consumo de substrato, uma vez que estes são função do pH e concentração total de ácidos voláteis.

Como o pH tem uma grande influência nos resultados obtidos, sendo que no caso deste modelo ele é calculado indiretamente pela concentração de H^+ , a sua simulação também é de grande importância para a verificação das condições encontradas no reator. Segue a Figura 10 com o gráfico do pH modelado comparado com os dados obtidos por Ferraz Júnior (2013):

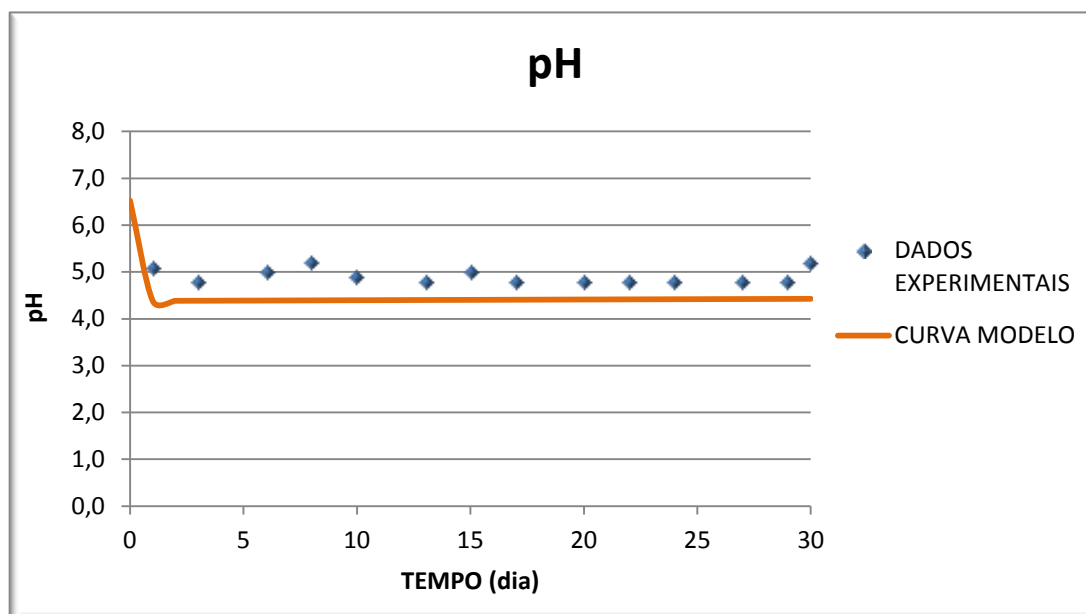


Figura 10 - Gráfico do pH modelado comparado com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).

Fonte: Da autora.

O pH apresentou um resultado razoável apesar de manter os seus valores abaixo dos valores experimentais de pH em cerca de 9% em praticamente todo o período da reação de acordo com os valores médios do experimento e do modelo. Mais uma vez, deve ser lembrado que não foi realizado o balanço de equilíbrio químico para os compostos nitrogenados, o que pode levar a uma tendência do pH diferente dos valores reais.

Para a avaliação da produção de hidrogênio foi inserido no modelo o cálculo da vazão de gás do hidrogênio, sem parâmetros novos que poderiam influenciar nos resultados, apenas para que o modelo fornecesse o resultado simulado mais facilmente, visto que Ferraz Júnior (2013) realiza a avaliação da produção de H_2 pela vazão de hidrogênio em $L.d^{-1}$.

Conforme o gráfico apresentado na Figura 11, a seguir, o modelo atingiu uma produção máxima de hidrogênio de $1,32L.d^{-1}$ e uma média de produção de 1,23. Enquanto que os dados apresentados por Ferraz Júnior (2013) atingiram uma produção média de 1,15 e máxima de $2,3L.d^{-1}$.

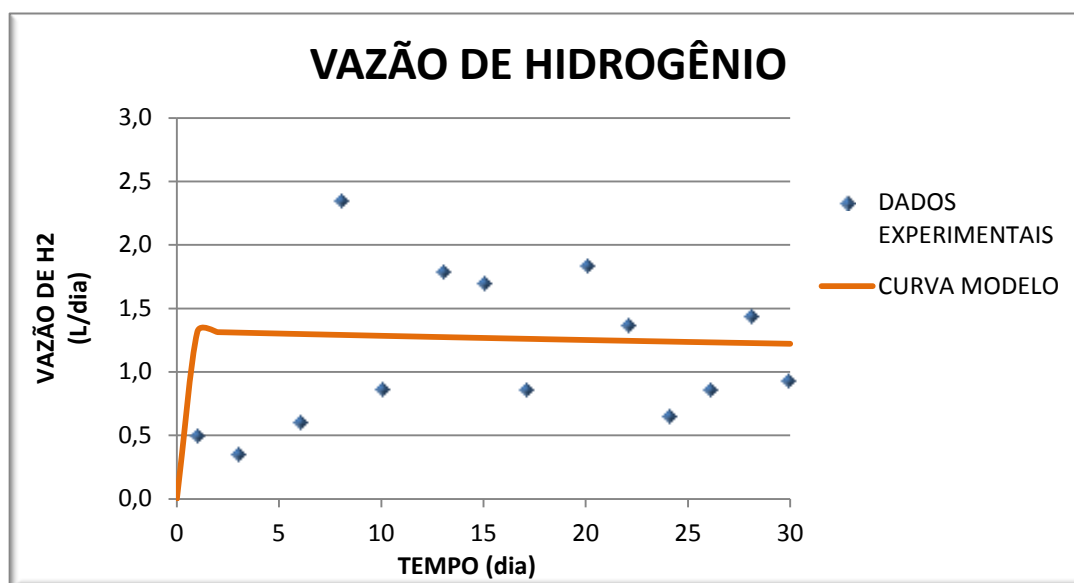


Figura 11 - Gráfico da vazão de hidrogênio modelada comparada com os dados obtidos experimentalmente por Ferraz Júnior (2013).

Fonte: Da autora.

A variação entre as médias dos valores experimentais e modelados é de 7%. Foi possível verificar uma grande variação dos resultados experimentais que, conforme já mencionado, é desfavorável aos modelos matemáticos, impossibilitando para esta fase do trabalho avaliar se o modelo consegue ou não descrever o comportamento do reator para a produção de hidrogênio.

Fatores importantes para serem avaliados no caso de uma posterior avaliação com outros dados experimentais são os valores de k_{La} , os quais foram retirados de um estudo para um reator com regime mais próximo do reator com leito empacotado, porém os valores não foram apresentados para condições termofílicas e não foram encontrados dados dessa constante em estudos especificamente para o resíduo da vinhaça como meio líquido e para os gases CO_2 e H_2 à 55° , sendo esse parâmetro dependente das propriedades do meio líquido e gasoso.

Em estudo realizado por Tartakovsky et al. (2007), os autores realizaram a análise de sensibilidade para o modelo ADM1, para os parâmetros K_s e k_m para a sacarose, aminoácidos, AGCL, butirato, propionato e acetato e a constante de transferência dos gases (k_{La}). Como os dados foram obtidos de um reator com controle de pH, os parâmetros para este fator não foram avaliados. Os autores evidenciaram que o k_{La} possui um grande impacto

quando comparando com os outros parâmetros para a vazão de biogás. Frigon e Guiot (1995) fizeram a avaliação da transferência de gases para diferentes configurações de reatores UASB e anaeróbios com filtro, e encontraram valores de k_{La} que variaram de 0,79 a 20,86 h^{-1} para o hidrogênio, fazendo também variações com taxas de recirculação dos gases. O que representa que a pressão parcial do hidrogênio também tem grande influência para a produção do biogás, ou seja, a forma de operação da retirada do biogás do reator pode influenciar para a vazão deste.

Outro fator importante a ser discutido é que o modelo ADM1 ainda defende um modelo para reator CSTR, consentindo um padrão de mistura completa, um fator que não contribui para o seu uso para reator com leito fixo, visto haver concentrações variadas de componentes e biomassa nesses reatores, e pH variados fora e dentro dos biofilmes, conforme foi verificado por Saravanan e Sreekrishnan (2006).

6 CONCLUSÃO

Foi possível concluir que as reações físico químicas envolvidas no cálculo do pH, inserido no sistema através do cálculo com o balanço químico da concentração de H^+ , tem grande influência em todos os processos e, portanto, apresenta uma sensibilidade muito grande para os seus parâmetros envolvidos.

O modelo ADM1 originalmente para um CSTR adaptado para o reator APBR necessita de novas avaliações com mais dados experimentais que permitam determinar se o modelo consegue ou não descrever o comportamento do reator.

Foi possível verificar que o modelo apresentou uma boa coerência com os dados de pH experimentais, com variação média de 9%, podendo ser considerado um bom resultado visto que os valores de pH serem de pequena grandeza.

A definição de não adotar perda de biomassa com o fluxo líquido no balanço mássico para a vazão de saída, é muito importante, possibilitando obter $TDC \gg TDH$, condição em acordo com o regime dos reatores de leito fixo.

Para uma melhor avaliação do modelo foi verificado que parâmetros com aplicação mais específica são necessários para permitir melhores resultados para modelos cinéticos mais característicos, como é o caso deste estudo que utilizou a vinhaça para a produção de hidrogênio em operação termofílica para um reator com leito empacotado. Os parâmetros de equilíbrio químico (K_{Hi}) para componentes não iônicos dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) devem ser analisados para diferentes condições, como o caso da operação termofílica.

Da mesma forma, para o k_{La} são necessários mais estudos que apresentem valores mais específicos de acordo com as operações aplicadas, pois ele pode afetar significativamente os valores de produção de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M.; ABREU, A. Produção de hidrogênio a partir de resíduos. **Valorização de Resíduos**, Braga, p.16-17, 2006. Disponível em: <[http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5858/1/Valor-Residuos\[1\].pdf](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5858/1/Valor-Residuos[1].pdf)>. Acesso em: 09 jan. 2015.
- ACEVES-LARA, C.; LATRILLE, E.; STEYER, J. Optimal control of hydrogen production in a continuous anaerobic fermentation bioreactor. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Toulouse, v. 35, n. 19, p. 10710-10718, 2010.
- ACEVES-LARA, C. et al. A pseudo-stoichiometric dynamic model of anaerobic hydrogen production from molasses. **Water Research**, Narbonne, v. 42, n. 10-11, p. 2539-2550, 2008.
- ANDREWS, J. F. Dynamic models and control strategies for wastewater treatment processes. **Water Research**, Clemson, v. 8, n. 5, p. 261-289, 1974.
- ANTONOPOULOU, G. et al. Biofuels generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. **Bioresource Technology**, Patras, v. 99, n. 1, p. 110-119, 2008.
- BATSTONE, D. J. et al. **Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1)**. Londres: IWA Publishing, 2002.
- BATSTONE, D. J.; KELLER, J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No.1 (ADM1). **Water Science & Technology**, St. Lucia, v. 47, n. 2, p. 199-206, 2003.
- CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social: **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008.
- CARVALHO, K. Q. **Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: modelos matemáticos e resultados experimentais**. 2006. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- CHEN, T. **Effect of Carbohydrates on hydrogen production by anaerobic fermentation**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Tatung University, Taiwan, 2007.

CHEN, X. et al. Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, Dalian, v. 31, n. 4, p. 539-549, 2006.

CHEONG D. Y.; HANSEN C. L. Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Logan, v. 72, n. 4, p. 635-643, 2006.

CUNHA, R. C. A. et al. Effects of irrigation with vinasse and dynamics of its constituents in the soil: I – physical and chemical aspects. **Water Science Technology**, Londrina, v.19, n. 8, p.155-165, 1981.

DAS, D. Advances in biological hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 33, n.21, p. 6046-6057, 2008.

DAVIS, M. E.; DAVIS R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2003.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 2008. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo**. Tese de doutorado. 2013. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FLOR, A. P. C. P. **Comportamento de reactores anaeróbios tratando da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas ao Ambiente) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Livraria e Editora Agropecuária, 2000.

FRIGON, J. C.; GUIOT, S. R. Impact of liquid-to-gas hydrogen mass transfer on substrate conversion efficiency of an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, Quebec, v. 17, n. 12, p. 1080-1086, 1995.

FURIGO JR, A. et al. **Produção biotecnológica de hidrogênio**. Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GADHAMSHETTY, V. et al. Dark and acidic conditions for fermentative hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Panama, v. 34, n. 2, p. 821-826, 2009.

GADHAMSHETTY, V. et al. Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model. **International Journal of Hydrogen Energy**, Panama, v. 35, n. 2, p. 479-490, 2010.

GARCIA-HERAS, J. L. Reactor sizing, process kinetics, and modelling of anaerobic digestion of complex wastes. MATA-ALVAREZ, J. In: **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**. Cornwall: IWA Publishing, p. 21-56, 2003.

GONZAGA, F.; SILVA, C. S. **Modelação dinâmica do processo de digestão anaeróbia utilizando o modelo ADM1**. 2007. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas ao Ambiente) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

HALLENBECK, P. C. Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Montreal, v. 27, n. 11-12, p. 1185-1193, 2002.

HAWKES, F. R. et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimizations. **International Journal of Hydrogen Energy**, Pontypridd, v. 27, n. 11-12, p. 259-272, 2002.

HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill, 1988.

JEPPSSON, U. **Modelling aspects of wastewater treatment processes**. 1996. 444 f. Thesis (Ph.D. in Industrial Electrical Engineering and Automation) – Lund Institute of Technology, Lund, 1996.

KIM, D-H.; KIM, M-S. Thermophilic fermentative hydrogen production from various carbon sources by anaerobic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Gajeon-ro, v. 37, n. 2, p. 2021-2027, 2012.

LEE, M. et al. Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation. **Bioresource Technology**, Guseong-dong, v. 100, n. 11, p. 2816-2822, 2009.

LEITÃO, R. C. et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. **Bioresource Technology**, Fortaleza, v. 97, n. 6, p. 1105-1118, 2006.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3 ed. New York: John Willey and Sons, 1999.

LIN, P. Y. et al. Biological hydrogen production of the genus *Clostridium*: Metabolic study and mathematical model simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Taiwan, v. 32, n. 12, p. 1728-1735, 2007.

LOGAN, B. E. et al. Biological Hydrogen Production Measured in Batch Anaerobic Respirometers. **Environmental Science and Technology**, Kwang-Ju, v. 36, n. 11, p. 2530-2535, 2002.

MANUAL do usuário. VRTherm. Versão 1.2.5. 52 p. VRTech Tecnologias Industriais LTDA, v.1, 2006.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, Gujarat, v. 163, n. 1, p. 12-25, 2009.

MU, Y.; WANG, G.; YU, H. Q. Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures. **Bioresource Technology**, Hefei, v. 97, n. 11, p. 1302–1309, 2006.

MU, Y.; YU, H.Q.; WANG, G. A. Kinetic approach to anaerobic hydrogen producing process. **Water Research**, Hefei, v. 41, n. 5, p. 1152-1160, 2007.

MUTTON, M. A.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M. J. R. Agricultural use of stillage. In: CORTEZ, L. A. B. (coord.). **Sugarcane bioethanol - R&D for Productivity and Sustainability**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 423-440, 2010.

NATH, K.; DAS, D. Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. **Applied Microbiology Biotechnology**, Kharagpur, v. 65, n. 5, p. 520–529, 2004.

NTAIKOU, I.; GAVALA, H. N.; LYBERATOS, G. Application of a modified Anaerobic Digestion Model 1 version for fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract

by *Ruminococcus albus*. **International Journal of Hydrogen Energy**, Patras, v. 35, n. 8, p. 3423-3432, 2010.

NTAIKOU, I.; GAVALA, H. N.; LYBERATOS, G. Modeling of fermentative hydrogen production from the bacterium *Ruminococcus albus*: Definition of metabolism and kinetics during growth on glucose. **International Journal of Hydrogen Energy**, Patras, v.34, n. 9, p. 3697-3709, 2009.

OLIVEIRA, J. S.; ZANINE A. M.; SANTOS E. M. Processo fermentativo, digestivo e fatores antinutricionais de nutrientes para ruminantes. **REDVET: Revista eletrônica de Veterinária**, v. 8, n. 2, p. 1695-7504, 2007.

PAUSS, A. et al. Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. **Applied and Environmental Microbiology**, Montreal, v. 56, n. 6, p. 1636-1644, 1990.

PEIRIS, B. et al. ADM1 simulation of hydrogen production. **Water Science Technology**, Porsgrunn, v. 53, n. 8, p. 129-137, 2006.

PENUMATHSA, B. K. V. et al. ADM1 can be applied to continuous biohydrogen production using a variable stoichiometry approach. **Water Research**, Pontypridd, v.42, n. 16, p. 4379-4385, 2008.

RODRIGUES, J. et al. Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1. **Water Science & Technology**, Santiago de Compostela, v. 54, n. 4, p. 101–110, 2006.

ROJAS, M. P. A. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

ROSÉN, C.; JEPPSSON, U. **Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework**. Dept. of Industrial Electrical Engineering and Automation Lund University. Lund, 2006.

SARAVANAN, V.; SREEKRISHNAN, T. L. Modelling anaerobic biofilm reactors - A review. **Journal of Environmental Management**, New Delhi, v. 81, n. 1, p. 1-18. 2006.

SECCHI, R. R.; BISCAIA Jr., E. C. **Simulador dinâmico de processos orientado por equações -Instalação**. Aulas Simulação. Prof. Giulio Massarini - PEQ-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Outubro, 2009.

SHIDA, G. M. **Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SHIN, H. S.; YOUN, J. H.; KIM, S. H. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, Guseong-dong, v. 29, n. 13, p. 135-1363, 2004.

SIEGRIST, H. et al. Mathematical Model for Meso and Thermophilic Anerobic Sewage Sludge Digestion. **Environmental Science Technology**, San Sebastian, v. 36, n. 5, p. 1113-1123, 2002.

SILVA, F. G. S. **Modelização dinâmica do processo de digestão anaeróbia utilizando o modelo ADM1**. 2007. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n. 1, p.108-114, 2007.

SMETS, I. Y. et al. Optimal adaptive control of (bio)chemical reactors: past, present and future. **Journal of Process Control**, Leuven, v. 14, n. 7, p.795-805, 2006.

TARTAKOVSKY, B. et al. Anaerobic digestion model No.1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation. **Bioresource Technology**, Montreal, v. 99, n. 9, p. 3676–3684, 2007.

UENO, Y.; FUKUI, H.; GOTO, M. Operation of a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane from organic waste. **Environmental Science and Technology**, Tokyo, v. 41, n. 4, p. 1413-1419, 2007.

VARDAR-SCHARA, G.; MAEDA T.; WOOD, T. K. Metabolically engineered bactéria for producing hydrogen via fermentation. **Microbial Biotechnology**, Honolulu, v. 1, n.2, p. 107-125, 2008.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1. 3 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

WHANG, L. M.; HSIAO C. J.; CHENG S. S. A dual-substrate steady-state model for biological hydrogen production in an anaerobic hydrogen fermentation process. **Biotechnology and Bioengineering**, Taiwan, v. 95, n. 3, p. 492-500, 2006.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, Gainesville, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

WILLINGTON, I. P.; MARTEN, G. G. Options for handling stillage waste from sugar-based fuel ethanol production. **Resources and Conservation**, Honolulu, v. 8, n. 2, p. 111-129, 1982.

YU, H. et al. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Hefei, v. 27, n. 11-12, p. 1359-1365, 2002.

ZHENG, X. J.; YU, H. Q. Inhibitory effects of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures. **Journal of Environmental Management**, Hefei, v. 74, n. 1, p. 65-70, 2005.

APÊNDICE A – Rotina do modelo inserido na plataforma EMSO

Neste Apêndice é apresentada a rotina inserida na plataforma EMSO para a simulação do modelo adaptado por este estudo:

```
using "types";
```

```
FlowSheet FDM_din
```

```
PARAMETERS
```

```
L as Real;
```

```
vs as Real;
```

```
F as Real;
```

```
V as Real;
```

```
Pe as Real;
```

```
qGmax as Real;
```

```
ks1 as Real;
```

```
Yxs as Real;
```

```
fHAc as Real;
```

```
fHBu as Real;
```

```
fHPr as Real;
```

```
fHEt as Real;
```

```
fH2 as Real;
```

```
R1 as Real;
```

```
SHmd as Real;
```

```
Kaac as Real;
```

```
Kabu as Real;
```

```
Kapr as Real;
```

```
KaCO2 as Real;
```

```
Scat as Real;
```

San as Real;
Kw as Real;
pHLL as Real;
pHUL as Real;
n as Real;
KpH as Real;
Cy as Real;
Cpr as Real;
Cbu as Real;
Cac as Real;
Cbac as Real;
kdecy as Real;
Cxc as Real;
KHCO2 as Real;
KHH2 as Real;
klaCO2 as Real;
klaH2 as Real;
T as Real;
R as Real;
Patm as Real;
PH2O as Real;
ro as Real;
g as Real;
K as Real;

SET

$F = 0.19; \# 4,6 \text{ L/d} \rightarrow 0,19 \text{ L/h}$

$V = 2.5;$

$qG_{\max} = 0.218;$

ks1 = 0.5;
Yxs = 0.013;
fHAc = 0.1462;
fHBu = 0.1831;
fHPr = 0.1611;
fHEt = 0.0504;
fH2 = 0.05;
Kaac = 0.000017378;
KabU = 0.0000151;
Kapr = 0.0000132;
KaCO2 = 0.000000494;
Scat = 0.04;
San = 0.02;
Kw = 0.000000000000001;
pHLL = 4.0;
pHUL = 5.5;
Cy = 0.0313;
Cpr = 0.0268;
Cbu = 0.025;
Cac = 0.0313;
Cbac = 0.0313;
kdecy = 0.00083;
Cxc = 0.02786;
KHCO2 = 0.0271;
KHH2 = 0.000738;
klaCO2 = 1.68;
klaH2 = 0.4;
T = 328;
R = 0.083145;
Patm = 1.013;
PH2O = 0.06;
K=10000000000;
n = 2;
KpH = 0.000018;

VARIABLES

y1 as Real;#substrato kgDQO/m³
 y2 as Real;#ac. acético kgDQO/m³
 y3 as Real;#ac. butírico kgDQO/m³
 y4 as Real;#ac. propiônico kgDQO/m³
 y5 as Real;#etanol kgDQO/m³
 y6 as Real;#h₂ dissolvido kgDQO/m³
 y7 as Real;#biomassa kgDQO/m³
 y8 as Real;#acetato ac- Kmol/m³
 y9 as Real;#butirato bu- Kmol/m³
 y10 as Real;#propianato pr- Kmol/m³
 y11 as Real;#H⁺ Kmol/m³
 y12 as Real;#C inorgânico Kmol C/m³
 y13 as Real;#CO₂ dissolvido Kmol C/m³
 y14 as Real;#HCO₃ Kmol C/m³
 y15 as Real;#CO₂gas Kmol C/m³
 y16 as Real;#H₂gas KgDQO/m³
 y17 as Real;#vazão gás L/d
 y18 as Real;#vazão H₂ L/d
 y19 as Real;#% conversão de DQO biodegradável

#valores de entrada

y1i as Real;
 y2i as Real;
 y3i as Real;
 y4i as Real;
 y5i as Real;
 y6i as Real;
 y7i as Real;
 y12i as Real;
 IpH as fraction;
 #pH as ph;

EQUATIONS

```

IpH = KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
#pH=-log(y11);
#if pH < pHUL
#then IpH = (1+2*10^(0.5*(pHLL-pHUL)))/(1+10^(pH-pHUL)+10^(pHLL-pH));
#else IpH = 1;
#end
V*diff(y1)*'h' = F*y1i - F*y1 -
V*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y2)*'h' = F*y2i - F*y2 +V*(1-
Yxs)*fHAc*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y3)*'h' = F*y3i - F*y3 +V*(1-
Yxs)*fHBu*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y4)*'h' = F*y4i - F*y4 +V*(1-
Yxs)*fHPr*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y5)*'h' = F*y5i - F*y5 +V*(1-
Yxs)*fHEt*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y6)*'h' = F*y6i - F*y6 +V*(1-Yxs)*fH2
*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n);
V*diff(y7)*'h' = F*y7i
+V*Yxs*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(KpH^n+(y11)^n)-V*kdecay*y7;
diff(y8)*'h' = -K*(y8*(Kaac+y11)-Kaac*y2);
diff(y9)*'h' = -K*(y9*(Kabu+y11)-Kabu*y3);
diff(y10)*'h' = -K*(y10*(Kapr+y11)-Kapr*y4);
y11 = -(Scat-San -y8/64-y9/160 -y10/112-y14)/2+0.5*sqrt((Scat-San -y8/64-
y9/160 -y10/112-y14)^2+4*Kw);
V*diff(y12)*'h' = F*y12i - F*y12 -V*(-Cy+(1-
Yxs)*(fHPr*Cpr+fHBu*Cbu+fHAc*Cac)+Yxs*Cbac)*qGmax*(y1/(ks1+y1))*y7*KpH^n/(K
pH^n+(y11)^n)

```

$$-V*((-C_{bac}+C_{xc})*k_{decy}*y_7)-V*k_{laCO_2}*(y_{13}-K_{HCO_2}*R*T*y_{15});$$

$$y_{13} = y_{12}-y_{14};$$

$$\text{diff}(y_{14})^*h' = -K*(y_{14}*(K_{aCO_2}+y_{11})-K_{aCO_2}*y_{12});$$

$$\text{diff}(y_{15})^*h' = -(y_{15}*y_{17}/(0.5))+k_{laCO_2}*(y_{13}-K_{HCO_2}*R*T*y_{15})*2.5/0.5;$$

$$\text{diff}(y_{16})^*h' = -(y_{16}*y_{17}/(0.5))+k_{laH_2}*(y_6 -K_{HH_2} *R*T*y_{16})*2.5/0.5;$$

$$y_{17} = (R*T/(P_{atm}-P_{H_2O}))^*2.5*(k_{laCO_2}*(y_{13}-K_{HCO_2}*R*T*y_{15})+k_{laH_2}*(y_6-K_{HH_2}*R*T*y_{16})/16); \# \text{ vaz\~{a}o de biog\~{a}s}$$

$$y_{18} = (R*T/(P_{atm}-P_{H_2O}))^*2.5*(k_{laH_2}*(y_6-K_{HH_2}*R*T*y_{16})/16); \# \text{ vaz\~{a}o de hidrog\~{e}nio L/d}$$

$$y_{19} = 100*(35.2-y_1)/35.2;$$

SPECIFY

$$y_{1i} = 35.2;$$

$$y_{2i} = 0;$$

$$y_{3i} = 0;$$

$$y_{4i} = 0;$$

$$y_{5i} = 0;$$

$$y_{6i} = 0;$$

$$y_{7i} = 0;$$

$$y_{12i} = 0.1427774793921;$$

INITIAL

$$y_1 = 35.2;$$

$$y_2 = 0;$$

$$y_3 = 0;$$

$$y_4 = 0;$$

$$y_5 = 0;$$

$$y_6 = 0;$$

$$y_7 = 34;$$

```

y8 = 0;
y9 = 0;
y10 = 0;
y11 = 0.0000003;
y12 = 0.1427774793921;
y15 = 0;
y16 = 0;
y17 = 0;
y18 = 0;

```

OPTIONS

```

TimeStep = 1;
TimeEnd = 30;
TimeUnit = 'd';
Dynamic =true;

```

end

Estimation Ajuste as FDM_din

ESTIMATE

#	PARAMETER	UPPER	UNIT	START	LOWER
	qGmax	0.5		0	1
	'1';				
#	fH2	1		0	100
	'1';				

EXPERIMENTS

#	DATA FILE	WEIGHTH	TYPE
	"data5.dat"	1	"fit";

end
