

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO CARVALHO DE MELLO

**VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODELO MATEMÁTICO DE REATORES DE  
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE  
MICROALGAS NA PRODUTIVIDADE**

CURITIBA

2017

THIAGO CARVALHO DE MELLO

**VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODELO MATEMÁTICO DE REATORES DE  
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE  
MICROALGAS NA PRODUTIVIDADE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Curso de mestrado em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. José Viriato Coelho Vargas,  
Ph.D.

CURITIBA

2017

---

M527v

Mello, Thiago Carvalho de

Validação experimental de modelo matemático de reatores de biodigestão anaeróbia e avaliação do impacto da adição de microalgas na produtividade / Thiago Carvalho de Mello. – Curitiba, 2017.

96 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas .

Bibliografia: p. 85-90.

1. Biogás. 2. Digestão Anaeróbia. 3. Microalga. 4. Resíduos de animais.  
5. Suínos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho.  
III. Título.

CDD: 620.97

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA  
Código CAPES: 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de THIAGO CARVALHO DE MELLO, intitulada: "VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODELO MATEMÁTICO DE REATORES DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE MICROALGAS NA PRODUTIVIDADE", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

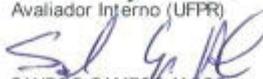
Curitiba, 24 de Agosto de 2017.



JOSE VIRIATO CABELHO VARGAS  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



RÜDMAR SERAFIM MATOS  
Avaliador Interno (UFPR)



SANDRO CAMPOS AMICO  
Avaliador Externo (UFRGS)

Dedico este trabalho a minha esposa Jamine e a  
minha filha Maria Victoria.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida, direção e oportunidade para execução deste trabalho.

Ao professor e orientador José Viriato Coelho Vargas pela confiança e ensinamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e boa formação que me concedeu.

À Eletrosul Centrais Elétricas S.A. pelo fomento a este trabalho através do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL.

Ao Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável – NPDEAS, em especial ao pesquisador Wellington Balmant, pelo auxílio no trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC pela oportunidade de trabalho em suas dependências, e toda estrutura disponibilizada para o mesmo.

Aos ex-colegas Camila Agner D’Aquino, Luciano Fedalto e Luis Cesar da Costa Junior, pelas diversas discussões para fazer “engrenar” o Biogás no Brasil.

Ao colega Bruno Miyawaki e aos demais membros da equipe de Biogás do Lactec, pelos inúmeros auxílios e contribuições.

Aos colegas da Divisão de Sistemas Mecânicos do LACTEC.

Aos meus queridos amigos, Francisco e Danilo, pelo apoio e motivação.

Aos membros da minha família pelo apoio, dedicação e incentivo dado durante todo o período de trabalho.

“Quem, de três milênios,  
não é capaz de se dar conta,  
vive na ignorância, na sombra,  
à mercê dos dias, do tempo”.  
(Johann Wolfgang von Goethe)

## RESUMO

Digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos é a forma mais convencional de produção de energia renovável (na forma de biogás), no qual possui um grande potencial para substituir o gás natural em diversas aplicações, como combustível veicular. Outro benefício da DA é produzir uma vazão de efluente digerido que pode ser separado em frações líquidas e sólidas e utilizado com fertilizante orgânico. Métodos empíricos são geralmente utilizados para o projeto de digestores anaeróbios, entretanto estes métodos requerem a construção de sistemas em escala laboratorial, que, na maioria das vezes, elevam o custo do projeto. Alternativamente, o projeto de digestores anaeróbios e a determinação da produção de biogás podem ser realizados através de modelos complexos que incluem os fenômenos de transporte e a cinética bioquímica associada com a DA. Neste estudo, o ensaio de potencial metanogênico (BMP) foi usado para determinar a produção de biogás oriunda da digestão anaeróbia de resíduo suíno e microalgas em diferentes proporções de mistura. Os resultados mostraram que a adição de microalgas (MA) aumentou a remoção de matéria orgânica e produtividade de biogás do resíduo suíno (RS), com produção de biogás de  $212,8 \text{ mL.g SV}_{\text{ad}}^{-1}$  e remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de 48% com a adição de 10% de microalgas. Através deste resultado, um reator anaeróbio em escala laboratorial foi usado para calibrar e validar um modelo simplificado de digestão anaeróbia. Este modelo foi então implantado em Matlab usando os resultados experimentais provenientes da literatura e dos ensaios experimentais deste trabalho. Os resultados revelaram que o modelo é capaz de prever razoavelmente bem a produção de biogás, a concentração de metano e a remoção de sólidos voláteis à razão RS:MA de 0,9:0,1. Os resultados também indicaram que o modelo é uma ferramenta útil para simular a operação de reatores modelo tanque agitado (CSTR) durante o tratamento de resíduos agropecuários.

Palavras-chave: Biogás. Digestão Anaeróbia. Resíduos Suínos. Microalgas.

## ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) of organic wastes is the most conventional way to produce renewable energy (in form of biogas), which has great potential to replace the natural gas (NG) used in multiple applications, like vehicular transportation. Another benefit of AD is produces an effluent stream of digested materials that can be separated into solid and liquid fractions for use as an organic fertilizer. Empirical methods have been usually used to design anaerobic digesters systems, but these have required construction of expensive lab-scale systems. Otherwise, the design of anaerobic digesters and determination of biogas production can be performed using complex models that include the transport phenomena and biochemical kinetics associated with AD. In this study, biochemical methane potential (BMP) were used to determine the potential of biogas production from co-digestion of swine manure and microalgae at different ratios. The results showed that adding microalgae (MA) improved swine manure (SM) digestion performance and organic matter degradation, with the biogas yield of 212,8 mL.g SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup> and 48% of chemical oxygen demand (COD) removal obtained with the addiction of 10% percent of microalgae. Based on this result, a lab-scale reactor was used to calibrate and validate a simplified anaerobic digestion model. This model was then simulate on Matlab using the experimental data from the literature and our experimental results. The results showed that the model was able to predict reasonably well the biogas production, methane concentration and volatile solid removal at SM:MA ratio of 0,9:0,1. The results also indicated that the model would be a suitable tool to simulate continuously stirred tank reactors (CSTR) treating manure and crop residues.

Keywords: Biogas. Anaerobic Digestion. Swine Manure. Microalgae.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE ENERGIA AUTOSSUSTENTÁVEL DO NPDEAS/UFPR. ....	18
FIGURA 2 – Processo de degradação anaeróbia.....	20
FIGURA 3 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia ....	21
FIGURA 4 – Fluxo de carbono em ambiente anaeróbio com arqueas metanogênicas ativas..	26
FIGURA 5 – Fluxo de carbono em ambiente anaeróbio sem arqueas metanogênicas ativas ..	26
FIGURA 6 - Classificação dos resíduos passíveis de digestão anaeróbia.....	28
FIGURA 7 - Representação esquemática de um reator agitado.....	33
FIGURA 8 – Diagrama do modelo de digestão anaeróbia ADM1 Proposto pela IWA.....	35
FIGURA 9 – Diagrama do modelo simplificado .....	35
FIGURA 10 – Frascos do cultivo de microalgas: (a) Cultivo após fase final de crescimento; (b) Cultivo após processo de decantação. ....	38
FIGURA 11 – Processo de separação da biomassa algal: (a) Tubos plásticos contendo a biomassa de alga separada pelo processo de centrifugação; (b) Biomassa após o processo de secagem em estufa. ....	39
FIGURA 12 - Frascos com amostras do ensaio de BMP .....	41
FIGURA 13 - Medidor de gás por deslocamento utilizado nos ensaios .....	42
FIGURA 14 - Representação esquemática do medidor de gás. ....	43
FIGURA 15 - Imagem do medidor de gás operando na bancada laboratorial .....	43
FIGURA 16 – Diagrama representativo do medidor de gás utilizado para calibração da bomba de ar. ....	44
FIGURA 17 - Fluxograma do sistema laboratorial de digestão anaeróbia.....	46
FIGURA 18 - Reator Anaeróbio Laboratorial: (a) Perspectiva explodida com os três componentes principais; (b) Reator montado sobre a bancada laboratorial.....	47
FIGURA 19 -Diagrama com as etapas do processo de biodigestão do modelo estudado.....	52
FIGURA 20 - Variação da carga orgânica no ensaio de BMP da codigestão de microalgas com resíduo suíno nas diferentes concentrações de microalgas.....	68
FIGURA 21 - Taxa de produção de biogás para os ensaios de potencial metanogênico para as amostras: (a) 0% MA:100% RS; (b) 10% MA:90% RS; (c) 20% MA:80% RS e (d) 30 %MA:70%RS.....	71

FIGURA 22 - Produtividade biogás para os ensaios de potencial metanogênico para as amostras: (a) 0% MA:100% RS; (b) 10% MA:90% RS; (c) 20% MA:80% RS e (d) 30 %MA:70%RS.....	72
FIGURA 23 - Degradação da matéria orgânica (em termos de DQO) para a codigestão de resíduo suíno e microalgas .....	73
FIGURA 24 – Perfil de temperatura ao longo do ensaio de biodigestão no reator anaeróbio .	75
FIGURA 25 – Resultados para o pH do reator anaeróbio .....	75
FIGURA 26 – Vazão de biogás do reator anaeróbio.....	76
FIGURA 27 – Produtividade de biogás do reator anaeróbio .....	77
FIGURA 28 - Comparação dos resultados do modelo com os obtidos experimentalmente para $S_0$ .....	78
FIGURA 29 – Comparação para a produção de biogás entre os resultados do modelo e os resultados experimentais.....	79
FIGURA 30 - Comparação entre os resultados do modelo e os resultados experimentais da concentração dos gases presentes no biogás.....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Principais ácidos e álcoois produzidos através de processos fermentativos da digestão anaeróbia .....	24
TABELA 2 – Reações químicas ocorridas durante a etapa de metanogênese na digestão anaeróbia.....	27
TABELA 3 - Produção de metano através de resíduos animais.....	29
TABELA 4 - Produção de metano através de culturas energéticas.....	30
TABELA 5 - Produção de metano através de resíduos de frutas e vegetais .....	30
TABELA 6 - Vantagens e desvantagens dos reatores anaeróbios modelo Tanque Agitado....	33
TABELA 7 – Conteúdo das amostras ensaiadas no teste de BMP .....	40
TABELA 8 –Metodologias analíticas empregadas para avaliação da operacionalidade do reator anaeróbio .....	49
TABELA 9 – Parâmetros operacionais do reator anaeróbio laboratorial.....	49
TABELA 10 - Concentração inicial de sólidos voláteis do ensaio de digestão anaeróbia.....	50
TABELA 11 – Análises físico-químicas dos substratos e inóculo utilizados no trabalho .....	65
TABELA 12 - Volume de gás mensurado pelo ensaio de BMP .....	65
TABELA 13 – Composição inicial das misturas em cada frasco DO ENSAIO BMP.....	67
TABELA 14- Relações entre as vazões de biogás .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM1	Anaerobic Digestion Model N° 1
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
BMP	Biochemical Methane Potential
COP-21	21ª Conferência do Clima
CSTR	Reator Modelo Tanque Agitado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDA	Equações Diferenciais e Algébricas
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
HR	Faixa Alta
IWA	International Water Association
LED	Diodo Emissor de Luz
MA	Microalgas
NPDEAS	Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável
PAR	Radiação Fotossinteticamente Ativa
RS	Resíduo Suíno
SF	Sólidos Fixos
SS	<i>Scenedesmus Subspicatus</i>
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima
UPL	Unidade Produtora de Leiteões
VDI	Associação dos Engenheiros Alemães

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	área da secção transversal da coluna ( $m^2$ )
$C_x$	concentração de uma espécie no interior do reator ( $g.L^{-1}$ )
$C_{x,in}$	concentração da espécie $x$ na entrada ( $g.L^{-1}$ )
$C_{x,out}$	concentração da espécie $x$ na saída ( $g.L^{-1}$ )
$g$	aceleração da gravidade ( $m.s^{-2}$ )
$h_{c1}$	altura da fase gás na condição 01 (m)
$h_{c2}$	altura da fase gás na condição 02 (m)
$h_{t1}$	altura da fase líquida na condição 01 (m)
$h_{t2}$	altura da fase líquida na condição 02 (m)
$K_{H,g}$	constante de Henry ( $g.L^{-1}.atm^{-1}$ )
$k_{hyd}$	constante de hidrólise ( $d^{-1}$ )
$k_{la}$	coeficiente de transferência de massa líquido ( $d^{-1}$ )
$k_m$	razão específica de consumo de substrato (-)
$K_s$	constante de afinidade do substrato ( $g.L^{-1}$ )
$M_x$	massa da espécie $x$ no interior do reator (g)
$m_{x,in}$	fluxo de massa entrando no sistema ( $g.d^{-1}$ )
$m_{x,out}$	fluxo de massa deixando o sistema ( $g.d^{-1}$ )
$P_{room}$	pressão atmosférica (Pa)
$p_g$	pressão parcial (atm)
$P_{H_2O}$	pressão de vapor da água (Pa)
$P_N$	pressão normal (Pa)
$Q_b$	vazão da bomba de ar ( $mL.min^{-1}$ )
$Q_{in}$	vazão das correntes de entrada ( $L.d^{-1}$ )
$Q_{out}$	vazão das correntes de saída ( $L.d^{-1}$ )
$r$	taxa de geração ou consumo de massa no interior do sistema ( $g.d^{-1}$ )
R	constante universal dos gases ( $atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$R_{IS}$	razão inóculo substrato (-)
S	concentração do substrato solúvel ( $g.L^{-1}$ )
$S_{L,g}$	concentração do gás no líquido ( $g.L^{-1}$ )
$S_{sat,g}$	concentração de saturação do gás ( $g.L^{-1}$ )
$T_{room}$	temperatura ambiente ( $^{\circ}C$ )

$T_g$	temperatura do gás (K)
$T_N$	temperatura normal (°C)
$t_p$	tempo para abertura da concha (s)
$V$	volume (L)
$V_{\text{ensaio}}$	volume do ensaio (mL)
$V_G$	volume da fase gasosa (L)
$V_{\text{inóculo}}$	volume de inóculo (mL)
$V_L$	volume da fase líquida (L)
$V_m$	volume por pulso (mL)
$VS_{\text{inóculo}}$	concentração de sólidos voláteis do inóculo ( $\text{mg.mL}^{-1}$ )
$VS_{\text{substrato}}$	concentração de sólidos voláteis do substrato ( $\text{mg.mL}^{-1}$ )
$V_{\text{substrato}}$	volume de substrato (mL)
$X$	concentração da biomassa ( $\text{g.L}^{-1}$ )
$\mu$	taxa de crescimento microbiano ( $\text{d}^{-1}$ )
$\rho_g$	taxa de transferência de massa líquido ( $\text{g.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
$\rho_l$	densidade do fluido de barreira ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 CONTEXTO ATUAL E MOTIVAÇÃO .....	17
1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	20
2.1.1 Hidrólise .....	22
2.1.2 Acidogênese .....	23
2.1.3 Acetogênese.....	24
2.1.4 Metanogênese .....	27
2.2 SUBSTRATOS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	27
2.2.1 Resíduos de origem animal.....	28
2.2.2 Culturas energéticas.....	29
2.2.3 Resíduos de frutas e vegetais.....	30
2.2.4 Biomassa de água doce e salgada.....	31
2.3 REATOR ANAERÓBIO MODELO TANQUE AGITADO.....	32
2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	34
2.5 OBJETIVOS.....	36
2.5.1 Objetivo geral .....	36
2.5.2 Objetivos específicos.....	36
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1 SUBSTRATOS.....	37
3.2 TESTE DE BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL (BMP) .....	39
3.2.1 Procedimento experimental .....	40
3.2.2 Procedimentos analíticos .....	41
3.2.3 Medição da produção de biogás .....	42
3.3 SISTEMA DE BIODIGESTÃO LABORATORIAL.....	45
3.3.1 Reator anaeróbio.....	46
3.3.2 Agitação.....	47
3.3.3 Temperatura e pH .....	47
3.3.4 Aquecimento.....	48
3.3.5 Medidor de vazão de gás .....	48
3.3.6 Condições operacionais .....	48

3.3.7 Inoculação e partida.....	49
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	50
3.4.1 Modelagem da digestão anaeróbia .....	50
3.4.2 Estrutura do modelo .....	54
3.4.3 Implementação do modelo em Matlab .....	63
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	65
4.2 ENSAIO BMP .....	65
4.2.1 Calibração do medidor de gás .....	65
4.2.2 Formulação do ensaio .....	66
4.2.3 Remoção da matéria orgânica .....	68
4.2.4 Produção de biogás .....	69
4.3 OPERAÇÃO DO REATOR ANAERÓBIO .....	73
4.3.1 Remoção da matéria orgânica .....	73
4.3.2 Temperatura e pH .....	74
4.3.3 Produção de biogás .....	76
4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO .....	78
4.4.1 Degradação da matéria orgânica.....	78
4.4.2 Produção e composição do biogás.....	79
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE 1 – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO NO MATLAB.....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE 2 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>93</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTO ATUAL E MOTIVAÇÃO

A redução da oferta de petróleo e outros recursos naturais, assim como a crescente preocupação com a poluição ambiental e especialmente o aumento das concentrações atmosféricas de gases a efeito estufa, têm motivado a busca por formas alternativas de produção de energia e de gestão mais eficientes dos recursos disponíveis. Neste contexto, surge o conceito de energia autossustentável, que se adere enquanto importante fundamento para os desenvolvimentos tanto tecnológico quanto econômico.

Entre os principais recursos indispensáveis para o desenvolvimento humano, a água potável é a mais ameaçada, como mostra o relatório da UNITED NATIONS, (2016a). Mesmo sendo o recurso de maior disponibilidade do planeta, sabe-se que apenas uma pequena fração é disponível para o consumo humano, sendo que esta fração ainda é compartilhada com a produção industrial e o agronegócio. Sendo assim, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias de tratamento adequado de águas residuais domésticas, industriais e agrícolas, com o objetivo de reduzir a poluição e promover o reuso.

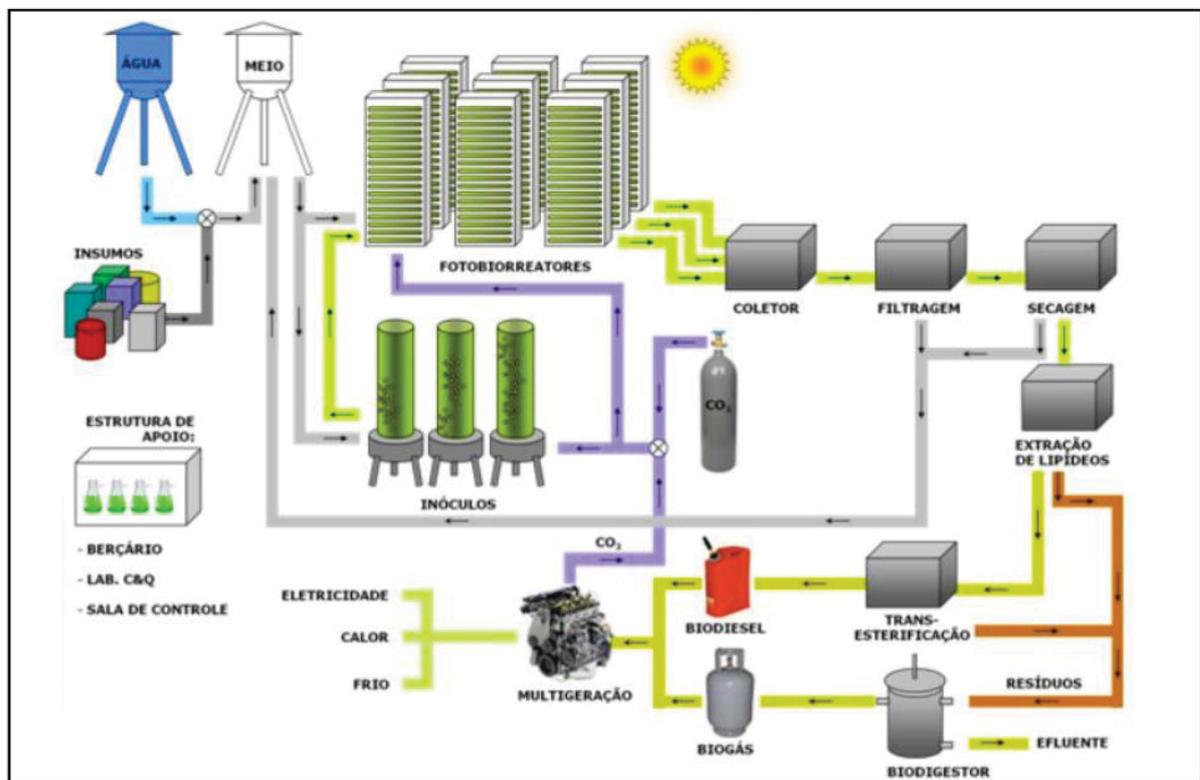
Segundo o objetivo da convenção COP-21 da UNFCCC, é fundamental o desenvolvimento de novas tecnologias de baixas emissões de gases de efeito estufa com o intuito de assegurar que o aumento da temperatura média global, neste século, fique dois graus Celsius abaixo dos níveis pré-industriais, a fim de que, com isso, reduza-se significativamente os riscos e impactos causados pelas alterações climáticas sobre o planeta (UNITED NATIONS, 2016b).

Nesta conjuntura, a tecnologia de digestão anaeróbia ou biodigestão, se destaca pela sua capacidade de promover, simultaneamente, a geração de energia renovável, a redução da contaminação de matéria orgânica das águas residuais e a mitigação das emissões de gases do efeito estufa.

Além dessas vantagens da biodigestão, é importante destacar que, diferentemente das outras técnicas empregadas para o tratamento de efluentes, a biodigestão se distingue pelo seu subproduto gasoso de alto potencial energético: o biogás. Este é o gás gerado durante o processo de degradação da matéria orgânica presente nas águas residuais sob condições de ausência de oxigênio, e que contém um elevado percentual de metano (CH<sub>4</sub>), além de pequenas concentrações de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).

É neste contexto que se insere o Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável – NPDEAS, localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em Curitiba/PR. O NPDEAS propõe a utilização do cultivo de microalgas em fotobiorreatores para a produção de energia renovável através da conversão dos lipídeos em biodiesel e dos resíduos orgânicos em biogás. A FIGURA 1, demonstra o sistema de cultivo, separação e extração dos lipídeos das microalgas, além da produção de biogás através dos diversos resíduos provenientes do processo de produção.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE ENERGIA AUTOSSUSTENTÁVEL DO NPDEAS/UFPR.



FONTE: Adaptado de SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, (2011)

O biogás produzido pelo sistema do NPDEAS é fundamental para incrementar a produção energética e a viabilidade técnica do sistema. Além disso, o processo de biodigestão, responsável pela geração de biogás, também realiza o tratamento dos resíduos (microalgas processadas e meio de cultivo) produzidos pelas demais operações do sistema, o que é essencial para sustentabilidade ambiental do processo. Assim, o desenvolvimento de estudos da digestão anaeróbia dos resíduos de microalgas com meio de cultivo, e sua respectiva produtividade de biogás, é fundamental para um aumento da eficiência energética do NPDEAS.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está dividido conforme a estrutura abaixo, dividida em seis capítulos:

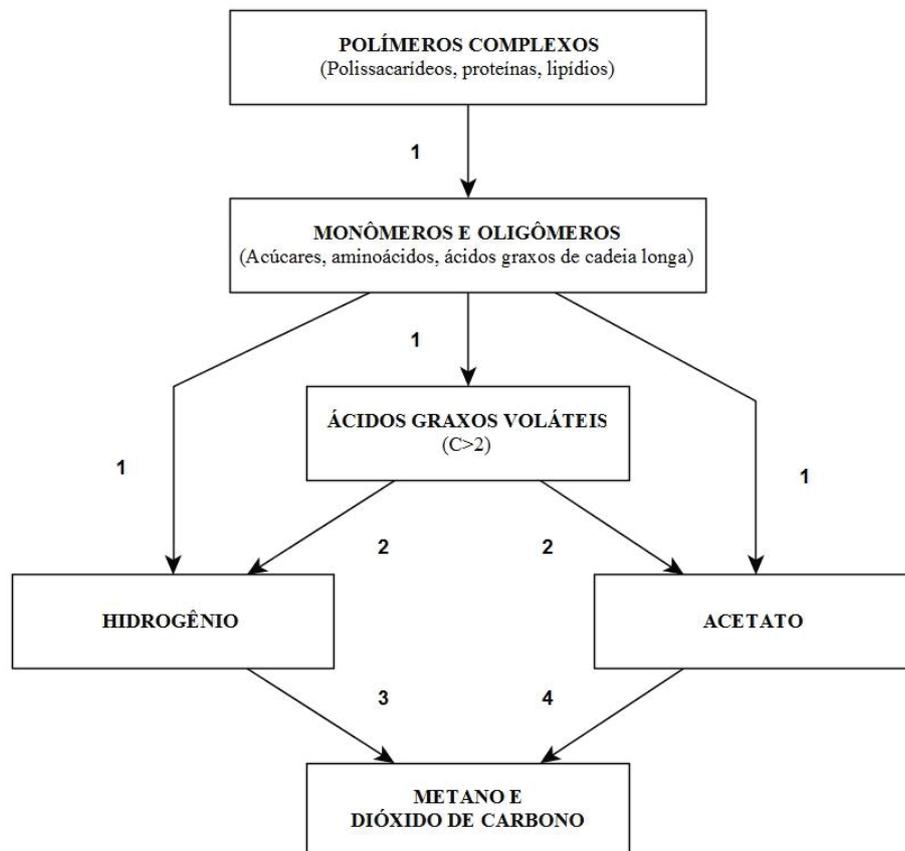
- **INTRODUÇÃO:** Realiza uma breve discussão sobre o contexto atual da importância da mitigação dos gases de efeito estufa e aumento da oferta de água potável. Apresenta os objetivos e atividades realizadas pelo NPDEAS e a respectiva motivação para a realização deste trabalho;
- **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:** Tem como objetivo principal fazer uma compilação crítica, retratando as tecnologias existentes e visando produzir um texto que sumarie e reporte o estado da arte disponível. Além disso, também serão definidas as principais lacunas científicas com o intuito de estabelecer os objetivos desta dissertação;
- **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:** Apresentação dos equipamentos, instrumentos, materiais e procedimentos utilizados para o desenvolvimento experimental do trabalho. Além disso, neste capítulo também são descritas as equações da modelagem matemática do sistema proposto, bem como a sua implementação computacional para a obtenção dos resultados;
- **RESULTADOS E DISCUSSÕES:** Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os ensaios laboratoriais e com a modelagem matemática do sistema.
- **CONCLUSÕES E SUGESTÕES:** Realiza-se um compêndio de todo o trabalho realizado, destacando os resultados que ampliam o desenvolvimento científico da digestão anaeróbia no âmbito da geração de energia autossustentável. Além disso, também apresenta sugestões de trabalhos futuros sobre o tema.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Digestão anaeróbia ou biodigestão é um processo biológico no qual o carbono orgânico é convertido, após sequentes oxidações e reduções, em seu estado mais oxidado ( $\text{CO}_2$ ) e em seu estado mais reduzido ( $\text{CH}_4$ ) (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003). Este processo de conversão ocorre graças a um ecossistema onde diversos microrganismos trabalham interativamente na conversão de matéria orgânica, e resulta na formação de metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de aumento no número de células bacterianas (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). De uma maneira geral, o processo de degradação anaeróbia pode ser compreendido como uma sequência de etapas, como mostra a FIGURA 2, na qual agem diferentes grupos de microrganismos.

FIGURA 2 – PROCESSO DE DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA



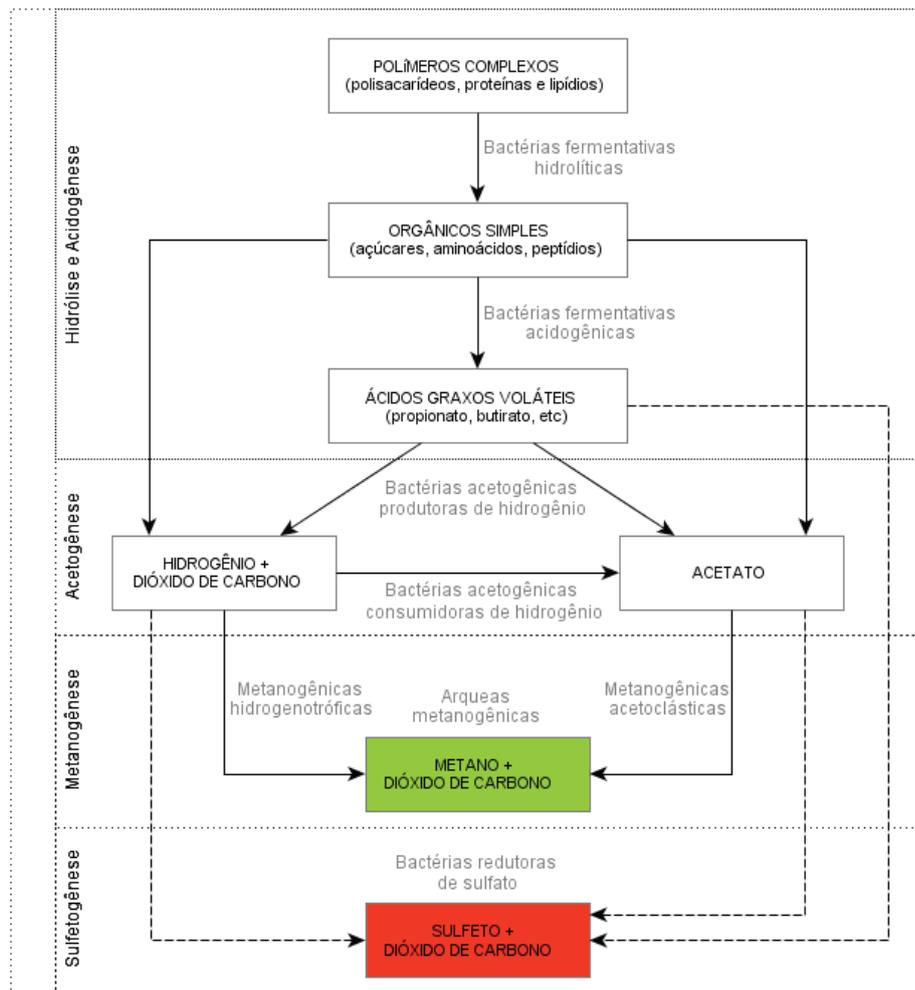
FONTE: Adaptado de ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING (2003).

Três grupos de microrganismos são responsáveis pelas diferentes etapas (AHRING, 2003), como especificado na FIGURA 2:

- 1) Bactérias fermentativas e hidrolizadoras são responsáveis pelo ataque inicial aos polímeros e monômeros encontrados nos substratos a serem degradados, e produzem principalmente acetato e hidrogênio, certa quantidade de ácidos graxos voláteis (AGV), tais quais propionato e butirato, além de alguns álcoois de cadeia curta;
- 2) Bactérias acetogênicas convertem propionato e butirato em acetato e hidrogênio;
- 3) Arqueas metanogênicas, de dois grupos diferentes, produzem metano do acetato e do hidrogênio, respectivamente.

Os diversos estudos acerca das rotas metabólicas dos microrganismos envolvidos nos processos anaeróbios permitiram um maior refinamento desta estrutura, conforme representado na FIGURA 3.

FIGURA 3 – ROTAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA



FONTE: Adaptado de CHERNICHARO, (2007).

Apesar da classificação normalmente separar todos estes processos em fases sequenciais, é imprescindível a percepção de que tais processos ocorrem simultaneamente, ou seja, conforme um grupo de microrganismos realiza uma etapa, os outros grupos se aproveitam de seus subprodutos e produzem substâncias para as etapas seguintes, consecutivamente. Assim, apesar das arqueas metanogênicas serem responsáveis pela etapa crucial de produção de metano e gás carbônico, os demais grupos são fundamentais, pois sem estas etapas iniciais de degradação da matéria orgânica, não seria possível a ação das arqueas metanogênicas.

Devido a importância dos processos acima citados, faz-se necessário um entendimento aprofundado destas fases e etapas, das condições ambientais nas quais sobrevivem estes microrganismos e de como ocorre a interação destes grupos.

### 2.1.1 Hidrólise

Os microrganismos envolvidos no processo de degradação anaeróbia não são capazes de assimilar diretamente a matéria orgânica particulada. Assim, faz-se necessária uma fase de hidrólise do material particulado complexo (polímeros), que produz materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores), que podem então atravessar paredes celulares das bactérias fermentativas (CHERNICHARO, 2007).

Como comenta VAVILIN ET AL. (2008), a hidrólise é considerada por muitos autores como sendo a fase limitante de degradação anaeróbia (sobretudo no tratamento de substratos contendo elevadas concentrações de sólidos suspensos), além de ser apontada por muito como sendo a fase menos conhecida deste processo. O termo hidrólise designa frequentemente o conjunto de três etapas correlatas: desintegração, solubilização e hidrólise enzimática (BATSTONE et al., 2002), apesar de na modelagem apresentada por estes autores a solubilização não ser tratada como uma etapa separada.

Na desintegração, as partículas da matéria orgânica a ser degradada são fragmentadas em frações particuladas de carboidratos, proteínas e lipídios, assim como material inerte particulado e solúvel. Estes, por sua vez, são solubilizados e hidrolisados por enzimas extracelulares (hidrolases). A ação paralela de celulases, proteinases e lipases é responsável pela diferença nas taxas de hidrólises de carboidratos, proteínas e lipídios, respectivamente (BATSTONE et al., 2002; VAVILIN et al., 2008).

Durante a etapa de hidrólise de açúcares (monossacarídeos), aminoácidos e peptídeos, produtos da hidrólise tais quais ácidos graxos voláteis (propionato, butirato, etc), acetato,

hidrogênio e gás carbônico formam os primeiros precursores para a produção de metano, como representado na FIGURA 3.

LETTINGA (1979, apud de CHERNICHARO, 2007) elencou diversos fatores afetam o grau e a taxa com que se dá a hidrólise da fração particulada do substrato:

- Temperatura operacional do reator;
- Tempo de residência do substrato no reator;
- Composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidrato, proteína e gordura);
- Tamanho das partículas;
- pH do meio;
- Concentração de nitrogênio amoniacal;
- Concentração de produtos da hidrólise (AGV, por exemplo).

Embora o mecanismo exato com que as reações de hidrólise não sejam conhecidas, já se conhecem quais microrganismos são responsáveis por esta etapa. Dentre estes destacam:

- *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*, que são gêneros produtores de lipases, para degradação de lipídeos a ácidos graxos;
- *Bacteroides*, *Butyvirbio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus*, que são gêneros produtores de proteases, responsáveis pela degradação de proteínas a aminoácidos;
- *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Acetivibrio* e *Eubacterium*, que são gêneros produtores de amilases, que atuam na degradação de polissacarídeos a açúcares de cadeias mais curtas.

Tendo em vista que diferentes microrganismos desempenham funções semelhantes, fica claro que a composição da biota dependerá de muitos fatores, dentre os quais as condições ambientais do reator e a composição do substrato são predominantes (GERARDI, 2003).

### 2.1.2 Acidogênese

A acidogênese (CLAASSEN et al., 1999; NTAIKOU; ANTONOPOULOU; LYBERATOS, 2010) pode ser definida como a fase na qual bactérias convertem substâncias químicas solúveis resultantes da etapa de hidrólise em ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético, propiônico, butírico e pentanoico), álcoois (metanol e etanol), aldeídos, dióxido de carbono e hidrogênio (TABELA 1).

TABELA 1 – PRINCIPAIS ÁCIDOS E ÁLCOOIS PRODUZIDOS ATRAVÉS DE PROCESSOS FERMENTATIVOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

<b>Nome</b>	<b>Fórmula</b>
Acetato	CH <sub>3</sub> COOH
Butirato	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Caprato	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
Formato	HCOOCH
Lactato	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH
Propionato	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Succinato	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Butanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Metanol	CH <sub>3</sub> OH
Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

FONTE: Adaptado de GERARDI, (2003).

Este processo, devido ao efeito da presença de diversos microrganismos, pode ser dividido em duas rotas (FIGURA 2): a primeira, como mencionada anteriormente, realizada a transformação dos produtos da hidrólise; a segunda rota, por sua vez, pode ser dividida em dois tipos: hidrogenação e desidrogenação (AMANI; NOSRATI; SREEKRISHNAN, 2010). O caminho básico de transformação destas fases resulta na formação de acetato, hidrogênio (H<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Como resultado desta transformação, a etapa de metanogênese pode utilizar diretamente estes produtos como substratos e fonte de energia.

O acúmulo de elétrons no meio acarretado pela presença de componentes como lactato, etanol, propionato, butirato e outros ácidos graxos é a resposta dos microrganismos devido ao aumento da concentração de hidrogênio no meio. Estes produtos, que não podem ser utilizados diretamente por bactérias metanogênicas, devem ser convertido obrigatoriamente pelas bactérias produtoras de hidrogênio no processo chamado acetogênese.

### 2.1.3 Acetogênese

A segunda fase do processo de degradação anaeróbia, conforme representado na FIGURA 2, consiste na ação de bactérias sintróficas acetogênicas. Como aponta CHERNICHARO, (2007), estas são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos

intermediários (sobretudo propionato e butirato) em um substrato adequado para os microrganismos metanogênicos (acetato, gás carbônico e hidrogênio).

As bactérias sintróficas acetogênicas, cujos gêneros mais conhecidos são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas* (CHERNICHARO, 2007), são assim denominadas devido à relação sintrófica que estabelecem com as arqueas metanogênicas. Esta relação é fundamental para o desenrolar do processo de degradação anaeróbia, uma vez que sem ela grande parte da produção de metano pode ser comprometida e a matéria orgânica pode não ser propriamente estabilizada.

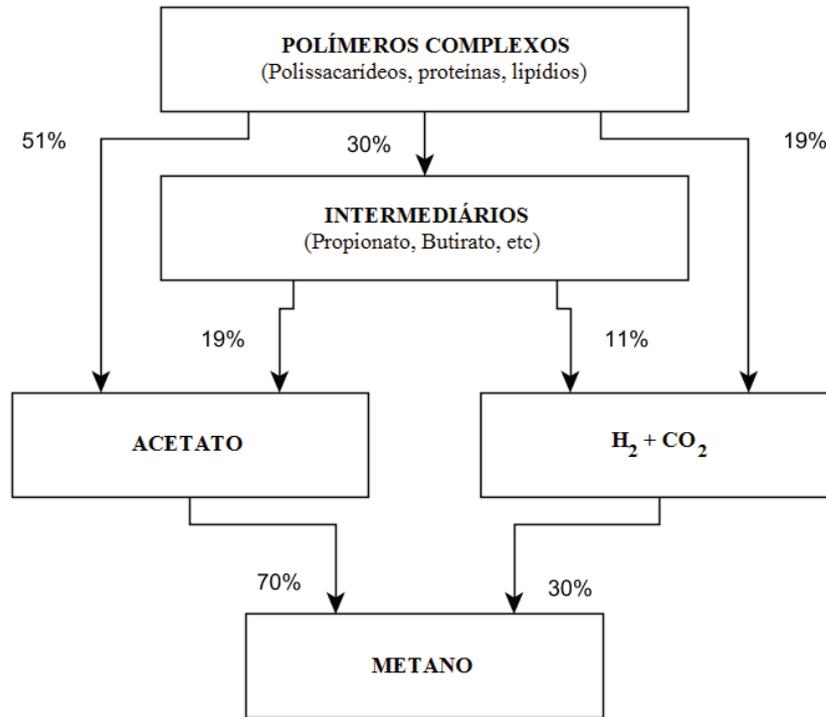
O metabolismo das bactérias acetogênicas produz necessariamente grande quantidade de  $H_2$  (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003), por exemplo, quando o etanol é convertido em acetato:



Esta produção de hidrogênio faz com que decresça o pH do meio aquoso. Além disso, a produção de acetato é drasticamente reduzida em presença de pequenas concentrações de hidrogênio e acetato no meio (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003). Sendo assim, as reações acetogênicas só são viáveis quando as concentrações destes compostos são mantidas baixas, o que é possível graças à ação de microrganismos consumidores de hidrogênio e de acetato. Nos reatores anaeróbios, bactérias acetogênicas consumidores de hidrogênio, arqueas metanogênicas e bactérias sulfetogênicas podem desempenhar este papel.

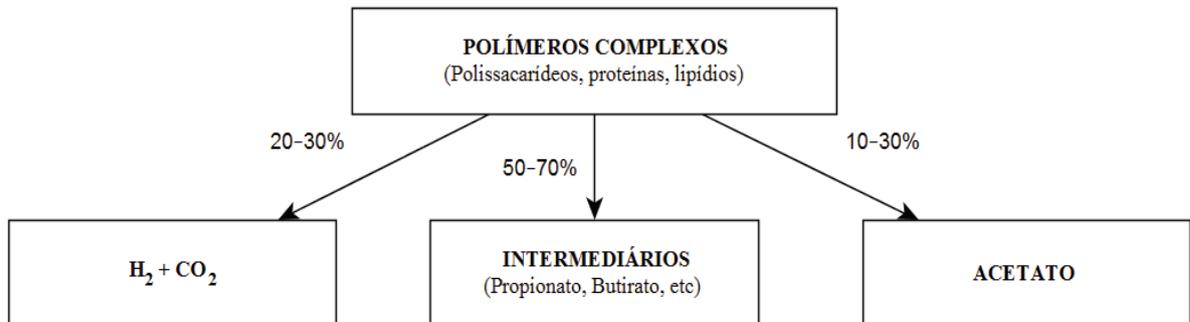
A dependência das bactérias acetogênicas por consumidores de acetato e hidrogênio é exemplificada por ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, (2003), através do estudo do fluxo de carbono em reatores com e sem a presença de arqueas metanogênicas ativas (FIGURA 4 e FIGURA 5, respectivamente). Quando estas estão presentes, em um reator anaeróbio balanceado, existe a conversão dos compostos intermediários em hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, que são então consumidos pelas arqueas; no caso contrário, a tendência é de acúmulo de compostos intermediários, que correspondem então de 50 a 70% do fluxo de carbono no sistema.

FIGURA 4 – FLUXO DE CARBONO EM AMBIENTE ANAERÓBIO COM ARQUEAS METANOGÊNICAS ATIVAS



FONTE: Adaptado de ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, (2003).

FIGURA 5 – FLUXO DE CARBONO EM AMBIENTE ANAERÓBIO SEM ARQUEAS METANOGÊNICAS ATIVAS



FONTE: Adaptado de ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, (2003).

Nestas figuras, fica também evidente que em reatores operando corretamente, somente cerca de 30% do carbono proveniente da matéria orgânica complexa é convertido em compostos intermediários, enquanto 70% é diretamente convertido em substrato para as arqueas metanogênicas. Neste caso, estão presentes todos os grupos de microrganismos citados. Já no caso em que não haja arqueas ativas, somente se desenvolveram os grupos de microrganismos responsáveis pela hidrólise e acidogênese. Portanto, neste caso o processo de degradação anaeróbia fica interrompido. Esta situação é indesejável, e deve ser evitada ao máximo.

### 2.1.4 Metanogênese

Esta fase consiste na produção de metano através das bactérias metanogênicas. O metano produzido nesta fase é formado através de diversas reações com os substratos oriundos das etapas anteriores, como o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono (TABELA 2). Apesar de um pequeno número de bactérias serem capazes de produzir metano através do ácido acético, a maioria do metano presente no biogás é oriundo da conversão do ácido acético através de bactérias heterotróficas. Além desta fonte de metano, 30% do metano presente no biogás é resultante da redução do CO<sub>2</sub> através das bactérias autotróficas (GRIFFIN et al., 1998; KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

TABELA 2 – REAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM DURANTE A ETAPA DE METANOGENÊSE NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Composto	Reação Química
Hidrogênio	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Acetato	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Metanoato	$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Metanol	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Monóxido de carbono	$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{CO}_3$
Trimetilamina	$4(\text{CH}_3)_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$
Dimetilamina	$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$
Metilamina	$4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$
Metilmercaptanas	$2(\text{CH}_3)_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$
Metais	$4\text{Me}^0 + 8\text{H}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Me}^{++} + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

FONTE: Adaptado de DEMIREL; SCHERER, (2008).

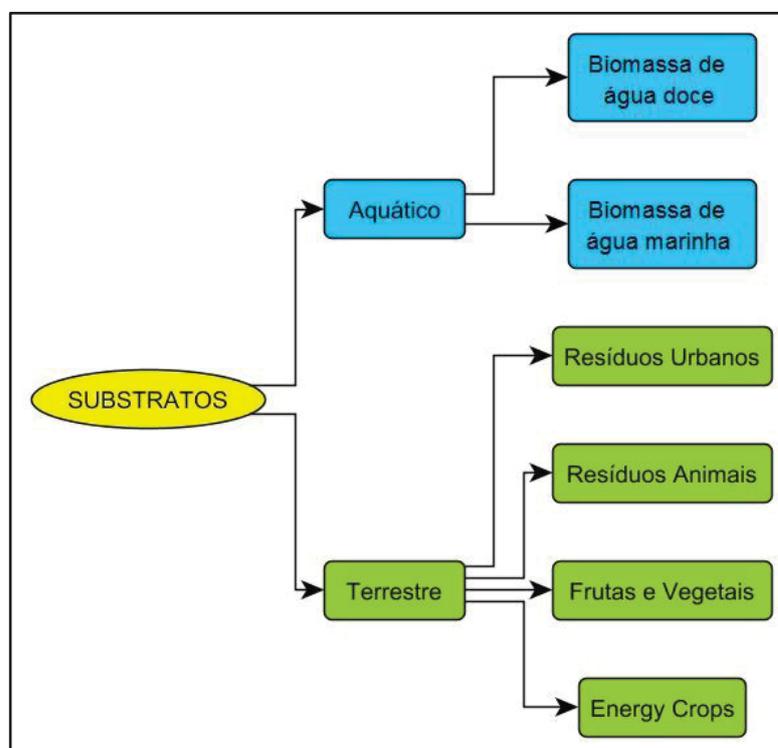
### 2.2 SUBSTRATOS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Substrato pode ser denominado como toda e qualquer biomassa passível de digestão anaeróbia. Diversos tipos de biomassa podem ser utilizados como substratos desde que eles contenham carboidratos, proteínas, gorduras, celulose e hemicelulose como constituintes principais. A produção de metano e a qualidade do metano produzido por cada substrato dependem de diversos fatores, como por exemplo, a característica deste substrato, a forma que é tratado, e o tempo de retenção do reator (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010). Devido a

todas essas variáveis que afetam o processo de produção de biogás, devem ser sempre realizados testes que determinem o potencial metanogênico de cada substrato selecionado.

A digestão anaeróbia é mais conhecida por ser empregada no tratamento de dejetos animais e do lodo de estações de tratamento de esgoto. Entretanto, nas últimas décadas as plantas de biogás agropecuárias utilizam como substrato dejeito suíno, bovino e de aves adicionado a outros substratos no intuito de aumentar a quantidade de matéria orgânica e assim aumentar a produção de biogás (WEILAND, 2010). GUNASEELAN, (1997) classifica os substratos passíveis de digestão anaeróbia conforme em relação à sua origem: Aquática ou Terrestre (FIGURA 6).

FIGURA 6 - CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PASSÍVEIS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA



FONTE: Adaptado de GUNASEELAN, (1997).

### 2.2.1 Resíduos de origem animal

Dejetos oriundos da criação animal são uma das fontes de biomassa mais utilizadas em biodigestores (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010); na Suécia, estima-se que o potencial de geração de energia elétrica através do biogás de dejetos animais seja de 9,2 PJ/ano (LANTZ et al., 2007). Além do alto potencial energético proveniente do biogás dos dejetos, o seu uso em biodigestores também contribui para a redução da emissão de gases do efeito estufa (WARD et

al., 2008). A TABELA 3 - Produção de metano através de resíduos animais sumariza o potencial metanogênico de diversos tipos de dejetos de animais.

TABELA 3 - PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DE RESÍDUOS ANIMAIS

<b>Substrato</b>	<b>Produção de Metano (m<sup>3</sup>/kg SV)</b>
Suíno (Filhote)	0,282
Suíno (Adulto)	0,287
Suíno (Fêmea)	0,165
Gado de leite (Adulto)	0,284
Gado de leite (Filhote)	0,301

FONTE: Adaptado de Møller; Sommer; Ahring, (2004).

Os dejetos animais possuem altas concentrações de amônia devido à degradação de compostos nitrogenados como proteínas e ureia (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Amônia é importante para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela biodigestão, porém, quando esta concentração é superior a 1,1 g-N/L de amônia livre, inicia-se a inibição do processo de produção de biogás (HANSEN; ANGELIDAKI; AHRING, 1998). Além da amônia, outro problema enfrentado durante a biodigestão de dejetos animais é a presença de sólidos recalcitrantes. Estes sólidos estão presentes devido às fibras resultantes da alimentação e aos sólidos inorgânicos oriundos do manejo (WARD, A. J. et al., 2008). Pré-tratamento dos dejetos suínos para redução no tamanho das fibras pode aumentar a produtividade de metano de 11 a 35% dependendo do tipo realizado (GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ; LEÓN-COFRECES; GARCÍA-ENCINA, 2008).

### 2.2.2 Culturas energéticas

Culturas energéticas ou *Energy Crops* são os substratos provenientes de plantas ricas em carboidratos como o milho, o arroz e o trigo. Estes substratos estão se destacando como fonte da digestão anaeróbia devido a seu alto potencial de geração de biogás. Em muitos lugares da Alemanha, existem biodigestores que operam somente com culturas energéticas devido à dificuldade logística de combinar com dejetos animais (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005). É importante ressaltar que a utilização de culturas energéticas para a produção de biogás depende da disponibilidade de área, custo do transporte e o custo do vegetal no mercado de alimentos. Além disso, devemos lembrar que o plantio de culturas energéticas reduz a área útil

para a produção de alimentos além do impacto ambiental causado, como o aumento do uso de pesticidas e o empobrecimento do solo (POESCHL; WARD; OWENDE, 2010). Na TABELA 4 é possível visualizar o potencial metanogênico de diversos tipos de culturas energéticas utilizadas como substratos na digestão anaeróbia.

TABELA 4 - PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DE CULTURAS ENERGÉTICAS

<b>Substrato</b>	<b>Produção de Metano (m<sup>3</sup>/kg SV)</b>
Silagem de Milho	0,390
Palha de Trigo	0,189
Palha de Cevada	0,189
Folhas de Beterraba	0,210
Silagem de Beterraba	0,430
Girassol	0,300

FONTE: Adaptado de AMON et al., (2007).

### 2.2.3 Resíduos de frutas e vegetais

Estes resíduos tendem a possuir grandes quantidades de sólidos voláteis, por isso são facilmente degradados em biodigestores. Entretanto, devido a este rápido processo de degradação, ocorre à acidificação do biodigestor que é um dos agentes inibidores da biodigestão (WARD, A. J. et al., 2008). Reatores que dividem o processo em duas partes (acidogênese e metanogênese) têm sido empregados com sucesso no procedimento de digestão anaeróbia desses resíduos, pois permitem que o processo seja mais estável devido ao controle nos valores de pH (BOUALLAGUI, 2003). A TABELA 5 mostra alguns valores para potencial metanogênico de frutas e vegetais.

TABELA 5 - PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VEGETAIS

continua

<b>Substrato</b>	<b>Produção de Metano (m<sup>3</sup>/kg SV)</b>
Casca de banana (Tipo Robusta)	0,277
Casca de manga (Tipo Neelum)	0,370
Limão	0,473
Tomate	0,298

conclusão

<b>Substrato</b>	<b>Produção de Metano (m<sup>3</sup>/kg SV)</b>
Folhas de Cenoura	0,241
Casca de Batata	0,267
Cebola	0,400
Repolho	0,300

FONTE: Adaptado de GUNASEELAN, (2004).

#### 2.2.4 Biomassa de água doce e salgada

A biomassa de água doce e marinha passível de digestão anaeróbia pode ser dividida em duas formas: biomassa de macroalgas e biomassa de microalgas (KUMAR et al., 2016). Há diversas espécies de macroalgas que podem ser separadas ou distinguidas através de diversas maneiras, como, por exemplo, pela cor. Apesar da grande diversidade destes organismos, a sua utilização como substrato ainda é inviável, devido ao seu alto valor comercial. Além disso, também é necessária uma grande quantidade deste insumo para uma planta de biogás de larga escala, o que, atualmente, encareceria muito o biogás produzido por esta fonte (ALVARADO-MORALES et al., 2013).

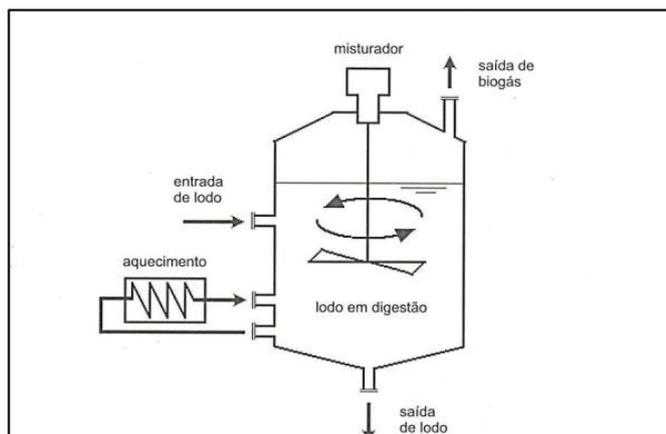
Em contrapartida destas desvantagens, destaca-se a outra forma aquática de biomassa: as microalgas. As microalgas podem ser consideradas um substrato muito vantajoso para a produção de biogás devido ao baixo custo de produção, alta produtividade de biomassa por unidade de volume e a desnecessidade de água potável e terras férteis para seu cultivo (KLASSEN et al., 2016; ZHANG; HU; LEE, 2016). MUSSGNUG et al., (2010) encontrou uma produtividade específica de biogás de 0,287 m<sup>3</sup>/kg SV para a microalga *Scenedesmus obliquuus* e 0,505 m<sup>3</sup>/kg SV para a microalga *Dunaliella salina*. A razão pela qual há diferença da produtividade de biogás por estas espécies estudadas pode ser explicada pela composição celular da espécie da microalga, pois espécies com maior concentração celular de lipídios produzem mais biogás (1,390 m<sup>3</sup>/kg SV) do que espécies com predominância de carboidratos (0,746 m<sup>3</sup>/kg VS) ou proteínas (0,800 m<sup>3</sup>/kg VS) conforme relatado na VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, (2006).

### 2.3 REATOR ANAERÓBIO MODELO TANQUE AGITADO

A essência do processo microbiológico de tratamento reside na capacidade dos microrganismos de transformarem certa fração de compostos orgânicos presente no resíduo em outros produtos, que podem ser mais facilmente retirados do sistema de tratamento (CHERNICHARO, 2007). Desta forma, o sucesso de um processo de tratamento anaeróbio depende quase que exclusivamente do desenvolvimento tecnológico dos reatores anaeróbios. Digestores anaeróbios são basicamente tanques fechados, livres de oxigênio, aquecidos e muitas vezes agitados, que criam um ambiente ideal para o desenvolvimento de bactérias anaeróbias. (SINGH; PRERNA, 2009).

Os reatores anaeróbios mais comumente utilizados são os tanques agitados (CSTR) e as lagoas cobertas. Estes reatores são principalmente empregados no tratamento de dejetos animais, devido ao seu baixo custo e sua facilidade de operação (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010). O modelo de CSTR mais simples aplicado nos processos de biodigestão é o tanque contínuo sem reciclo de biomassa (FIGURA 7). O digestor pode ser agitado continuamente ou de forma intermitente. A forma de agitação pode ser realizada através de hastes conectadas à um motor ou através da recirculação de líquido ou biogás do interior do digestor. Durante o processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica, o biodigestor é frequentemente alimentado com resíduo e, em seguida, a mesma porção alimentada é removida do reator, da forma que o volume total de resíduos no interior do reator sempre se mantém constante durante maior parte do tempo de operação do sistema. Assim, a taxa de remoção de carga orgânica deste reator é função da concentração da biomassa presente no interior do reator e da carga orgânica alimentada no sistema (BOE; ANGELIDAKI, 2009; CAVINATO et al., 2010; KAPARAJU; ELLEGAARD; ANGELIDAKI, 2009).

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM REATOR AGITADO



FONTE: Adaptado de CHERNICHARO, (2007).

Reatores modelo tanque agitado são particularmente destinados para resíduos contendo altas concentrações de sólidos em suspensão ou altas concentrações de matéria orgânica solúvel (TABELA 6). Em ambos os casos, o reator opera com uma alta concentração de sólidos em seu interior originários do dejetado bruto ou do crescimento microbiano durante o tratamento. Como este modelo de reator não conta com um meio de suporte para imobilização dos microrganismos o seu potencial para caminhos preferenciais ou volumes mortos causados pelo acúmulo de sólidos é menor que nos reatores de leito fixo. Entretanto, se o reator operar por longos períodos ou possuir uma mistura ineficiente, o acúmulo de sólidos ocasionará uma ineficiência na operação do reator (BODÍK; HERDOVÁ; DRTIL, 2002; BOE; ANGELIDAKI, 2009; KAPARAJU et al., 2008).

TABELA 6 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REATORES ANAERÓBIOS MODELO TANQUE AGITADO

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Indicado para resíduos com alto teor de particulados ou alta concentração de sólidos biodegradáveis.	A mistura pode ser difícil se o resíduo possuir grandes concentrações de sólidos em suspensão.
Pode ser utilizado para tratar efluentes com altas concentrações de sólidos em suspensão.	O tratamento pode ser ineficiente se o resíduo possuir uma grande concentração de materiais recalcitrantes.
Os choques de alimentação e compostos tóxicos são minimizados devido ao seu grande volume.	Os reatores possuem grandes volumes para alcançar o TRS (tempo de retenção de sólidos) necessário.

FONTE: Adaptado de Malina, (1992).

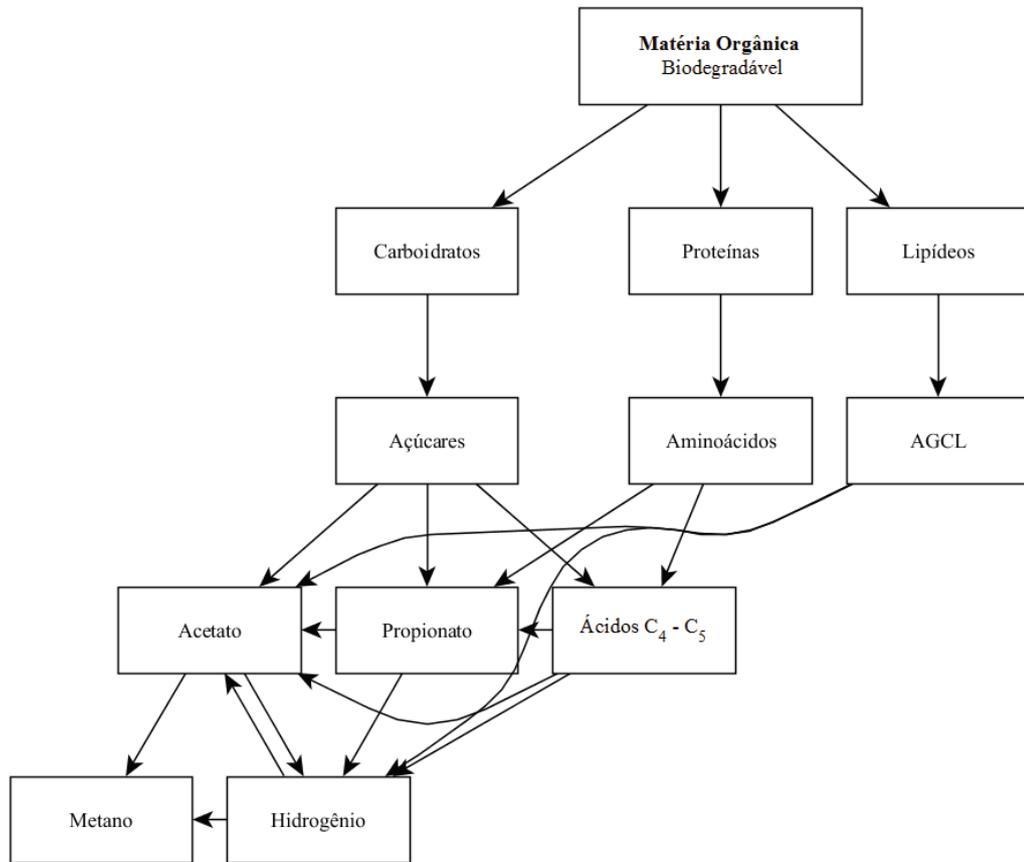
## 2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Os primeiros modelos dos processos de digestão anaeróbia datam da década de 1970 devido a necessidade de aprimorar os processos de tratamento de efluentes domésticos (ANDREWS; GRAEF, 1971). Estes primeiros modelos tinham a característica de serem bem simples e de caráter empírico, consistindo num conjunto de equações que permitiam estimar a degradação de um substrato específico em conjunto com a estimativa do crescimento de uma população microbiana. Nestes primeiros estudos da modelagem de processos anaeróbios, era dada uma atenção especial a metanogênese (etapa final do processo), pois era considerada a etapa mais importante do processo. Os modelos iniciais mais complexos consideravam dois grupos de bactérias e a glucose como principal “substrato sintético” (BAILEY, 1998; BATSTONE et al., 2000). Ao longo dos últimos anos diversos modelos surgiram na literatura, cada um deles com suas vantagens e desvantagem, por isso, um grupo de pesquisadores se reuniu com o objetivo de consolidar todos os modelos existentes em um modelo genérico, formulando assim, o Modelo de Digestão Anaeróbia No. 1 (ADM1).

O Modelo de Digestão Anaeróbia No. 1, publicado por um grupo de pesquisadores filiados a *International Water Association* (IWA) (BATSTONE et al., 2002), é o modelo mais complexo para simulação de processos de digestão anaeróbia. Este modelo conta com diversas etapas para descrever os fenômenos de transporte de massa e as reações bioquímicas das etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese que envolve o processo (FIGURA 8).

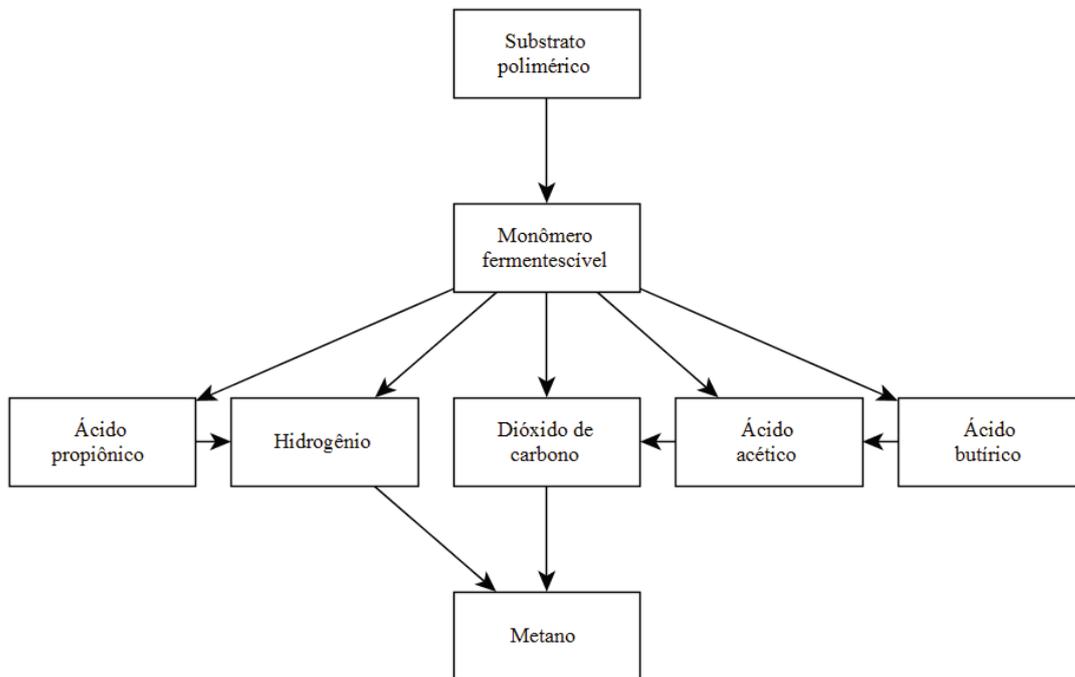
Devido à alta complexidade do Modelo ADM1, pois há a necessidade de monitoramento de muitas variáveis ao longo do processo de digestão anaeróbia, surgiram outros modelos modificados que possuem como base o ADM1, porém são adaptados para outros substratos ou condições operacionais não estudadas durante o desenvolvimento do modelo. Dentre estes modelos podemos citar o modelo desenvolvido por BALMANT et al., (2014) que usa uma simplificação do modelo ADM1 para a simulação de processos de digestão anaeróbia com menor número de variáveis. Este modelo simplifica algumas inibições dos processos bioquímicos e as etapas de hidrólise que alteram pouco o desenvolvimento da digestão anaeróbia de substratos agropecuários. O diagrama simplificado das etapas deste modelo pode ser visualizado na FIGURA 9.

FIGURA 8 – DIAGRAMA DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA ADM1 PROPOSTO PELA IWA



FONTE: Adaptado de GALÍ et al., (2009).

FIGURA 9 – DIAGRAMA DO MODELO SIMPLIFICADO



FONTE: Adaptado de BALMANT et al., (2014).

## 2.5 OBJETIVOS

### 2.5.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a validação experimental de modelo matemático de reatores de biodigestão anaeróbia e avaliação do impacto da adição de microalgas na produtividade.

### 2.5.2 Objetivos específicos

Para a obtenção do objetivo geral, diversos objetivos específicos necessitam ser alcançados, dentre eles, podemos citar:

- i. Coleta e caracterização físico-química de resíduos suínos para utilização como substrato na digestão anaeróbia;
- ii. Cultivo de microalgas para aplicação como substrato de codigestão ao resíduo suíno;
- iii. Execução do ensaio de *Biochemical Methane Potential* (BMP) para determinar a melhor concentração de microalgas adicionadas ao resíduo suíno para maximizar a produção de biogás do sistema de digestão anaeróbia;
- iv. Construção de um sistema de biodigestão laboratorial para codigestão de resíduo suíno e microalgas;
- v. Operação do sistema de biodigestão laboratorial para obtenção de dados experimentais para a validação de um modelo matemático proposto;
- vi. Adaptação e implementação do modelo matemático para simulação do processo de degradação anaeróbia para obtenção de biogás;
- vii. Validação da modelagem matemática proposta com os dados obtidos experimentalmente.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 SUBSTRATOS

Os substratos utilizados para o desenvolvimento deste estudo de codigestão anaeróbia é uma mistura de resíduo de origem suína com o resíduo do cultivo de microalgas. Conforme KUNZ; MIELE; STEINMETZ, (2009), a produção de suínos no Brasil é uma das principais atividades agropecuárias dos estados do Paraná e Santa Catarina, contando com 35 milhões de cabeças de porco que, em conjunto, tem uma capacidade de geração de resíduos de 1,4 bilhão de litros por dia. Entretanto, sua capacidade produção de metano ( $0,287 \text{ mL.gSV}^{-1}$ ) é pequena quando comparada com outros resíduos passíveis de digestão anaeróbia, como a silagem e milho ( $0,390 \text{ mL.gSV}^{-1}$ ).

Um estudo realizado por PRAJAPATI; MALIK; VIJAY, (2014) encontrou um aumento de 50% da biodegradabilidade de dejetos suínos coma adição de microalgas. Assim, devido a abundancia do resíduo de suínos no estado do Paraná e a potencialidade da utilização das microalgas como substrato de codigestão visando aumentar a produção de metano deste resíduo, este trabalho utilizará o resíduo suíno como substrato principal e a microalga *Scenedesmus Subspictus* como substrato adicional.

O resíduo suíno bruto utilizado para preparar a alimentação do reator foi coletado em uma Unidade de Produção de Leitões (UPL) no município de Itapiranga, no estado de Santa Catarina. O esterco bruto foi condicionado em frascos plásticos de 5 L e mantido sob refrigeração ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) antes de ser preparado para a utilização nos ensaios.

Devido a elevada carga orgânica do resíduo bruto, o que pode acarretar diversos problemas hidráulicos durante a operação do reator laboratorial, o resíduo suíno bruto foi diluído com água de torneira na razão volumétrica de 1:1 e peneirado (peneira em aço inoxidável com abertura de 2 mm) para obtenção de um resíduo com concentração de DQO em torno de  $15.000 \text{ mg.L}^{-1}$  e Sólidos Totais (ST) em torno de  $12.000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

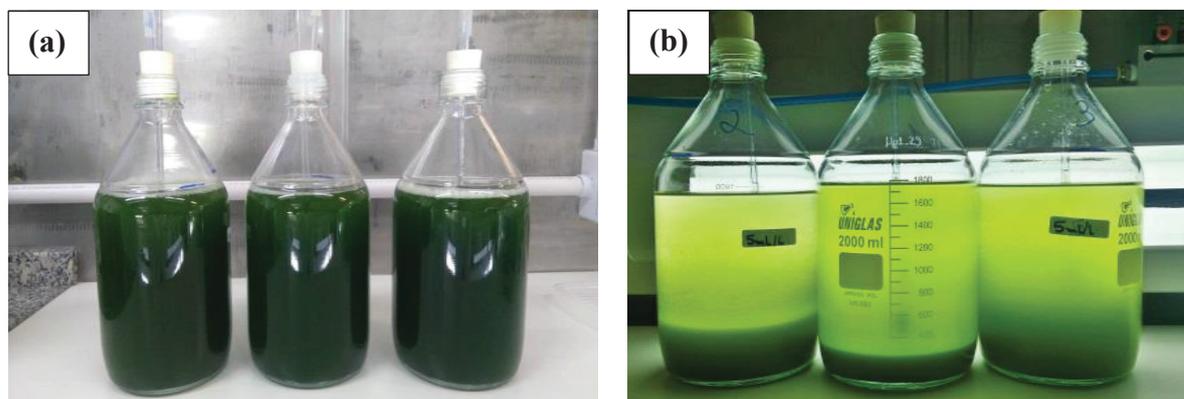
As culturas de *Scenedesmus Subspictus* (SS) foram propagadas e mantidas em meio sintético BBM (Bold's Basal Medium), com a seguinte composição (concentração):  $\text{NaNO}_3$  ( $2,94.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $3,04.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{NaCl}$  ( $4,28.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $4,31.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $1,29.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1,70.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $3,07.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $7,28.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{MoO}_3$  ( $4,93.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $6,29.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1,68.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $1,85.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$  ( $1,71.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1.79.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). As condições ambientais utilizadas para

o cultivo foram 22°C, fotoperíodo de 24h e 120  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  de radiação fotossinteticamente ativa (PAR).

Os cultivos de microalgas utilizadas para o ensaio de biodigestão foram realizados em seis frascos de soro construídos de vidro borossilicato, com diâmetro externo de 265 mm e uma altura de 136 mm, perfazendo um volume útil de 2 L. O sistema de injeção de ar consiste em um difusor de polipropileno de 15 mm de diâmetro, localizado na base do frasco. O ar atmosférico foi injetado nos cultivos através de um compressor de ar Shulz 200 L 20 pés isento de óleo na vazão de 1 L.min<sup>-1</sup> controlada por uma válvula de controle e um rotâmetro. Os frascos foram continuamente iluminados com duas lâmpadas tubulares de LED de 4W, conectadas em paralelo, localizadas em um dos lados dos frascos, a uma distância de 300 mm de cada frasco.

No momento em que o cultivo alcançou o fim da fase de crescimento exponencial, ou seja, atingiu a concentração máxima de células, as microalgas foram coletadas e preparadas para separação da biomassa algal. Para o processo de decantação, as microalgas foram floculadas com 30 mL de uma solução de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Cloreto Férrico (FeCl<sub>3</sub>) durante o período de 1 hora. Após o tempo de decantação, 100 mL do produto de fundo do decantador com a biomassa algal concentrada foi separada conforme visualizado na FIGURA 10.

FIGURA 10 – FRASCOS DO CULTIVO DE MICROALGAS: (A) CULTIVO APÓS FASE FINAL DE CRESCIMENTO; (B) CULTIVO APÓS PROCESSO DE DECANTAÇÃO.

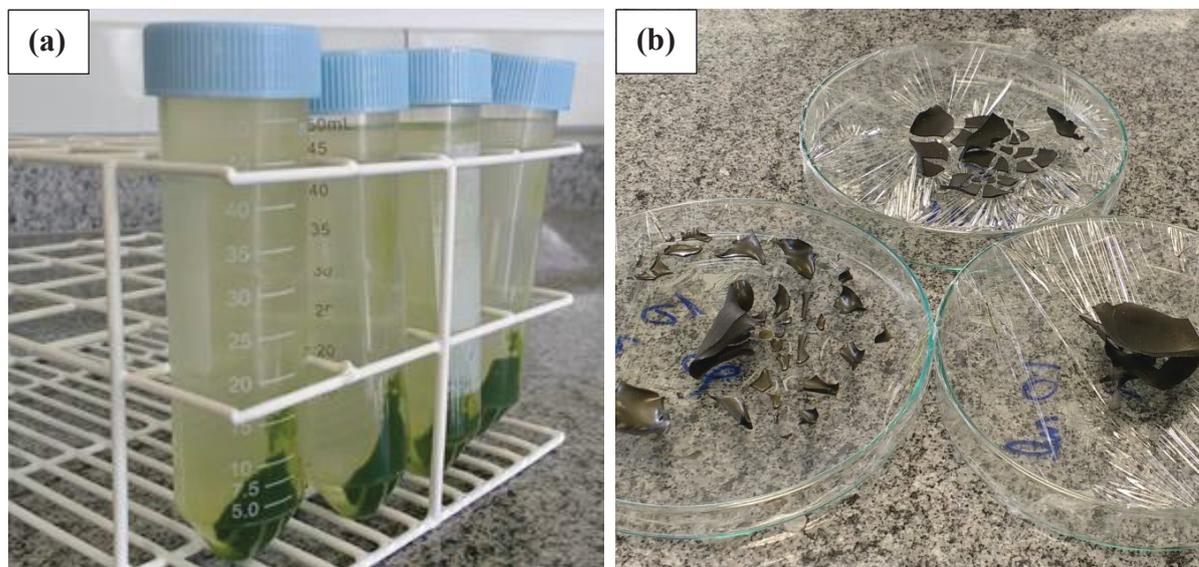


FONTE: O autor, (2016).

Após o processo de decantação, o espessado, devido ao alto teor de umidade ainda presente, foi centrifugado por 5 minutos à uma rotação de 6000 rpm na Centrífuga Novatécnica NT820. Após este processo, a biomassa algal, com concentração de 20% de água conforme ensaio realizado no Analisador de Umidade Shimadzu MOC63u, foi submetida a secagem em estufa SP-Labor SP100 por 24 horas a temperatura de 60 °C. Esta biomassa, após a secagem,

foi triturada e armazenada sob refrigeração antes de ser utilizada para compor o substrato de alimentação do reator anaeróbio (FIGURA 11).

FIGURA 11 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA BIOMASSA ALGAL: (A) TUBOS PLÁSTICOS CONTENDO A BIOMASSA DE ALGA SEPARADA PELO PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO; (B) BIOMASSA APÓS O PROCESSO DE SECAGEM EM ESTUFA.



FONTE: O autor, (2016).

### 3.2 TESTE DE BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL (BMP)

O teste de BMP é utilizado principalmente para determinar a quantidade de carbono orgânico que é convertido de forma anaeróbia a metano e gás carbônico e para avaliar a eficiência da produção de biogás por um determinado material. A informação obtida no teste de BMP é muito importante para avaliar o potencial de geração de biogás de certo substrato e para o projeto e operação de biodigestores anaeróbios (RAPOSO et al., 2012).

Os substratos passíveis de digestão anaeróbia são submetidos à um teste em batelada nas condições ideais de digestão anaeróbia para a máxima produção de metano, ou seja, avaliar o potencial de produção de metano ou biogás de um determinado resíduo. Os potenciais de metano dos substratos são determinados tendo como base a produtividade específica de metano, determinada como a quantidade de metano produzido pela carga orgânica de substrato alimentada no teste. (i.e. mL biogás.g DQO<sup>-1</sup> ou mL CH<sub>4</sub>.mg SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup>).

O ensaio de BMP foi primeiramente descrito por OWEN et al., (1979) e posteriormente revisado e atualizado através de um estudo interlaboratorial que compilou e padronizou as diversas formas de execução do ensaio (RAPOSO et al., 2011).

### 3.2.1 Procedimento experimental

O ensaio foi realizado em quatorze frascos de 500 mL enchidos com 400 mL de substrato para o teste de biodegradabilidade. Destes quatorze frascos, doze foram utilizados para triplicatas variando a proporção Resíduo Suíno / Microalgas (RS:MA) e dois frascos foram utilizados para a determinação da produção de biogás endógena proveniente do inóculo utilizado (TABELA 7). Nos frascos com microalgas e apenas inóculo foi adicionado água deionizada para completar o volume até 400 mL.

TABELA 7 – CONTEÚDO DAS AMOSTRAS ENSAIADAS NO TESTE DE BMP

Frasco	Conteúdo do Ensaio	Quantidade (base em SV)
1,2 e 3	Dejeto suíno	100%
4,5 e 6	Dejeto suíno:Microalga	90% : 10%
7,8 e 9	Dejeto suíno:Microalga	80% : 20%
10, 11 e 12	Dejeto suíno:Microalga	70% : 30%
13 e 14	Inóculo (Branco)	-

FONTE: O autor, (2017).

O inóculo utilizado neste ensaio foi proveniente de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo utilizado para tratamento de esgoto doméstico (Companhia de Saneamento do Paraná – ETE Padilha Sul), o qual foi adaptado previamente as condições de operação do reator (35 °C).

A relação entre inóculo e substrato adicionada em cada frasco foi mantida em 2,0 (em base de sólidos voláteis) conforme recomendado por RAPOSO et al., (2006) e calculada através das seguintes equações:

$$R_{IS} = \frac{V_{inóculo} \cdot SV_{inóculo}}{V_{substrato} \cdot SV_{substrato}} \quad (3.1)$$

$$V_{ensaio} = V_{substrato} + V_{inóculo} \quad (3.2)$$

Após adicionar os substratos e o inóculo em cada frasco, estes foram purgados com gás nitrogênio por dois minutos, selados com uma rolha de silicone, conectados ao sistema de

medição da vazão de biogás e incubados em um banho termostático à temperatura de  $35 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  (FIGURA 12).

FIGURA 12 - FRASCOS COM AMOSTRAS DO ENSAIO DE BMP



FONTE: O autor, (2016).

### 3.2.2 Procedimentos analíticos

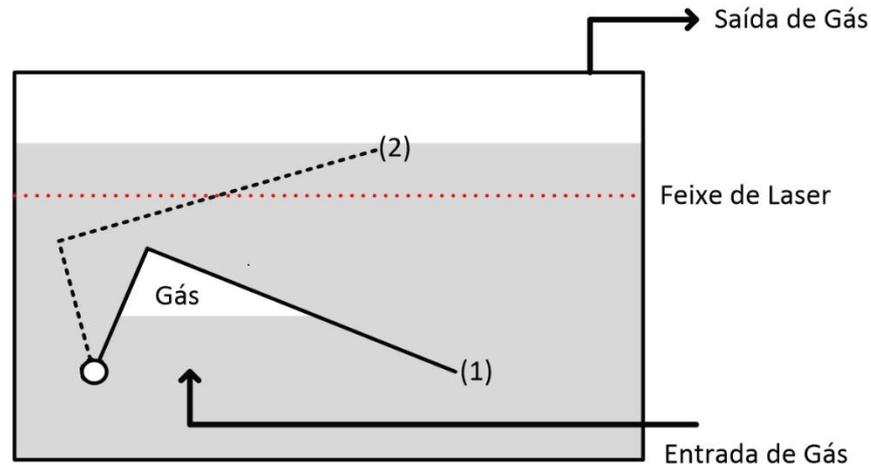
As análises de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). E os resultados de DQO foram determinados com kits de análise Chemical Oxygen Demand TNTplus Vial Test HR (20-1.500 mg/L) da empresa Hach conforme metodologia contida no manual do fabricante.

As análises físico-químicas de caracterização do ensaio (pH, Sólidos Totais, Sólidos Fixos, Sólidos Voláteis e DQO) foram realizadas no início do ensaio para cada substrato com o intuito de realizar a correta mistura dos substratos (resíduo suíno e microalgas) com o inóculo. Ao final do ensaio de BMP, as mesmas análises foram realizadas em cada frasco do ensaio como forma de avaliar a remoção da carga orgânica.

### 3.2.3 Medição da produção de biogás

A determinação do biogás produzido neste ensaio foi realizada por um dispositivo de medição contínua conforme a FIGURA 13.

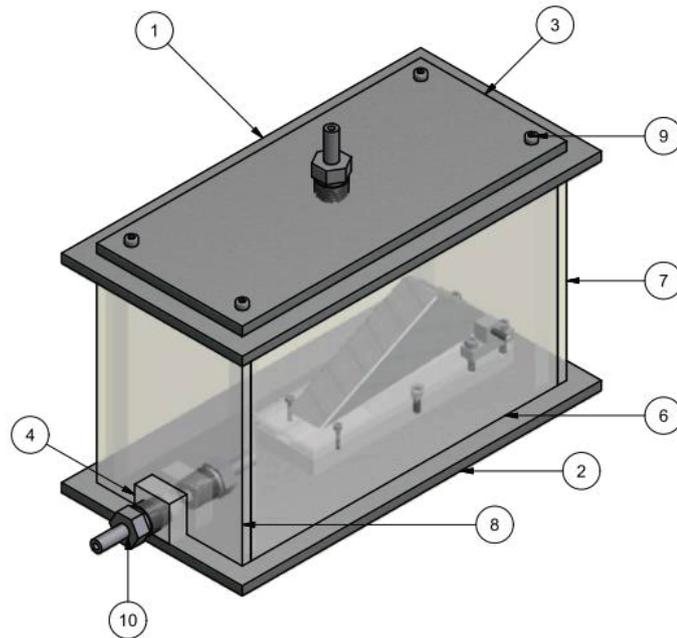
FIGURA 13 - MEDIDOR DE GÁS POR DESLOCAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS



FONTE: O autor, (2017).

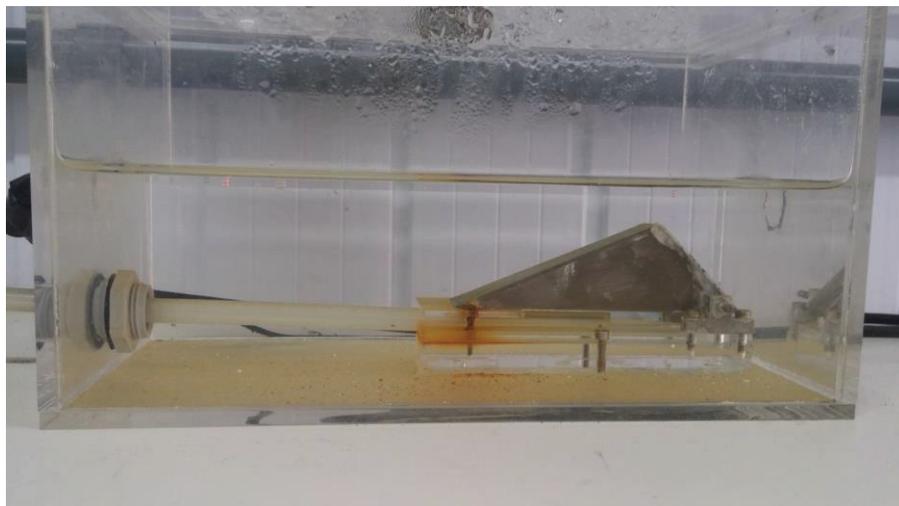
O dispositivo consiste em uma concha de alumínio imersa em um líquido contendo uma solução de barreira (água acidificada a pH 2 com HCl e 36g NaCl/100 g de água) para prevenir a perda de gás antes da medição da concha. O biogás produzido pelos frascos é continuamente injetado no interior da concha (condição 1), que após cheia de gás, abre em direção a superfície do líquido liberando o gás no seu interior (condição 2). Na parte superior da concha há um módulo laser de 635 nm que realiza a contagem da passagem da concha e por consequência o volume de gás liberado pelo dispositivo. A FIGURA 14 traz uma representação esquemática das partes que compõem o medidor e a FIGURA 15 demonstra o medidor aplicado na bancada laboratorial.

FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MEDIDOR DE GÁS.



FONTE: O autor, (2016).

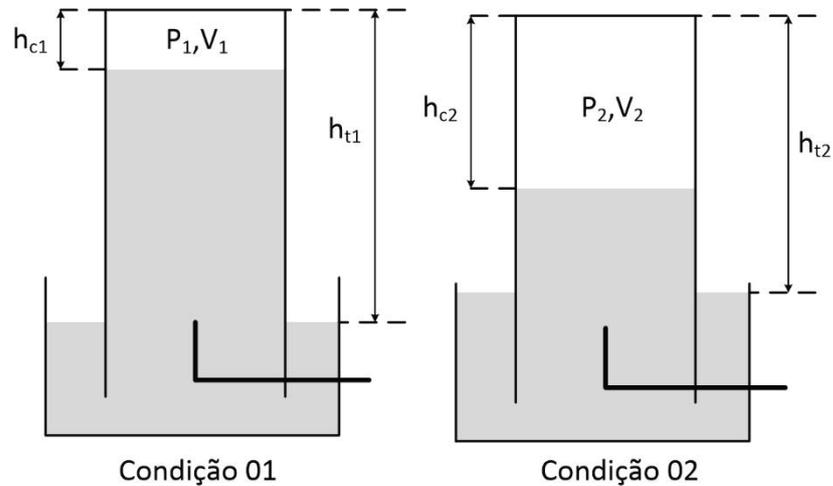
FIGURA 15 - IMAGEM DO MEDIDOR DE GÁS OPERANDO NA BANCADA LABORATORIAL



FONTE: O autor, (2016).

A calibração de cada medidor de gás é realizada de forma individual e em duas etapas: (1) calibração da vazão de uma bomba de ar; e (2) calibração do medidor através da bomba de ar. A bomba de ar utilizada foi uma bomba peristáltica Watson-Marlow S100 operando numa rotação constante de 100 rpm e com uma mangueira de transporte de fluido com 6,8 mm de diâmetro interno e espessura de 1,8 mm. A calibração da bomba foi realizada em um medidor de gás montado em uma proveta de 100 mL preenchida com água inserida de forma invertida em um béquer conforme demonstrado na FIGURA 16.

FIGURA 16 – DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO MEDIDOR DE GÁS UTILIZADO PARA CALIBRAÇÃO DA BOMBA DE AR.



FONTE: O autor, (2017).

O gás foi continuamente injetado na proveta nas rotações da bomba de 25, 50, 75, 100, 125 e 150 rpm e a altura de deslocamento do fluido determinada após um minuto de injeção. Ao final da calibração, com a diferença do deslocamento na coluna pode-se calcular o volume de gás injetado corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (298,15 K e 101,325 kPa) conforme a Equação (3.3) proposta por WALKER et al., (2009):

$$V_N = \frac{T_N \cdot A}{T_{room} \cdot P_N} ((P_{room} - P_{H2O}[T_{room}] - \rho_l \cdot g \cdot (h_{t2} - h_{c2})) \cdot h_{c2} - (P_{room} - P_{H2O}[T_{room}] - \rho_l \cdot g \cdot (h_{t1} - h_{c1})) \cdot h_{c1}) \quad (3.3)$$

onde  $A$  é a área da secção transversal da coluna,  $T_N$  é a temperatura normal,  $T_{room}$  é a temperatura ambiente,  $P_N$  é a pressão normal,  $P_{room}$  é a pressão atmosférica,  $\rho_l$  é densidade do fluido de barreira do ensaio,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $P_{H2O}[T_{room}]$  é a pressão de vapor da água e  $h$  são as alturas relativas das colunas de gás e água conforme especificado na FIGURA 16.

Considerando que o biogás age como um gás ideal e deixa o reator saturado de água e rapidamente se esfria para a temperatura ambiente, a pressão de vapor da água sobre a superfície do medidor pode ser calculada através da equação de Goff–Gratch (Equação (3.4)):

$$\begin{aligned}
P_{H_2O}[T] = & -7,90298 \cdot \left( \frac{T_N}{T_g} - 1 \right) + 5,02808 \cdot \log_{10} \left( \frac{T_N}{T_g} - 1 \right) \\
& - 1,3816 \times 10^{-7} \cdot \left( 10^{\left( 11,34 \cdot \left( \frac{T_N}{T_g} - 1 \right) \right)} \right) + 8,1328 \times 10^{-3} \cdot \left( 10^{\left( 11,34 \cdot \left( \frac{T_N}{T_g} - 1 \right) \right)} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{3.4}$$

onde  $T_N$  é a temperatura nas condições normais (K) e  $T_g$  é a temperatura do gás (K).

Assim, com esta calibração, é possível determinar a vazão de ar em função da rotação da bomba de ar através da determinação da curva experimental na forma  $Q = f[rpm]$ . Em seguida, para a calibração do dispositivo de medição de gás, foi injetado uma vazão de gás fixa (referente a velocidade de 50 rpm da bomba de gás) de gás na concha durante o período de um minuto e determinado a quantidade de pulsos gerados pelo sistema de medição a cada alimentação de gás conforme a Equação (3.5):

$$V_m = \frac{Q_b \cdot \Delta t_p}{60} \tag{3.5}$$

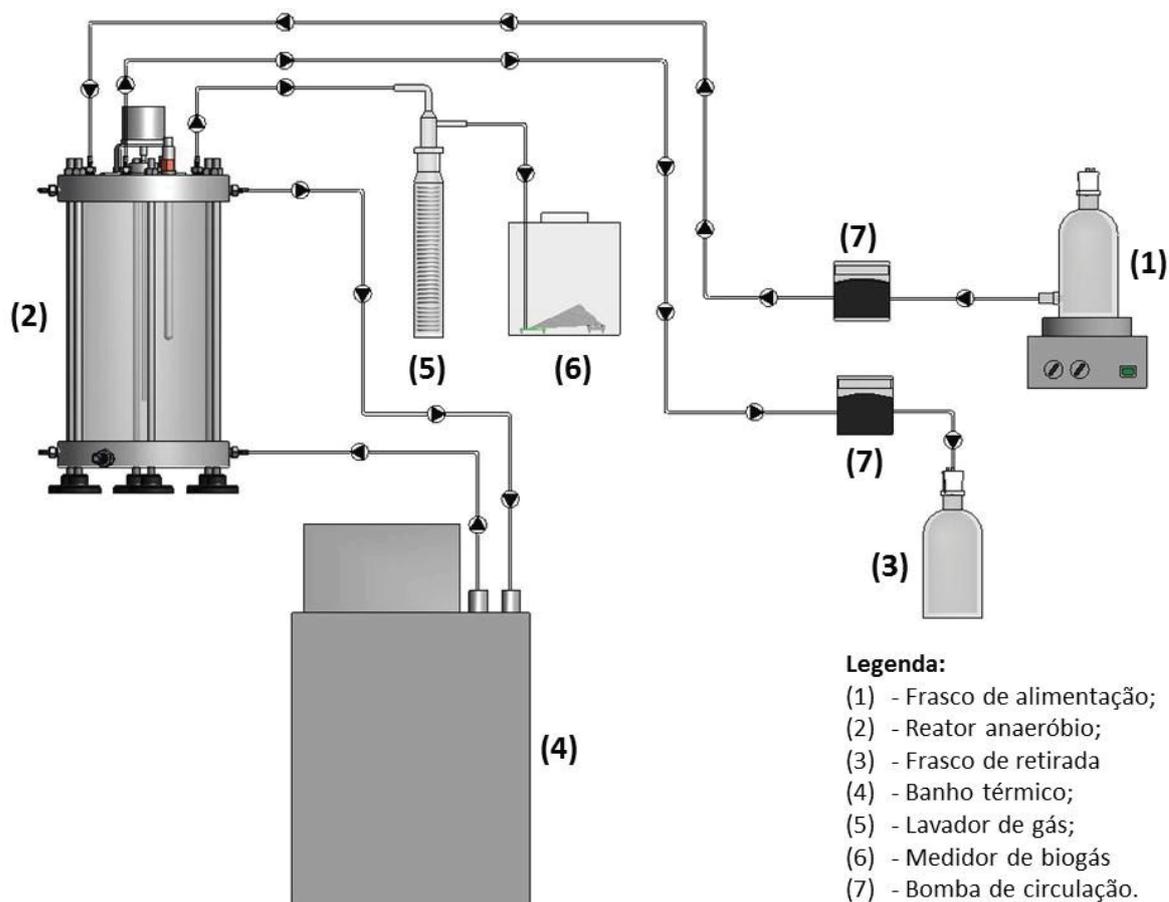
onde  $V_m$  é o volume de gás necessário para gerar um pulso na concha ( $\text{mL.pulso}^{-1}$ ),  $Q_b$  é vazão da bomba em função da rotação ( $\text{mL.min}^{-1}$ ) e  $\Delta t_p$  é o tempo médio para a abertura da concha de medição de gás (s).

### 3.3 SISTEMA DE BIODIGESTÃO LABORATORIAL

O sistema de biodigestão utilizado no trabalho consiste de um reator anaeróbio de aço inoxidável com agitador acoplado na parte superior, um sistema de aquecimento de água para manter o sistema a uma temperatura constante, um conjunto de duas bombas para alimentação/retirada de resíduo do interior do reator e bombeamento do fluido de aquecimento no interior da camisa do reator e um medidor de produção de gás. O fluxograma de operação do Sistema de biodigestão laboratorial está disponível na FIGURA 17. O resíduo devidamente homogeneizado através de um agitador magnético no frasco de alimentação é enviado ao reator anaeróbio através de uma bomba peristáltica. Atingido o tempo de retenção, o efluente é retirado pela bomba e armazenado no frasco de retirada para análises. Durante a operação, o banho térmico continuamente mantém a temperatura do reator anaeróbio constante através do bombeamento de água quente na camisa externa do reator. O biogás produzido é coletado no

topo do reator passa pelo filtro lavador de gás para a remoção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e tem sua vazão medida pelo medidor de vazão.

FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DO SISTEMA LABORATORIAL DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

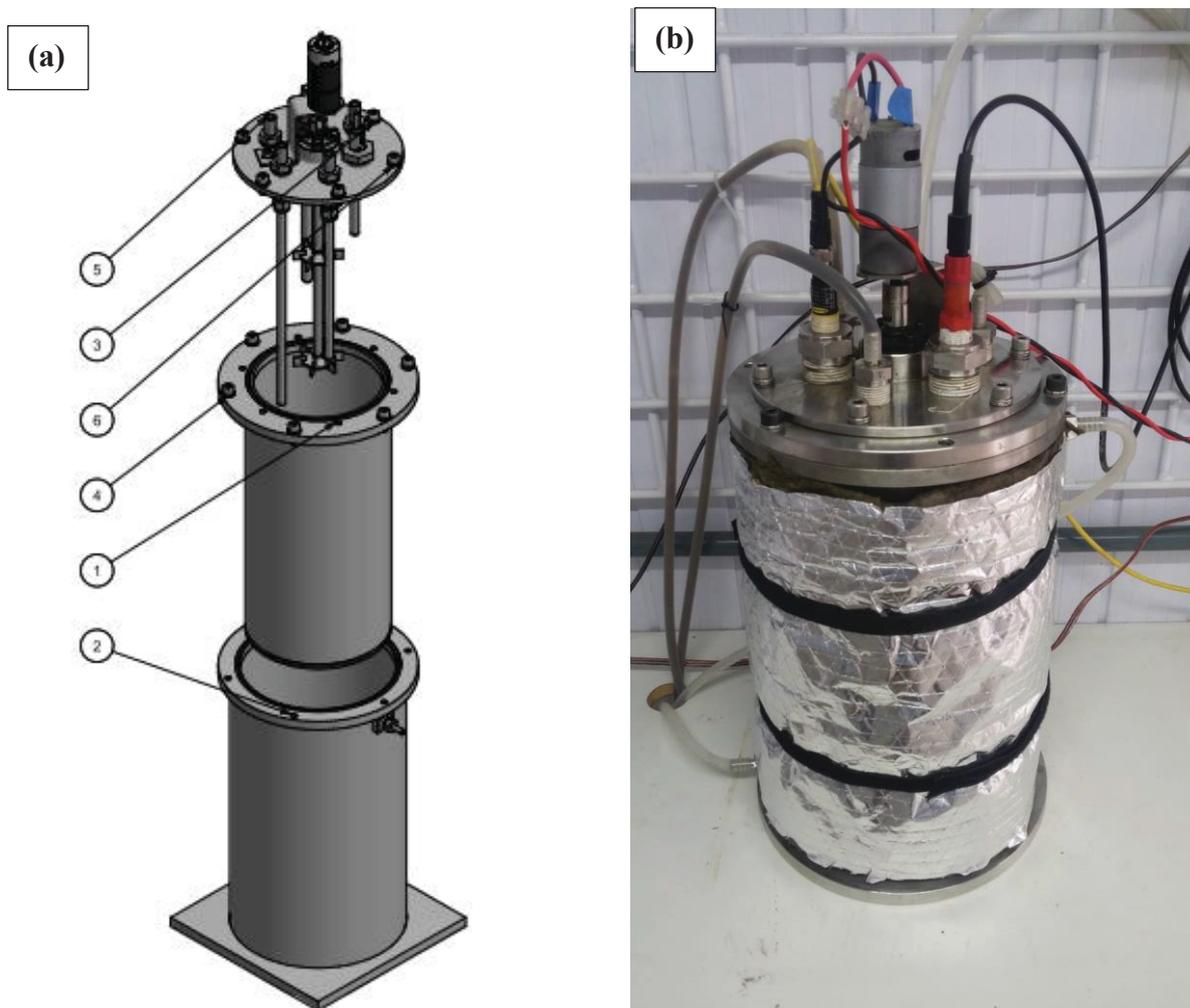


FONTE: O autor, (2016).

### 3.3.1 Reator anaeróbio

O reservatório reacional (FIGURA 18) utilizado para a degradação anaeróbia dos substratos avaliados neste trabalho consiste em um tanque cilíndrico de aço inoxidável com 335 mm de altura, 163 mm de diâmetro externo e 1,5mm de espessura. Em volta deste tanque foi acoplado um cilindro para se perfazer uma camisa de aquecimento com 335 mm de altura, 203 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura. No topo do reator foi colocado um flange de 230 mm de diâmetro, onde é ficado o motor para agitação, o medidor de temperatura e pH, o medidor de nível e as conexões para entrada de resíduo, retirada de efluente, saída de gás e controle do pH.

FIGURA 18 - REATOR ANAERÓBIO LABORATORIAL: (A) PERSPECTIVA EXPLODIDA COM OS TRÊS COMPONENTES PRINCIPAIS; (B) REATOR MONTADO SOBRE A BANCADA LABORATORIAL.



FONTE: O autor, (2016).

### 3.3.2 Agitação

A agitação é mecânica e é realizada por meio de *impellers* ligados a uma haste, com rotação fixada em 60 rpm e periodicidade controlada via sistema supervisório. Esta periodicidade é importante para os estudos de eficiência de agitação, pois esta é uma operação com grande gasto energético durante a operação da planta. O controle da agitação permite a otimização do processo e o estudo da melhor frequência a ser aplicada para casos específicos.

### 3.3.3 Temperatura e pH

Os valores de temperatura e pH podem ser acompanhados em tempo real pelo medidor fixado na parte superior do reator laboratorial. A faixa de pH ideal para o melhor

desenvolvimento das bactérias é de 6,8 a 7,3; sendo que ainda são aceitáveis valores entre 6,5 e 7,5.

Quando observados valores muito díspares dos recomendados, deve-se seguir a seguinte metodologia (STRIK; DOMNANOVICH; HOLUBAR, 2006):

- Para valores <6,5 – adicionar solução de NaOH (5M);
- Para valores >7,5 – adicionar solução de HCl (14%).

No entanto, deve-se ressaltar que para os ensaios propostos neste trabalho não foi realizado o controle do pH, pois propomos simular os parâmetros mais próximos possíveis da operação em campo e a acidificação do meio é um parâmetro essencial para a determinação de algumas ações, como, por exemplo, o acúmulo excessivo de lodo ou a contaminação da alimentação do reator.

#### 3.3.4 Aquecimento

O aquecimento do reator é realizado através da circulação de água por uma camisa involucra. A água, sempre deionizada, vinda aquecida de um banho ultra termostático, entra pela base do reator, percorre toda extensão da camisa e retorna para reauecimento pelo topo do reator. A temperatura no interior do reator é acompanhada através do medidor de um medidor acoplado ao medidor de pH na tampa superior do reator, este possui um visor com os valores de pH e temperatura, e é controlada através do regulador de temperatura do banho. O controle deste parâmetro permite o estudo da eficiência da biodigestão em diferentes faixas de temperatura.

#### 3.3.5 Medidor de vazão de gás

A produção de biogás foi medida através de um dispositivo medidor de volume de gás automatizado e acompanhado através de um software de registro de pulsos conforme descrito no item 3.2.3 deste trabalho.

#### 3.3.6 Condições operacionais

A avaliação operacional do reator foi realizada através de análises físico-químicas do afluente e efluente ao longo da operação. A TABELA 8 apresenta as metodologias utilizadas para as avaliações analíticas.

TABELA 8 –METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS PARA AVALIAÇÃO DA OPERACIONALIDADE DO REATOR ANAERÓBIO

<b>Análise</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Periodicidade</b>	<b>Referência</b>
DQO	Método Espectrofotométrico	3 vezes por semana	Adaptado de APHA, (1995) – Método 5220D
Série de Sólidos	Método Gravimétrico	Semanal	APHA, (1995) – Método 2540
pH	Método Potenciométrico	Contínuo	APHA, (1995) – Método 4500
Composição do Biogás	Cromatografia gasosa	A cada 10 dias	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, (2014)
Temperatura	Termopar tipo T	Contínuo	-

FONTE: O autor, (2017).

Além do cronograma de análises laboratoriais utilizadas para acompanhar a eficiência do reator, a escolha dos parâmetros de operação é fundamental para o sucesso do processo de biodigestão. Para tal, os parâmetros foram definidos com base na pesquisa bibliográfica realizada e conforme as particularidades dos resíduos e do reator piloto. Assim, a TABELA 9 mostra os parâmetros operacionais do reator laboratorial para os ensaios operacionais:

TABELA 9 – PARÂMETROS OPERACIONAIS DO REATOR ANAERÓBIO LABORATORIAL

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Tempo de retenção hidráulica (TRH)	20 dias
Vazão de alimentação	250 mL.dia <sup>-1</sup>
Temperatura de operação	35 °C
Número de alimentação diárias	2
Período de agitação	60s lig. / 60s desl.
Rotação da agitação	60 rpm
Carga orgânica de Alimentação	16420,8 mgSV.L <sup>-1</sup>

FONTE: O autor, (2017).

### 3.3.7 Inoculação e partida

O processo de inoculação de um reator anaeróbio é uma etapa fundamental para possibilitar a ocorrência do fenômeno de degradação anaeróbia através dos microrganismos. De acordo com LEITE; LOPES; PRASAD, (2001), a aclimação do lodo para o tratamento

eficiente de um novo substrato tem como característica ser uma fase lenta, na qual é necessária uma adaptação e o início de uma fase de multiplicação em massa de bactérias específicas, as quais irão promover uma rápida e eficiente remoção da matéria orgânica. Desta forma, para o reator anaeróbio estudado, foi escolhida uma estratégia de aumento gradativo da carga orgânica no reator para evitar os choques de matéria orgânica que podem causar instabilidade no processo e redução da população microbiana (COURAS et al., 2014). Para tal, o reator foi inoculado com 2,0 L de lodo de esgoto proveniente de uma Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico com características físico-químicas conforme TABELA 11. Após esta inoculação, durante 10 dias o reator foi alimentado apenas com resíduo suíno numa vazão de 300 mL.dia<sup>-1</sup> dividida em 4 alimentações diárias. Após os 10 dias de inoculação, o reator atingiu o volume operacional de 5L e foi retirada uma amostra do meio reacional para a determinação da concentração de sólidos voláteis iniciais do sistema (TABELA 10). Com isso, foi adicionada uma fração de biomassa algal de 10% em sólidos voláteis e a área de gás do reator foi purgada com N<sub>2</sub> por 2 minutos com o intuito de remover o ar residual e o biogás produzido no período de inoculação. Esta purga é necessária para que não haja interferência destes gases no processo de biodigestão e nas análises de biogás. Ao final deste processo, o medidor de gás foi instalado e contado como o primeiro dia do processo de biodigestão.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO INICIAL DE SÓLIDOS VOLÁTEIS DO ENSAIO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

<b>Substrato</b>	<b>mgSV.L<sup>-1</sup></b>
Inóculo	25.140
Resíduo suíno	10.400
Microalgas	624

FONTE: O autor, (2017).

### 3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

#### 3.4.1 Modelagem da digestão anaeróbia

O modelo utilizado por este trabalho foi proposto por BALMANT et al., (2014) e pode prever a dinâmica de 16 espécies que interagem em 22 processos de bioconversão que compreendem o processo global de digestão anaeróbia. A FIGURA 19 demonstra as etapas dos processos de conversão que são considerados no modelo de digestão anaeróbia. Os substratos complexos (S<sub>0</sub>) alimentados inicialmente no reator são hidrolisados em monômeros solúveis

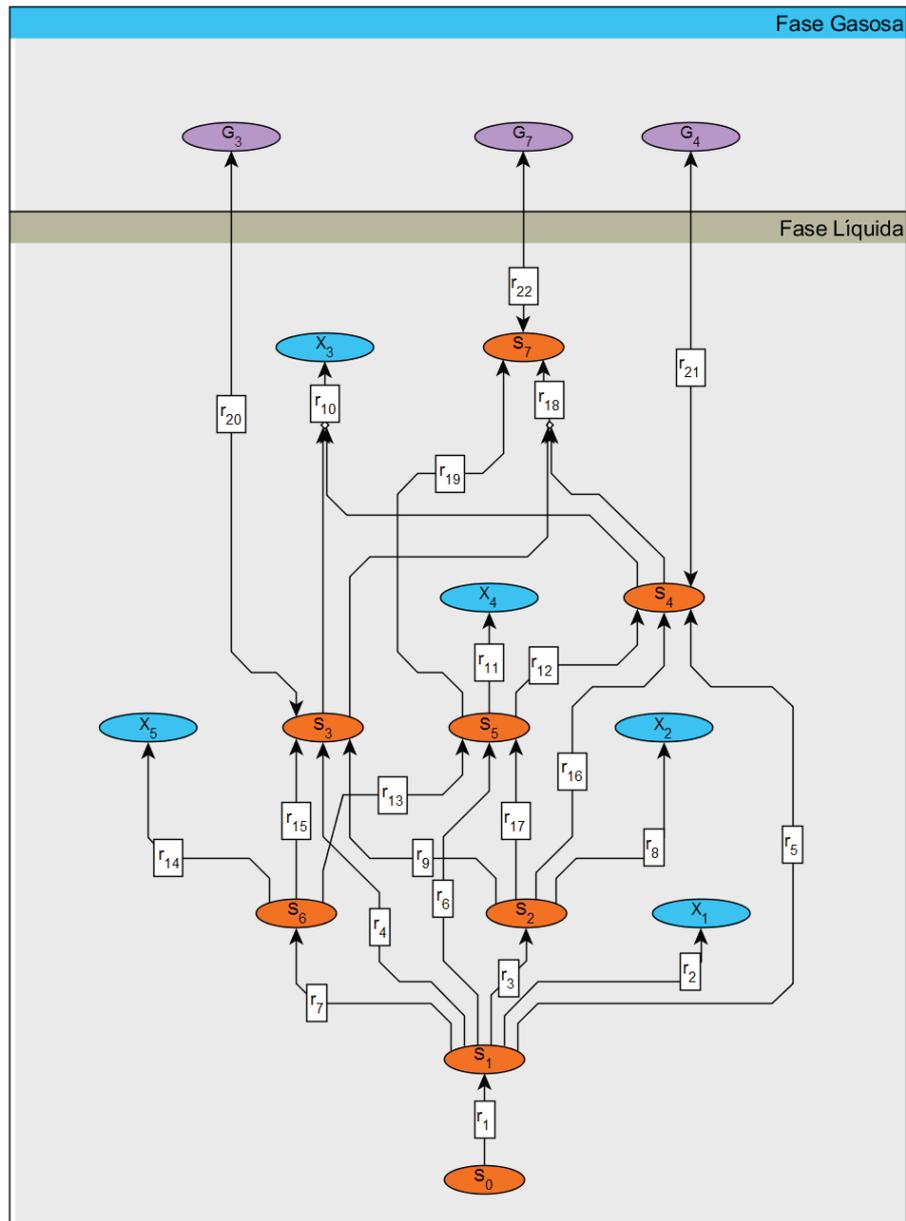
fermentáveis ( $S_1$ ), que por sua vez, através da ação das bactérias acidogênicas ( $X_1$ ), são transformados ácido propiônico ( $S_2$ ), hidrogênio ( $S_3$ ), dióxido de carbono ( $S_4$ ), ácido acético ( $S_5$ ) e ácido butírico ( $S_6$ ). O ácido propiônico ( $S_2$ ) é transformado em hidrogênio ( $S_3$ ), dióxido de carbono ( $S_4$ ) e ácido acético ( $S_5$ ) pelas bactérias sintróficas do tipo A. O ácido acético ( $S_5$ ), é transformado, pelas bactérias acetoclásticas metanogênicas ( $X_4$ ) em metano ( $S_7$ ) e dióxido de carbono ( $S_4$ ). O ácido butírico ( $S_6$ ) é transformado em hidrogênio ( $S_3$ ) e ácido acético pelas bactérias sintróficas do tipo B. O dióxido de carbono e o hidrogênio presentes no meio são utilizados pela bactéria metanogênica ( $X_3$ ) para gerar metano ( $S_7$ ) e, por fim, ocorre a transferência dos gases ( $CH_4$ ,  $H_2$  e  $CO_2$ ) presentes no meio líquido para a fase gasosa do reator anaeróbio.

As seguintes considerações devem ser feitas com o intuito de facilitar a implementação do modelo:

- A mistura gasosa comporta-se como um gás ideal;
- A pressão total na fase gasosa do reator é constante;
- A temperatura do sistema reacional é uniforme e constante;
- O biogás é uma mistura de metano, dióxido de carbono e gás hidrogênio;
- A pressão de vapor saturado do gás é desprezível.

Nos próximos itens serão descritos de forma abreviada os fundamentos que compõem as diversas partes que integram o modelo (KHANAL, 2008) e apresentado as diversas equações de cada etapa reacional conforme a FIGURA 19.

FIGURA 19 -DIAGRAMA COM AS ETAPAS DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO DO MODELO ESTUDADO.



FONTE: Adaptado de BALMANT et al., (2014).

### 3.4.1.1 Balanço de massa

O balanço de massa é um dos elementos mais importantes do modelamento matemático de um processo físico. Através da equação geral do balanço de massa é possível descrever o consumo e geração de cada substrato no interior do sistema proposto. Cada espécie do modelo, seja química ou bioquímica, possui um balanço de massa e constitui uma variável de estado do modelo. Assim, para o modelo estudado, a equação geral do balanço de massa de um sistema de biodigestão anaeróbia está descrito na Equação (3.6):

$$\frac{dM_x}{dt} = m_{x,in} - m_{x,out} + r \quad (3.6)$$

onde  $M_x$  é a massa da espécie  $x$  no interior do reator,  $m_{x,in}$  é o fluxo de massa entrando no sistema,  $m_{x,out}$  é o fluxo de massa deixando o sistema e  $r$  é a taxa de geração ou consumo de massa no interior do sistema.

Para um reator completamente agitado, podemos assumir que a concentração na saída do reator é a mesma do seu interior. Assim, assumindo que o volume do reator é constante e expressando os fluxos de cada espécie em função de sua concentração, a Equação (3.6) pode ser expressa pela Equação (3.7):

$$V \frac{dC_x}{dt} = Q_{in} \cdot C_{x,in} - Q_{out} \cdot C_{x,out} + V \cdot r_x \quad (3.7)$$

onde  $V$  é o volume do reator,  $C_x$  é a concentração de uma espécie no interior do reator,  $C_{x,in}$  é a concentração da espécie  $x$  na entrada,  $C_{x,out}$  é a concentração da espécie  $x$  na saída,  $Q_{in}$  e  $Q_{out}$  são, respectivamente, a vazão das correntes de entrada e saída e  $r_x$  é a razão de geração ou consumo de massa da espécie  $x$  em função do tempo.

#### 3.4.1.2 Cinética dos processos de conversão bioquímica

A taxa de crescimento microbiano pode ser descrita de forma simples pelo modelo proposto por Monod, no qual limita o crescimento microbiano pelo consumo de um certo substrato. A cinética de Monod para o crescimento bacteriano é descrita pela Equação (3.8):

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (3.8)$$

onde  $\mu_{max}$  é a taxa máxima específica de crescimento do grupo microbiano  $X$  que realiza o consumo do substrato  $S$ ;  $K_s$  é a constante de afinidade do substrato na qual a taxa de crescimento ( $\mu$ ) é metade da taxa máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ). Por sua vez,  $\mu_{max}$  pode ser calculada pela expressão  $\mu_{max} = k_m / Y$ . De forma similar à Equação (3.8), pode-se determinar a expressão para a taxa de consumo de um substrato (Equação (3.9)):

$$\frac{dS_i}{dt} = k_m \cdot X \frac{S_i}{K_S + S_i} \quad (3.9)$$

onde  $k_m$  é a razão específica de consumo de substrato  $S_i$ .

A cinética de primeira ordem é utilizada nos modelos de digestão anaeróbia para simular os processos de hidrólise de biopolímeros como lipídeos, carboidratos e proteínas presentes no substrato. A sua expressão (Equação (3.10)) considera que a taxa de hidrólise depende da sua constante de hidrólise ( $k_{hyd}$ ) e é proporcional a concentração de certa molécula:

$$\frac{dS_i}{dt} = -k_{hyd,i} \cdot S_i \quad (3.10)$$

### 3.4.2 Estrutura do modelo

As equações que compõem o modelo de digestão anaeróbia estudado neste trabalho apresentam um conjunto de diversos parâmetros como, por exemplo, constantes de hidrólise, taxas máximas de crescimento e coeficientes de transferência de massa. Estes parâmetros, foram determinados através de ensaios padronizados presentes na literatura, nos quais são realizadas medições do inóculo, substrato e meio de cultivo presente no sistema reacional. O conjunto de dados utilizado nesta modelagem encontra-se presente no Apêndice 2.

#### 3.4.2.1 Taxas de Reação

A concentração total de um componente no sistema depende de todos os processos reacionais que envolvem este componente, por exemplo, a população de bactérias acidogênicas dependem do consumo dos substratos específicos, bem como da disponibilidade destes substratos por outros processos que ocorrem em conjunto. Assim, as taxas de reação do sistema  $r_i$  são definidas simplesmente (Equação (3.11)) como a soma dos produtos dos coeficientes estequiométricos ( $v_{ij}$ ) e da taxa cinética do processo ( $\rho_j$ ).

$$r_i = \sum_j v_{ij} \cdot \rho_j \quad (3.11)$$

As taxas de reação para o modelo estudado neste trabalho são as seguintes:

- Hidrólise enzimática do substrato polimérico:

$$r_1 = k_h \cdot S_0 \quad (3.12)$$

- Crescimento da população bacteriana acidogênica:

$$r_2 = \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.13)$$

- Produção de ácido propiônico por bactérias acidogênicas:

$$r_3 = Y_{S2/X1} \cdot \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.14)$$

- Produção de hidrogênio por bactérias acidogênicas:

$$r_4 = Y_{S3/X1} \cdot \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.15)$$

- Produção de CO<sub>2</sub> por bactérias acidogênicas:

$$r_5 = Y_{S4/X1} \cdot \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.16)$$

- Produção de ácido acético por bactérias acidogênicas:

$$r_6 = Y_{S5/X1} \cdot \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.17)$$

- Produção de ácido butírico por bactérias acidogênicas:

$$r_7 = Y_{S6/X1} \cdot \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.18)$$

- Crescimento da população bacteriana sintróficas do tipo A:

$$r_8 = \frac{\mu_{\max 2} \cdot S_2}{K_{S2} + S_2} \cdot \frac{1}{1 + S_3/K_1} \cdot X_2 \quad (3.19)$$

- Produção de hidrogênio por bactérias sintróficas do tipo A:

$$r_9 = Y_{S3/X2} \cdot \frac{\mu_{\max 2} \cdot S_2}{K_{S2} + S_2} \cdot \frac{1}{1 + S_3/K_1} \cdot X_2 \quad (3.20)$$

- Crescimento da população bacteriana hidrogenotróficas metanogênicas:

$$r_{10} = \frac{\mu_{\max 3} \cdot S_3}{K_{S3} + S_3} \cdot X_3 \quad (3.21)$$

- Crescimento da população bacteriana acetoclásticas metanogênicas:

$$r_{11} = \frac{\mu_{\max 4} \cdot S_5}{K_{S5} + S_5} \cdot X_4 \quad (3.22)$$

- Produção de CO<sub>2</sub> por bactérias acetoclásticas-metanogênicas:

$$r_{12} = Y_{S4/X4} \cdot \frac{\mu_{\max 4} \cdot S_5}{K_{S5} + S_5} \cdot X_4 \quad (3.23)$$

- Produção de ácido acético por bactérias sintróficas do tipo B:

$$r_{13} = Y_{S5/X5} \cdot \frac{\mu_{\max 4} \cdot S_5}{K_{S5} + S_5} \cdot X_5 \quad (3.24)$$

- Crescimento da população bacteriana sintróficas do tipo B :

$$r_{14} = \frac{\mu_{\max 5} \cdot S_6}{K_{S6} + S_6} \cdot X_5 \quad (3.25)$$

- Produção de hidrogênio por bactérias sintróficas do tipo B:

$$r_{15} = Y_{S3/X5} \cdot \frac{\mu_{\max 5} \cdot S_6}{K_{S6} + S_6} \cdot X_5 \quad (3.26)$$

- Produção de CO<sub>2</sub> por bactérias sintróficas do tipo A:

$$r_{16} = Y_{S4/X2} \cdot \frac{\mu_{\max 2} \cdot S_2}{K_{S2} + S_2} \cdot \frac{1}{1 + S_3/K_1} \cdot X_2 \quad (3.27)$$

- Produção de ácido acético por bactérias sintróficas do tipo A:

$$r_{17} = Y_{S5/X2} \cdot \frac{\mu_{\max 2} \cdot S_2}{K_{S2} + S_2} \cdot \frac{1}{1 + S_3/K_1} \cdot X_2 \quad (3.28)$$

- Produção de metano por bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas:

$$r_{18} = Y_{S7/X3} \cdot \frac{\mu_{\max 3} \cdot S_3}{K_{S3} + S_3} \cdot X_3 \quad (3.29)$$

- Produção de metano por bactérias acetoclásticas-metanogênicas:

$$r_{19} = Y_{S7/X4} \cdot \frac{\mu_{\max 4} \cdot S_5}{K_{S5} + S_5} \cdot X_4 \quad (3.30)$$

- Taxa de transferência de H<sub>2</sub> da fase líquida para a gasosa:

$$r_{20} = kla_3 \cdot [S_3 - (H_3 \cdot G_3)] \quad (3.31)$$

- Taxa de transferência de CO<sub>2</sub> da fase líquida para a gasosa:

$$r_{21} = kla_4 \cdot [S_4 - (H_4 \cdot G_4)] \quad (3.32)$$

- Taxa de transferência de CH<sub>4</sub> da fase líquida para a gasosa é dada por:

$$r_{22} = kla_5 \cdot [S_5 - (H_5 \cdot G_5)] \quad (3.33)$$

#### 3.4.2.2 Balanço de Massa na Fase Líquida

O modelo utilizado assume que as reações do processo de digestão anaeróbia ocorrem em um reator completamente agitado (CSTR), desta forma, de acordo com o balanço de massa, o estado de cada componente no estado líquido pode ser expressado da seguinte forma (Equação (3.34) e Equação (3.35)):

$$\frac{d(VS_{L,i})}{dt} = Q_{in} \cdot S_{in,i} - Q_{out} \cdot S_{L,i} + V \cdot \sum_j v_{ij} \cdot \rho_j \quad (3.34)$$

$$\frac{d(VX_{L,i})}{dt} = Q_{in} \cdot X_{in,i} - Q_{out} \cdot X_{L,i} + V \cdot \sum_j v_{ij} \cdot \rho_j \quad (3.35)$$

Nas expressões acima, o termo da esquerda é a taxa de variação de massa de um certo composto presente na reação, o primeiro termo à direita é a vazão mássica que entra no reator, o segundo termo é a vazão mássica deixando o reator e o último termo é a taxa de geração ou consumo de cada produto envolvido no balanço. Considerando o volume constante e  $Q_{in} = Q_{out} = Q$ , as Equações (3.34) e (3.35) se tornam:

$$\frac{dS_{L,i}}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{in,i} - S_{L,i}) + \sum_j v_{ij} \cdot \rho_j \quad (3.36)$$

$$\frac{dX_{L,i}}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{in,i} - X_{L,i}) + \sum_j v_{ij} \cdot \rho_j \quad (3.37)$$

Abaixo estão as seguintes equações do balanço de massa do modelo utilizado:

- Substrato polimérico presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_0}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{0e} - S_0) - r_1 \quad (3.38)$$

- Monômeros fermentescíveis presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{1e} - S_1) + Y_{S1/S0} \cdot r_1 - Y_{S1/X1} \cdot r_2 - Y_{S1/S2} \cdot r_3 - Y_{S1/S3} \cdot r_4 - \\ Y_{S1/S4} \cdot r_5 - Y_{S1/S5} \cdot r_6 - Y_{S1/S6} \cdot r_7 \end{aligned} \quad (3.39)$$

- Bactérias acidogênicas presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{1e} - X_1) - r_2 \quad (3.40)$$

- Ácido propiônico presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{2e} - S_2) + r_3 - Y_{S2/X2} \cdot r_8 - Y_{S2/S3} \cdot r_9 - Y_{S2/S2} \cdot r_{16} - Y_{S2/S5} \cdot r_{17} \quad (3.41)$$

- Bactérias sintróficas do tipo A presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{2e} - X_2) - r_8 \quad (3.42)$$

- H<sub>2</sub> presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_3}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{3e} - S_3) - r_4 + r_9 + r_{15} - Y_{S3/X3} \cdot r_{10} - Y_{S3/S7} \cdot r_{18} - r_{20} \quad (3.43)$$

- CO<sub>2</sub> presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_4}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{4e} - S_4) - r_5 + r_{12} + r_{16} - Y_{S4/X3} \cdot r_{10} - Y_{S4/S7} \cdot r_{18} - r_{21} \quad (3.44)$$

- Bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dX_3}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{3e} - X_3) - r_{10} \quad (3.45)$$

- Ácido acético presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_5}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{5e} - S_5) - r_6 + r_{13} + r_{17} - Y_{S5/X4} \cdot r_{11} - Y_{S5/S4} \cdot r_{12} - Y_{S5/S7} \cdot r_{19} \quad (3.46)$$

- Bactérias acetoclásticas-metanogênicas presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dX_4}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{4e} - X_4) - r_{11} \quad (3.47)$$

- Ácido butírico presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_6}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{6e} - S_6) - r_7 - Y_{S6/S5} \cdot r_{13} - Y_{S6/X5} \cdot r_{14} - Y_{S6/S3} \cdot r_{15} \quad (3.48)$$

- Bactérias sintróficas do tipo B presentes na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dX_5}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{5e} - X_5) - r_{14} \quad (3.49)$$

- Metano presente na fase líquida do biodigestor:

$$\frac{dS_7}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{7e} - S_7) - r_{18} + r_{19} - r_{22} \quad (3.50)$$

### 3.4.2.3 Balanço de Massa na Fase Gasosa

A taxa de transferência de gases da fase líquida para a fase gasosa nos processos de digestão anaeróbia depende de diversos parâmetros, tais como: temperatura, pressão parcial do gás no *headspace*, regime de operação, configuração do reator, entre outros. Esta taxa de transferência pode ser expressa pela Equação (3.51):

$$\rho_g = k_{La} \cdot (S_{L,g} - S_{sat,g}) \quad (3.51)$$

onde  $k_{La}$  é o coeficiente de transferência de massa líquido-gás,  $S_{L,g}$  é a concentração do gás na fase gasosa e  $S_{sat,g}$  é concentração de gás saturada calculada através da Lei de Henry (Equação (3.52)):

$$S_{sat,g} = K_{H,g} \cdot p_g \quad (3.52)$$

onde  $K_{H,g}$  é o coeficiente de Henry e  $p_g$  é a pressão parcial do gás.

O modelo matemático utilizado neste trabalho considera a formação de três gases pelos processos de digestão anaeróbia: hidrogênio, dióxido de carbono e metano. Desta forma, a taxa de transferência gás líquido para estes três componentes pode ser calculado pelas Equações (3.53), (3.54) e (3.55):

$$\rho_{T,H2} = k_{La} \cdot (S_{L,H2} - 16K_{H,H2} \cdot p_{g,H2}) \quad (3.53)$$

$$\rho_{T,CH4} = k_{La} \cdot (S_{L,CH4} - 64K_{H,CH4} \cdot p_{g,CH4}) \quad (3.54)$$

$$\rho_{T,CO2} = k_{La} \cdot (S_{L,CO2} - K_{H,CO2} \cdot p_{g,CO2}) \quad (3.55)$$

Como estas taxas acima são baseadas na fase líquida, elas devem ser multiplicadas por um fator de  $V_L/V_G$  para serem usadas no balanço de massa. Com isso, o balanço de massa da

fase gasosa pode ser escrito para os três componentes conforme a Equação (3.56) generalizada abaixo:

$$\frac{dS_{G,i}}{dt} = -\frac{S_{G,i} \cdot q_G}{V_G} + p_{T,i} \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (3.56)$$

A pressão parcial de cada gás pode ser calculada utilizando as equações de gás ideal, conforme mostrado nas equações, a seguir :

$$p_{G,H_2} = \frac{R \cdot T}{16} \cdot S_{G,H_2} \quad (3.57)$$

$$p_{G,CH_4} = \frac{R \cdot T}{64} \cdot S_{G,CH_4} \quad (3.58)$$

$$p_{G,CO_2} = R \cdot T \cdot S_{G,CO_2} \quad (3.59)$$

A seguir são mostradas as equações do modelo matemático para o balanço de massa para dos gases produzidos durante o processo de biodigestão:

- H<sub>2</sub> presentes na fase gasosa do biodigestor, rearranjado para ser descrito em termos da pressão parcial de H<sub>2</sub> na fase gasosa:

$$\frac{dG_3}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \left[ K l a_3 \cdot (S_3 - S_3^*) \cdot \frac{V}{M_{H_2}} - F \cdot V \cdot \frac{G_3}{P_T} \right] \quad (3.60)$$

- CO<sub>2</sub> presente na fase gasosa do biodigestor, rearranjado para ser descrito em termos da pressão parcial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa:

$$\frac{dG_4}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \left[ K l a_4 \cdot (S_4 - S_4^*) \cdot \frac{V}{M_{CO_2}} - F \cdot V \cdot \frac{G_4}{P_T} \right] \quad (3.61)$$

- Metano presente na fase gasosa do biodigestor, rearranjado para ser descrito em termos da pressão parcial de metano na fase gasosa:

$$\frac{dG_7}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \left[ KLa_7 \cdot (S_7 - S_7^*) \cdot \frac{V}{M_{CH_4}} - F \cdot V \cdot \frac{G_7}{P_T} \right] \quad (3.62)$$

Considerando a pressão constante no topo do reator, o fluxo de gás produzido pode ser considerado como a quantidade de gás transferida da fase líquida para a gasosa, conforme a Equação (3.63):

$$F = \frac{KLa_3 \cdot (S_3 - S_3^*)}{2} + \frac{KLa_5 \cdot (S_5 - S_5^*)}{44} + \frac{KLa_7 \cdot (S_7 - S_7^*)}{16} \quad (3.63)$$

### 3.4.3 Implementação do modelo em Matlab

Um dos objetivos deste trabalho é realizar a validação de resultados experimentais de um processo de codigestão anaeróbia de resíduos suínos e microalgas com os resultados obtidos da simulação de um modelo proposto na literatura. Assim, para que este objetivo seja alcançado, é fundamental a etapa de implementação do modelo para que os resultados obtidos da simulação do processo de biodigestão tenham condições similares as realizadas em laboratório.

Um sistema é chamado de *stiff* quando a variação de tempo é muito grande, ou seja, significa que parte das equações do sistema reagem rapidamente e parte não há uma variação significativa ao longo do tempo. O modelo matemático estudado é muito *stiff* pois a constante de tempo varia de frações de segundo até vários dias. Este problema faz a simulação do sistema um desafio, pois dependendo da quantidade de variáveis e equações, essa se torna muito lenta.

Desta forma, para evitar esse problema de lentidão da simulação, o Matlab possui *solvers* específicos para problemas do tipo *stiff*. Entretanto, é importante ressaltar que mesmo estes *solvers* ainda possuem dificuldades para trabalhar com entradas dinâmicas, especialmente ruídos no sistema, muito comuns no processo de digestão anaeróbia quando há variação da carga orgânica da alimentação.

Para reduzir o problema de *stiff* causado pela resolução de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), o sistema pode ser reescrito na forma de Equações Diferenciais e Algébricas (EDAs), permitindo assim omitir os estados rápidos e com isso reduzindo o problema de *stiffness* do sistema.

Portanto, o modelo matemático estudado foi implementado usando apenas equações diferenciais para descrever todas as variáveis de estado e resolvido utilizando o método

ODE15S para a resolução do sistema de equações diferenciais *stiff*. O código do modelo implantado em Matlab está disponível no Apêndice 1.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A TABELA 11 sumariza as principais características físico-químicas do resíduo suíno, das microalgas e do inóculo utilizado neste estudo.

TABELA 11 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SUBSTRATOS E INÓCULO UTILIZADOS NO TRABALHO

Análise	Resíduo Suíno	Microalgas	Inóculo
Sólidos Totais (%)	12,0	1,03	4,19
Sólidos Fixos (%)	30	95	40
Sólidos Voláteis (%)	70	5	60
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	15.423	25	38.363

FONTE: O autor, (2017).

### 4.2 ENSAIO BMP

#### 4.2.1 Calibração do medidor de gás

Conforme discutido previamente no capítulo Materiais e Métodos, após a calibração da bomba de ar, foi realizada a calibração de cada medidor de gás para a determinação do volume armazenado de gás para cada pulso. Assim, segue na TABELA 12 os valores da calibração realizada.

TABELA 12 - VOLUME DE GÁS MENSURADO PELO ENSAIO DE BMP

continua

Medidor de gás	mL.pulso <sup>-1</sup>
Medidor Frasco 01	11,51
Medidor Frasco 02	11,08
Medidor Frasco 03	11,06
Medidor Frasco 04	12,25
Medidor Frasco 05	12,44
Medidor Frasco 06	10,90
Medidor Frasco 07	12,26

conclusão

<b>Medidor de gás</b>	<b>mL.pulso<sup>-1</sup></b>
Medidor Frasco 08	11,81
Medidor Frasco 09	13,21
Medidor Frasco 10	11,43
Medidor Frasco 11	11,51
Medidor Frasco 12	11,18
Medidor Frasco 13	11,88

FONTE: O autor, (2016).

#### 4.2.2 Formulação do ensaio

Cada triplicata do ensaio foi formulada para quatro diferentes misturas entre resíduo suíno e microalga: 100% resíduo suíno, 90% resíduo suíno e 10% microalgas, 80% resíduo suíno e 20% microalgas e 70% resíduo suíno e 30% microalgas. Esta formulação foi proposta pois, conforme discutido anteriormente, os ensaios de biodigestão foram planejados para a avaliação dos benefícios da adição de microalgas durante o tratamento anaeróbio do resíduo suíno. Portanto, em virtude deste objetivo, não foi proposto um experimento inverso, ou seja, a influência da presença de resíduo suíno na codigestão de microalgas ou um ensaio de digestão anaeróbia contendo apenas microalgas. Desta forma, a TABELA 13 contém as informações da composição de cada frasco utilizado no ensaio.

Além destes frascos com os substratos, foi ensaiado mais um frasco contendo apenas o inóculo para a verificação da produção de biogás endógena. A avaliação do biogás produzido apenas pelo inóculo é fundamental para evitar uma supervalorização da produção de biogás por um resíduo, pois, devido a origem deste inóculo, é necessário que seja descontado o biogás proveniente da matéria orgânica presente originalmente no inóculo utilizado. Assim, todo resultado de biogás dos ensaios de potencial metanogênico deste estudo já está descontado a quantidade produzida pelo frasco de inóculo conforme explicitado no procedimento experimental.

TABELA 13 – COMPOSIÇÃO INICIAL DAS MISTURAS EM CADA FRASCO DO ENSAIO BMP

<b>Composição</b>	<b>100% Resíduo Suíno – 0% Microalgas</b>		
<b>Identificação</b>	<b>Frasco 01</b>	<b>Frasco 02</b>	<b>Frasco 03</b>
Microalgas (g)	0	0	0
Resíduo suíno (mL)	240	240	240
Inóculo (mL)	160	160	160
Água destilada <sup>1</sup> (mL)	0	0	0
SV <sub>ad</sub> (mg)	2.016	2.016	2.016
<b>Composição</b>	<b>90% Resíduo Suíno – 10% Microalgas</b>		
<b>Identificação</b>	<b>Frasco 04</b>	<b>Frasco 05</b>	<b>Frasco 06</b>
Microalgas (g)	0,2261	0,2211	0,2214
Resíduo suíno (mL)	215	215	215
Inóculo (mL)	160	160	160
Água destilada <sup>1</sup> (mL)	25	25	25
SV <sub>ad</sub> (mg)	2.020,8	2.016,0	2.016,3
<b>Composição</b>	<b>80% Resíduo Suíno – 20% Microalgas</b>		
<b>Identificação</b>	<b>Frasco 07</b>	<b>Frasco 08</b>	<b>Frasco 09</b>
Microalgas (g)	0,4431	0,4434	0,4428
Resíduo suíno (mL)	190	190	190
Inóculo (mL)	160	160	160
Água destilada <sup>1</sup> (mL)	50	50	50
SV <sub>ad</sub> (mg)	2.016,9	2.017,2	2.016,7
<b>Composição</b>	<b>70% Resíduo Suíno – 30% Microalgas</b>		
<b>Identificação</b>	<b>Frasco 10</b>	<b>Frasco 11</b>	<b>Frasco 12</b>
Microalgas (g)	0,6628	0,6656	0,6589
Resíduo suíno (mL)	165	165	165
Inóculo (mL)	160	160	160
Água destilada <sup>1</sup> (mL)	75	75	75
SV <sub>ad</sub> (mg)	2.015,7	2.018,3	2.011,9
<b>Composição</b>	<b>Branco – Produção de biogás endógena</b>		
<b>Identificação</b>	<b>Frasco 13</b>		
Inóculo (mL)	160		
Água destilada <sup>1</sup> (mL)	240		
SV <sub>ad</sub> (mg)	4.022,4		

FONTE: O autor, (2016).

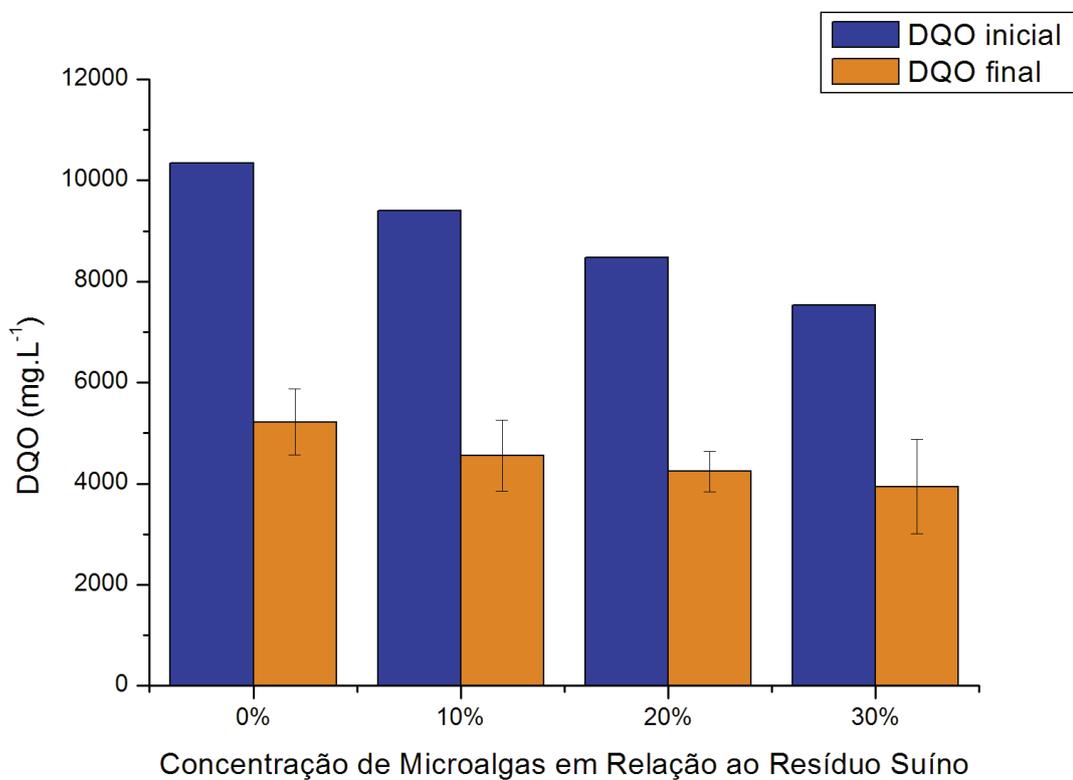
Notas:

<sup>1</sup> Necessária para que todos os frascos tenham o mesmo volume.

#### 4.2.3 Remoção da matéria orgânica

A eficiência de remoção da matéria orgânica é um parâmetro fundamental para avaliação do processo de digestão anaeróbia. A FIGURA 20 traz os resultados para a DQO inicial e final para as diferentes concentrações de resíduo suíno e microalgas avaliadas no ensaio de potencial anaeróbio.

FIGURA 20 - VARIAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA NO ENSAIO DE BMP DA CODIGESTÃO DE MICROALGAS COM RESÍDUO SUÍNO NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MICROALGAS



FONTE: O autor, (2016).

A variação na concentração de DQO inicial para cada mistura é devido à preparação do ensaio (para fins de padronização) ser realizada com base nos sólidos voláteis e na diferença da concentração de DQO dos resíduos, pois enquanto a concentração de DQO das microalgas é de 25,0 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, o dejetado suíno empregado possui DQO na ordem de 15.000 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. Os valores finais de DQO permaneceram praticamente constante, variando entre 5432,6±651 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> para o ensaio apenas com resíduo suíno até 3941,7±937 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> para a mistura com 30% de microalgas. Em relação à eficiência de remoção de matéria orgânica para cada ensaio,

foi encontrado 55%, 48%, 49% e 46% para os frascos de 0%, 10%, 20% e 30% microalgas respectivamente.

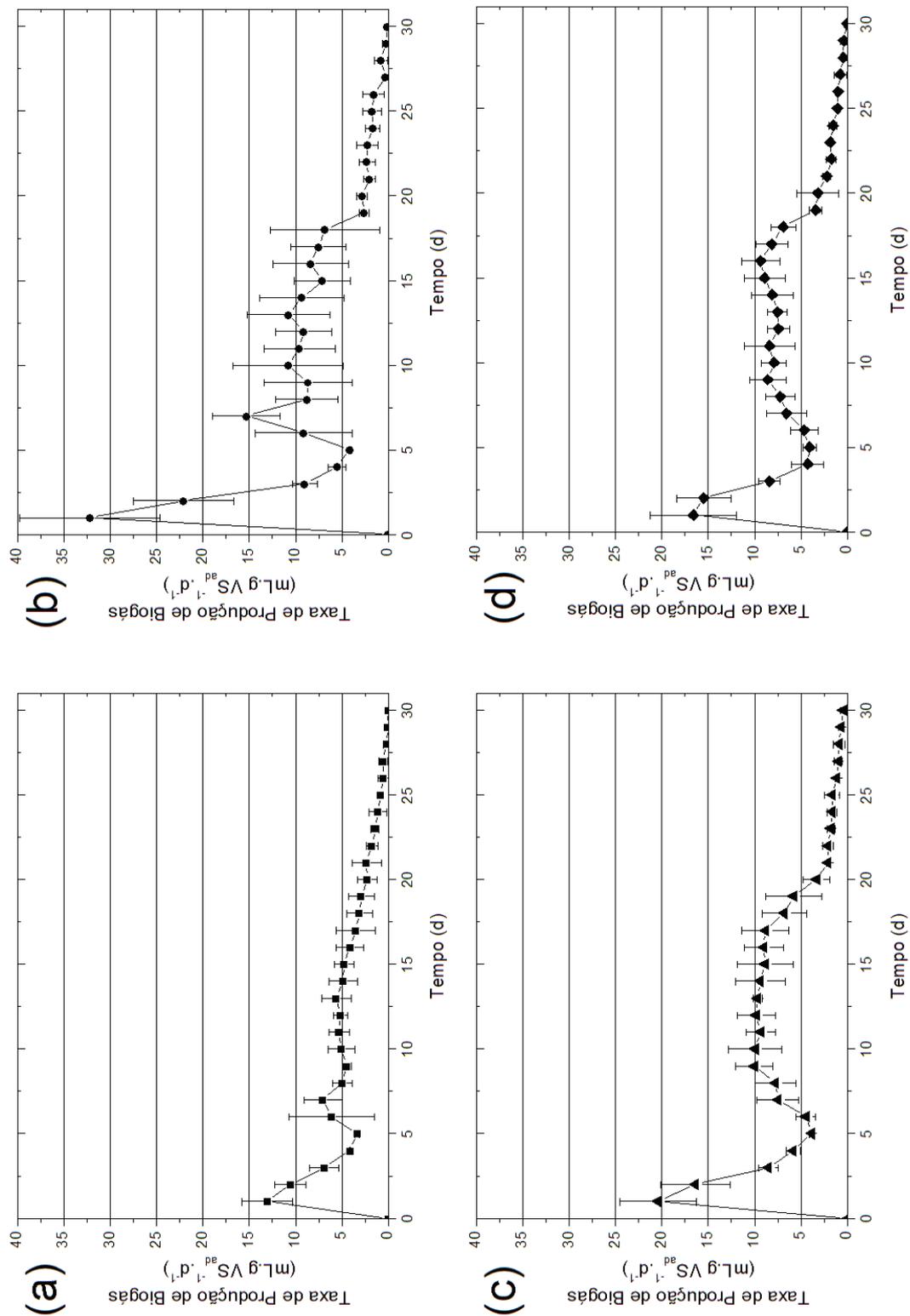
A maior eficiência de degradação da matéria orgânica foi encontrada no teste realizado apenas com dejetos suíno. Este resultado já era esperado conforme discutido por PASSOS et al., (2013), pois as microalgas possuem em sua parede celular carboidratos com baixa biodegradabilidade, o que retardam a disponibilidade de sólidos solúveis para os processos de biodigestão. Esta baixa biodegradabilidade das microalgas justifica a necessidade da codigestão das algas com algum outro resíduo com maior concentração de sólidos solúveis biodegradáveis, e assim possibilitar uma melhoria no processo de remoção do carbono orgânico das microalgas. É importante ressaltar também que o dejetos suíno, diferentemente das microalgas, possui um consórcio próprio de bactérias anaeróbias, o que também auxilia na maior biodegradabilidade deste resíduo, pois a etapa da hidrólise é mais rapidamente realizada quando comparada com a etapa da hidrólise realizada pelo inóculo nas microalgas.

#### 4.2.4 Produção de biogás

A taxa de produção de biogás referenciada na carga orgânica da alimentação, ou seja, a quantidade de biogás produzido pelos processos anaeróbios para cada grama de sólido volátil adicionado no início do ensaio, para os trinta dias de avaliação de potencial metanogênico pode ser visualizado na FIGURA 21. Para todos os casos, os picos de produtividade ocorreram durante os cinco primeiros dias de ensaio, resultante da produção endógena da população microbiana presente no lodo utilizado como inóculo e no resíduo suíno. Após esta fase inicial, é possível verificar outros picos ao longo da produção, resultantes das diferentes fases de produção de biogás ao longo do processo de degradação anaeróbia. A primeira fase é a produção de biogás através dos sólidos de fácil biodegradabilidade solúveis no meio reacional. Em seguida, após o consumo destes primeiros substratos, tem início a segunda fase, caracterizada pela produção de biogás da hidrólise dos sólidos voláteis presentes no meio. Em geral, esta segunda fase, dependendo da característica destes sólidos, tende a ser mais estável e duradoura, pois depende das diversas etapas do processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica. Por fim, após o consumo de certa quantidade de substrato, inicia o processo de estarvação nutricional, ou seja, ocorre a redução da população bacteriana devido à exaustão nutricional do meio. Alguns autores, como HANSEN; ANGELIDAKI; AHRING, (1998); VAVILIN; RYTOV, (2016), também atribuem este período de redução e interrupção da produção de biogás ao acúmulo de substâncias inibidoras no meio de cultivo.

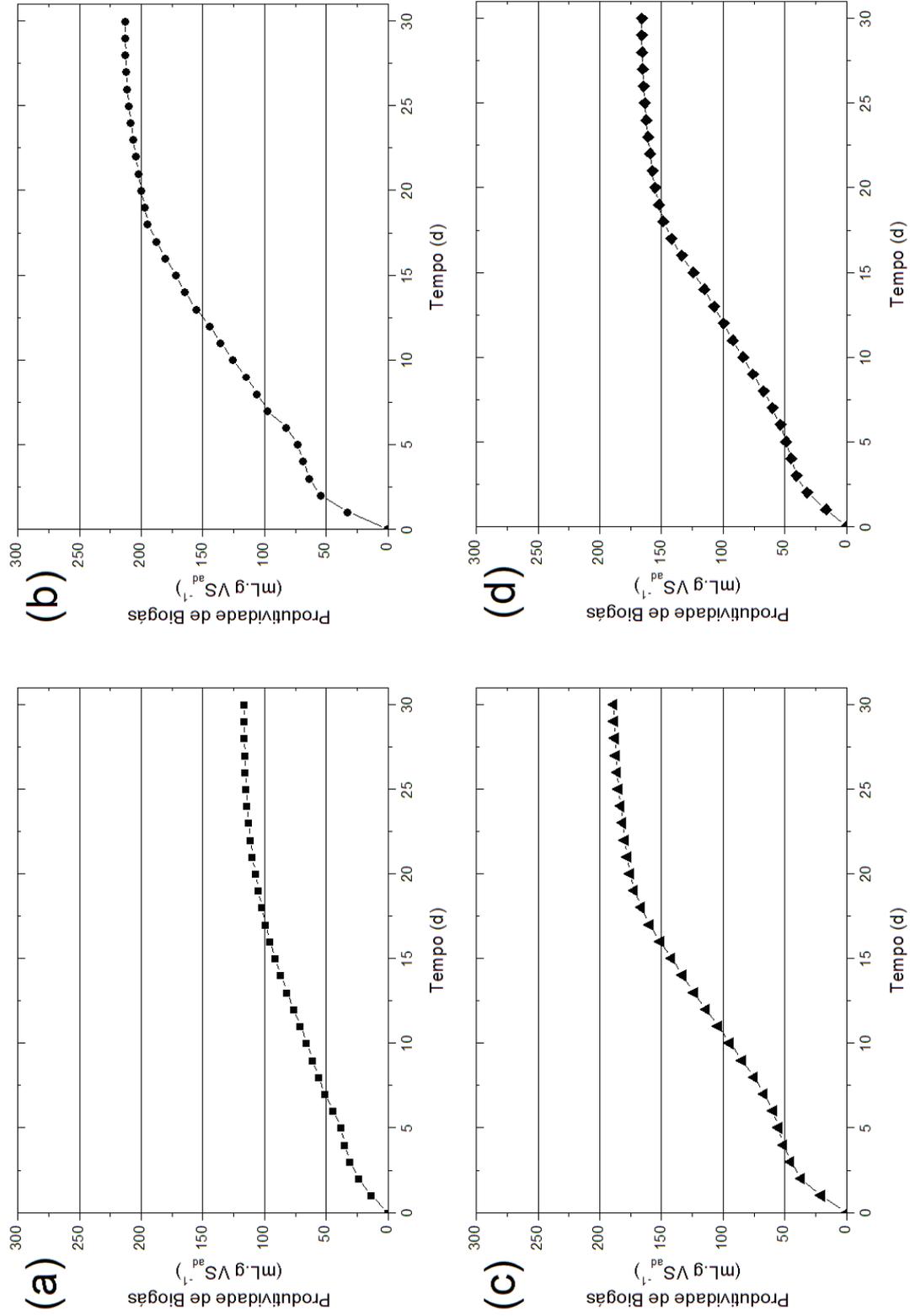
Após os trinta dias de ensaio (FIGURA 22), a mistura que obteve maior produção de biogás foi a com 10% microalgas (212,8 mL.g SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup>), seguido pelas misturas com 20% (188,7 mL.g SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup>), 30% (166,1 mL.g SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup>) e, por último, a digestão de apenas resíduo suíno obteve a menor produtividade: 115,8 mL.g SV<sub>ad</sub><sup>-1</sup>. Há diversas possibilidades para este aumento na conversão de biogás no meio pela presença de microalgas, entre eles, podemos citar: a liberação de compostos de fácil biodegradabilidade do interior das células de microalgas; e um aumento da disponibilidade dos compostos voláteis solúveis oriundos do dejetos suíno devido à mistura com a solução de algas. Esta verificação da melhoria do processo de biodigestão pela presença de microalgas foi estudada por HERRMANN et al., (2016), que através da avaliação da digestão anaeróbia da microalga *Arthrospira platensis* à uma baixa taxa de carregamento orgânico no reator em batelada (1,0 gSV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), encontrou uma melhora na produção de metano durante a codigestão com silagem de beterraba (um substrato com uma grande concentração de carboidratos), além de aumentar a estabilidade operacional do sistema pela presença de outro substrato. Outro estudo (DING et al., 2016), desta vez realizando a codigestão com uma mistura entre microalgas (*Chlorella pyrenoidosa* e *Nannochloropsis oceanica*) e a macroalga *Laminaria digitata* com uma razão entre Carbono e Nitrogênio na ordem de 20, encontrou uma melhoria na hidrólise de 13,6 – 24,9% e na eficiência de conversão energética do processo de digestão anaeróbia destes substratos de 4,6 – 6,6 %. Assim, é possível que haja uma relação sinérgica da presença de microalgas no processo de biodigestão da matéria orgânica, seja melhorando a relação entre carbono, nitrogênio e outros nutrientes do processo, o que é fundamental para o bom desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pelo processo, seja auxiliando nas etapas da digestão anaeróbia, principalmente na fase da hidrólise, considerada por diversos trabalhos (AMNUAYCHEEWA et al., 2016; DEEPANRAJ; SIVASUBRAMANIAN; JAYARAJ, 2017; SHRESTHA et al., 2017; ZOU et al., 2016) a etapa delimitante da conversão anaeróbia da matéria orgânica.

FIGURA 21 - TAXA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS PARA OS ENSAIOS DE POTENCIAL METANOGÊNICO PARA AS AMOSTRAS: (A) 0% MA:100% RS; (B) 10% MA:90% RS; (C) 20% MA:80% RS E (D) 30% MA:70%RS.



FONTE: O autor, (2016).

FIGURA 22 - PRODUTIVIDADE BIOGÁS PARA OS ENSAIOS DE POTENCIAL METANOGENICO PARA AS AMOSTRAS: (A) 0% MA:100% RS; (B) 10% MA:90% RS; (C) 20% MA:80% RS E (D) 30 %MA:70%RS.



FONTE: O autor, (2016).

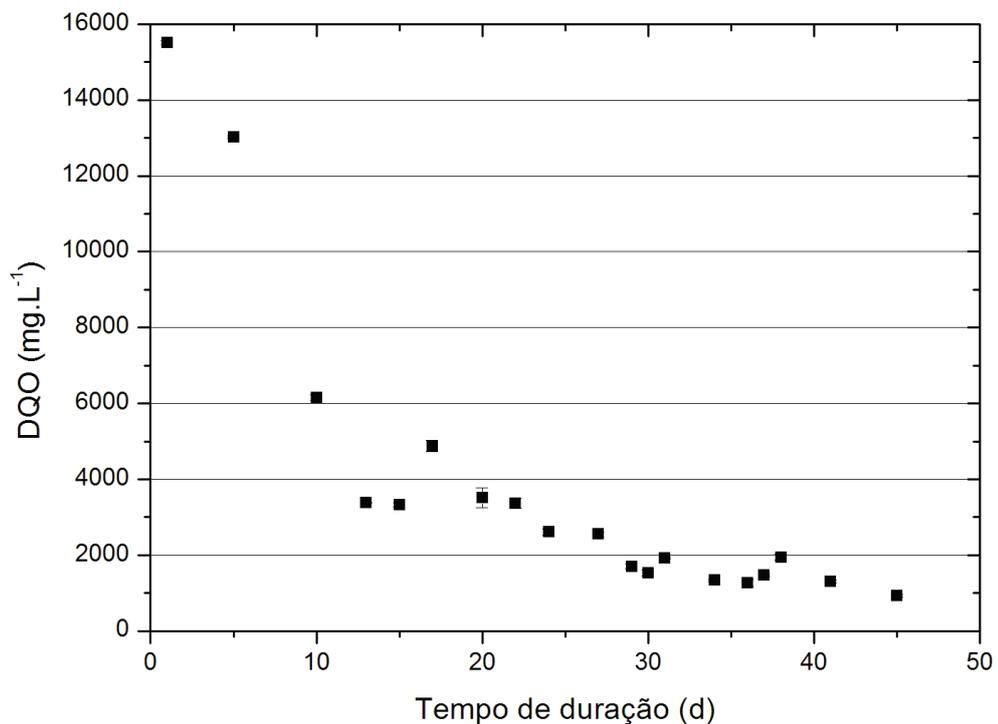
### 4.3 OPERAÇÃO DO REATOR ANAERÓBIO

#### 4.3.1 Remoção da matéria orgânica

Os resultados do teste de potencial metanogênico realizado com as diversas misturas de resíduo suíno e microalgas apontaram para uma melhor eficiência da produção de biogás para uma mistura de 10% microalgas e 90% resíduo suíno em base de sólido voláteis. Desta forma, para avaliação da modelagem matemática, esta mistura foi submetida à operação de um reator anaeróbio laboratorial modelo tanque agitado conforme mostrado na FIGURA 18.

O acompanhamento da matéria orgânica de entrada se faz importante a fim de avaliar a eficiência do sistema para tratamento de resíduos, ou seja, na sua capacidade de redução da carga poluidora inicial do resíduo. A FIGURA 23 traz a evolução da concentração de matéria orgânica ao longo dos dias de ensaios no reator anaeróbio.

FIGURA 23 - DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (EM TERMOS DE DQO) PARA A CODIGESTÃO DE RESÍDUO SUÍNO E MICROALGAS



FONTE: O autor, (2017)

A concentração inicial de DQO no reator foi de  $15.304 \pm 58 \text{ mg.L}^{-1}$ , compreendendo a soma das concentrações do resíduo suíno, do inóculo e das microalgas. Conforme recomendado por MALINA; POHLAND, (1992), a DQO ideal para reatores de mistura completa deve ser

inferior a  $30.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , uma vez que os processos fermentativos são afetados por choques de carga orgânica, prejudicando principalmente a metanogênese, pois a população metanogênica é mais sensível a variações repentinas de pH, temperatura e carga orgânica.

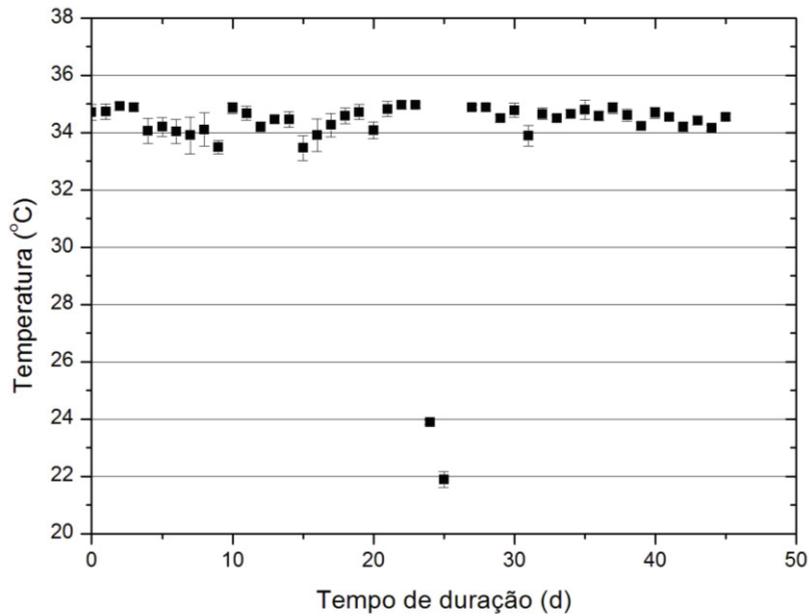
Ao longo da operação do reator foram realizadas retiradas de amostra do material conforme o cronograma operacional do reator anaeróbio apresentado na TABELA 8. Como esperado, a retirada possui um valor de DQO inferior à alimentação, o que evidencia que está ocorrendo um processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica, ou seja, parte da matéria orgânica alimentada ao reator está sendo transformada em biogás. Nos primeiros quinze dias de operação ocorreram as maiores reduções nos valores de DQO, chegando à  $3.323 \pm 57 \text{ mg.L}^{-1}$  no 15º dia de operação. Esta intensa queda é devida aos processos de hidrólise ocorrerem mais rapidamente no início devido a maior oferta de matéria orgânica no meio reacional. Ao passo que a medida que a biodigestão vai avançando para as outras etapas, o consumo de matéria orgânica vai se tornando mais lento. Com isso, após o 30º dia de operação, os valores de DQO praticamente estabilizam, alcançando o valor de  $932 \pm 38 \text{ mg.L}^{-1}$  no final do ensaio.

#### 4.3.2 Temperatura e pH

A temperatura é um dos principais aspectos que influencia o crescimento bacteriano (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 2003). O tratamento de resíduos em reatores anaeróbios ocorre, na maioria dos casos, em duas faixas de temperatura: entre  $25^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , conhecida como faixa mesofílica; e acima de  $45^\circ\text{C}$ , conhecida como termofílica. A FIGURA 24 mostra o perfil de temperatura no reator anaeróbio ao longo dos 45 dias de operação.

A temperatura permanece praticamente constante durante todo o ensaio por causa da camisa de aquecimento. Entretanto, entre os dias 22 e 25, houve uma parada no sistema de aquecimento, causando redução da temperatura do meio reacional. Esta redução afetou diretamente a produção de gás, tendo em vista que uma redução na temperatura afeta todas as etapas de biodigestão, além de causar instabilidade na produção de biogás.

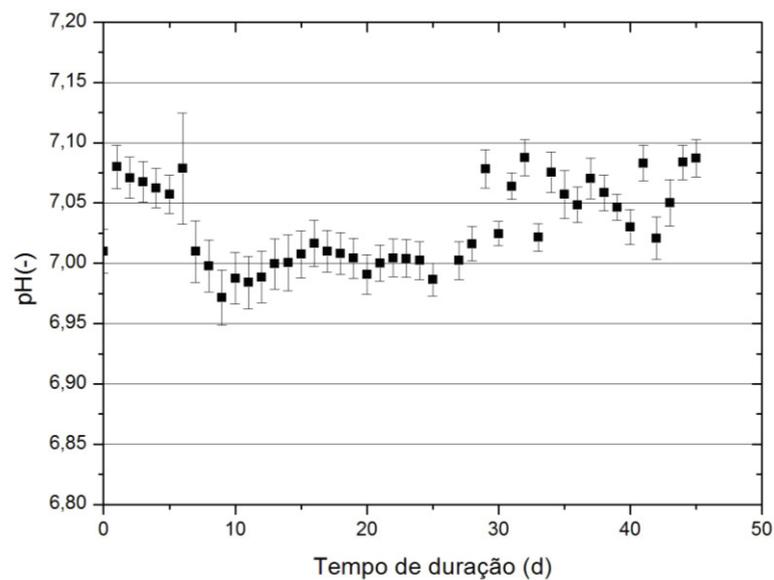
FIGURA 24 – PERFIL DE TEMPERATURA AO LONGO DO ENSAIO DE BIODIGESTÃO NO REATOR ANAERÓBIO



FONTE: O autor, (2017)

Devido as características dos resíduos de origem agropecuária, o processo de digestão anaeróbia é limitado a uma faixa de pH entre 6,0 a 8,5. O monitoramento do pH nos processos de digestão anaeróbia é fundamental para identificar e prevenir a acidificação do meio, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos nas primeiras etapas do processo. Os valores de pH do reator anaeróbico deste trabalho podem ser visualizados na FIGURA 25.

FIGURA 25 – RESULTADOS PARA O PH DO REATOR ANAERÓBIO



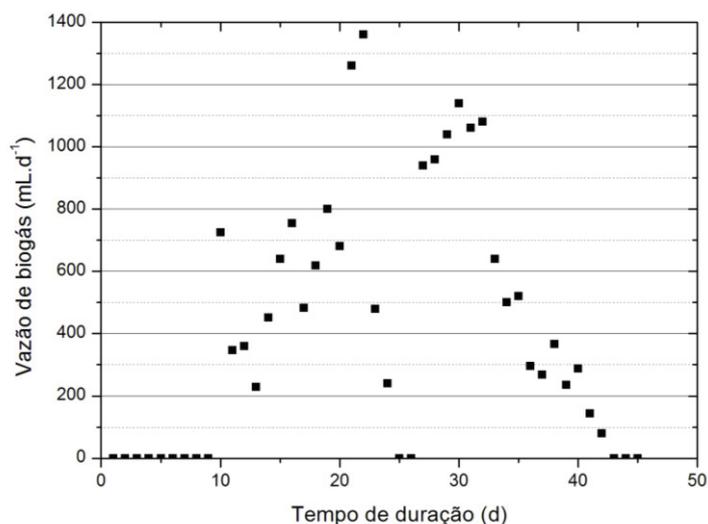
FONTE: O autor, (2017)

O pH permaneceu praticamente estável ao longo dos dias de ensaio devido a grande capacidade de tamponamento do resíduo suíno. Porém, foi possível visualizar uma pequena acidificação do meio logo após os primeiros dias de adaptação até o 25º dia devido aos processos de hidrólise da matéria orgânica. Do 25º dia em seguida, devido a redução na produção de AGV pela redução na oferta reacional de compostos biodegradáveis, o pH retorna a valores próximos de 7,0.

#### 4.3.3 Produção de biogás

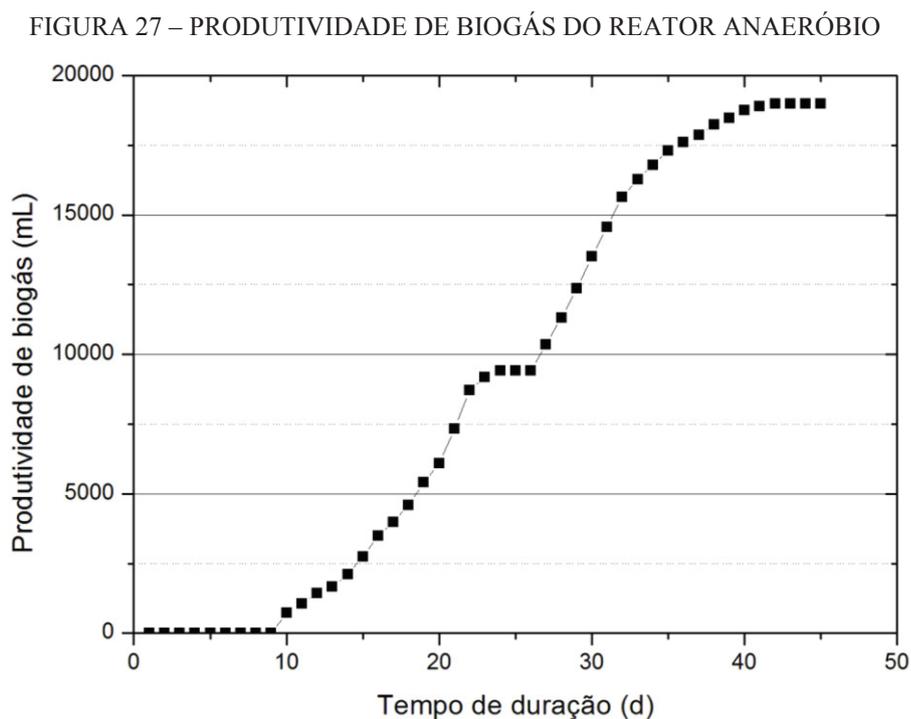
A FIGURA 26 mostra o resultado da vazão de biogás do reator anaeróbio durante os 45 dias de experimento. Devido à complexidade do sistema biológico de digestão anaeróbia, a vazão de biogás possui muitas flutuações durante todo o ensaio. Nos primeiros 9 dias de ensaio não houve produção de biogás, em razão da adaptação do inóculo à carga orgânica dos novos resíduos e a primeira etapa de biodigestão (hidrólise) ser inicialmente lenta devido à complexidade dos substratos utilizados. Os primeiros pulsos de gás foram registrados a partir do décimo dia, com um pico máximo de 1.360 mL de biogás no 22º dia de ensaio. Entre o 22º e 25º dia de ensaio houve uma queda abrupta na temperatura do sistema, afetando profundamente a produção de biogás. Com a retomada da temperatura ideal do processo de biodigestão, houve uma boa produção de biogás até o 32º dia, no qual iniciou o processo de estarvação nutricional e inibição, acarretando na interrupção da produção e biogás no 43º dia de ensaio.

FIGURA 26 – VAZÃO DE BIOGÁS DO REATOR ANAERÓBIO



FONTE: O autor, (2017).

A produção acumulada de biogás durante o ensaio pode ser visualizada na FIGURA 27. Este gráfico auxilia na verificação do quanto de biogás o substrato é capaz de produzir ao longo de um experimento. Além disso, neste gráfico é também possível verificar os dias de ensaio (22° ao 25°) que não ocorreram produção de biogás, devido as mudanças da temperatura reacional acarretaram na modificação da população microbiana responsável pela transformação da matéria orgânica.



FONTE: O autor, (2017).

A TABELA 14 relaciona a produção de biogás em termos de remoção de matéria orgânica e dimensão do sistema.

TABELA 14- RELAÇÕES ENTRE AS VAZÕES DE BIOGÁS

Parâmetro	Valor
Vazão média de biogás	575,2 mL.d <sup>-1</sup>
Produtividade máxima de biogás	18.982 mL
Vazão específica de biogás (em termos da DQO adicionada)	1,24 mL. mgDQO adicionada <sup>-1</sup>
Vazão específica de biogás (em termos de volume de reacional)	0,115 m <sup>3</sup> biogás.m <sup>-3</sup> reator.d <sup>-1</sup>

FONTE: O autor, (2017).

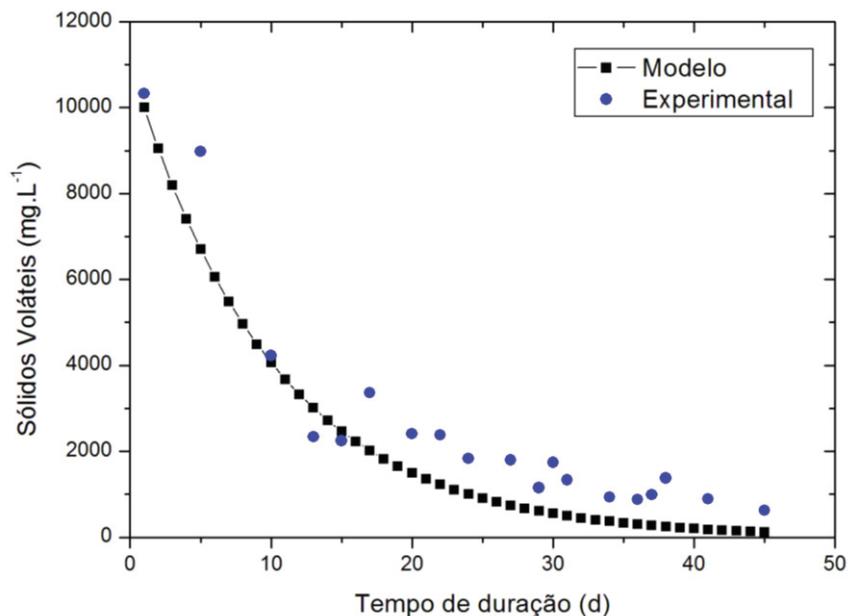
#### 4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Um dos objetivos deste estudo é a realizar a comparação dos resultados experimentais obtidos mediante a biodigestão em um reator anaeróbio laboratorial da mistura de resíduo suíno e microalgas, com os resultados obtidos mediante a simulação do modelo estudado sob condições similares à operação laboratorial.

##### 4.4.1 Degradação da matéria orgânica

Através da simulação realizada foi gerada a curva de degradação de substratos complexos (identificado no modelo como  $S_0$ ) presente na FIGURA 28.

FIGURA 28 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO MODELO COM OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA  $S_0$ .



FONTE: O autor, (2017).

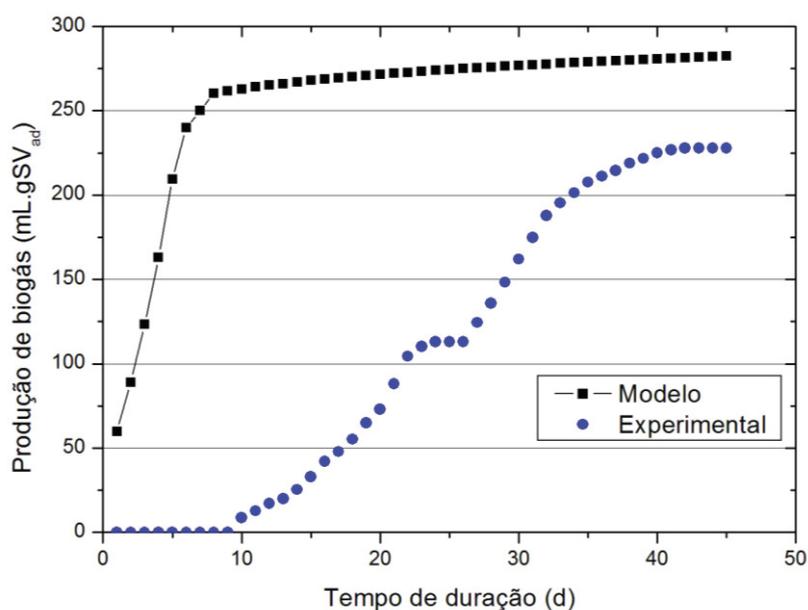
Os resultados mostram que a utilização da cinética de primeira ordem para a degradação deste resíduo se comporta bem mediante a comparação com os resultados experimentais. É possível visualizar uma boa representatividade na primeira metade do ensaio. Porém, devido as características desta cinética, após a segunda metade do ensaio, os valores divergem, pois, devido as outras particularidades das reações bioquímicas não consideradas neste modelo, como a ação inibitória que alguns compostos exercem nos microrganismos, há uma mudança na taxa de hidrólise dos compostos voláteis, enquanto que o modelo esta taxa não é influenciada

por este e outros fatores do processo de biodigestão. Conforme modelo proposto por VAVILIN; LOKSHINA; RYTOV, (2000), há a sugestão da utilização de uma cinética de duas etapas, devido a inibição temporária do processo de hidrólise causado pelo acúmulo de AGV resultante da etapa de acidogênese. Entretanto, conforme discutido por VEEKEN et al., (2000), em reatores onde há pouca variação de pH ao longo do processo (no caso deste estudo), o acúmulo de AGV não tem grande influência na cinética de hidrólise, ou seja, os efeitos inibitórios da presença de AGV são reduzidos e não aparecem mais visivelmente nos resultados experimentais.

#### 4.4.2 Produção e composição do biogás

Na FIGURA 29 encontram-se as curvas para a produção de biogás (em termos de Sólidos Voláteis Adicionados) para o modelo simulado e para os resultados experimentais.

FIGURA 29 – COMPARAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS ENTRE OS RESULTADOS DO MODELO E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS



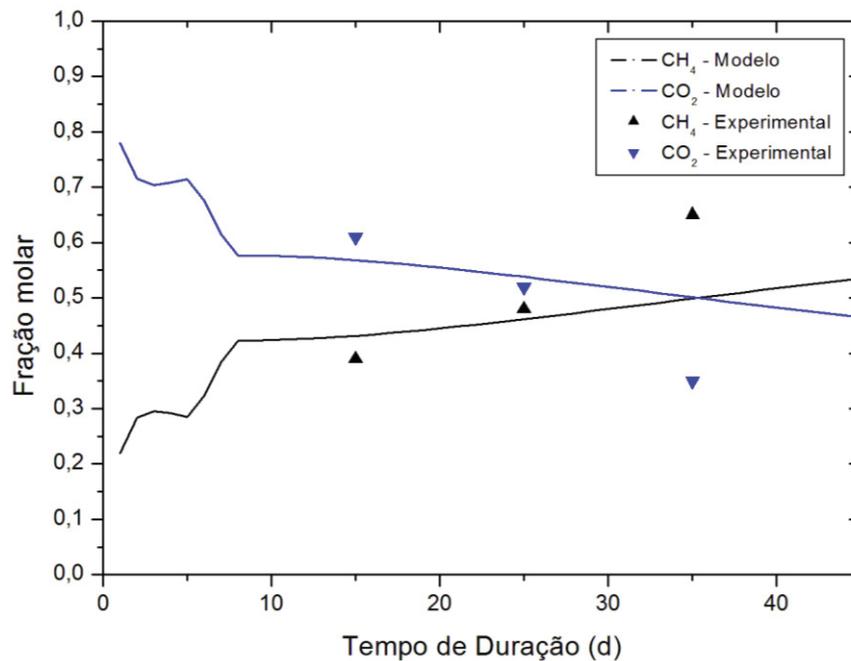
FONTE: O autor, (2017).

O resultado experimental da produção de biogás foi diferente da curva simulada com o modelo. Este desvio ocorreu principalmente nos primeiros dias de operação que não houve produção de biogás no teste experimental. O modelo considera que os gases produzidos pelo sistema de biodigestão são rapidamente transferidos da fase líquida para a fase gasosa, o que difere do encontrado experimentalmente, onde a produção de biogás, após os primeiros dias de

adaptação, é liberada do meio reacional à de uma forma muito constante. Esta diferença na produtividade de biogás também é visualizada em outros modelos, conforme publicado pelo IWA TASK GROUP FOR MATHEMATICAL MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES., (2002). Como o  $kla$  (Coeficiente de transferência de massa gás-líquido) é estimado experimentalmente e depende da temperatura, da forma do reator e do regime de operação, ele não considera outros fatores que podem retardar a transferência de gás, como, por exemplo a formação de espuma, conforme relatado por SOUZA, (2006). Esta espuma se trata de uma camada de gordura, muito comum em substratos agropecuários, que se acumula a superfície do reator, dificultado a transferência de massa do biogás para fase gasosa. Entretanto, apesar desta diferença entre as curvas, avaliando a produtividade de biogás após os 45 dias de ensaios, os valores de biogás produzido são próximos. A produtividade encontrada pelo modelo foi de  $282,5 \text{ mL.gSV}_{ad}^{-1}$  enquanto que experimentalmente obteve-se o valor de  $227,7 \text{ mL.gSV}_{ad}^{-1}$ . Com isso, em termos de estimativa da produção de biogás de um substrato, o modelo estudado apresentou um resultado bem coerente com o teste experimental.

Na FIGURA 30 observa-se os resultados experimentais e as curvas obtidas com o modelo para a composição dos gases presentes no biogás.

FIGURA 30 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO MODELO E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS GASES PRESENTES NO BIOGÁS



FONTE: O autor, (2017).

Através destes gráficos é possível visualizar que o modelo possui uma boa precisão para determinar a concentração de metano e dióxido de carbono na primeira metade do ensaio. Na segunda metade do ensaio, o modelo prevê um maior enriquecimento da concentração de metano, porém, ainda abaixo da concentração encontrada experimentalmente. DEUBLEIN; STEINHAUSER, (2010) indicam que a presença de lipídios nos substratos auxilia a produção de um biogás mais rico em metano, principalmente no final do tempo de residência do material no meio reacional. Porém, uma quantidade excessiva deste substrato também aumenta a acidificação do meio e a formação de espuma no topo da fase líquida.

## 5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho estão resumidas a seguir conforme os objetivos específicos pré-estabelecidos:

- i. O cuidado com a preservação das amostras durante a coleta de resíduos e sua respectiva caracterização físico-química é fundamental para o bom desenvolvimento dos processos de biodigestão. Esse cuidado é principalmente devido ao local de coleta, pois muitas vezes o resíduo agroindustrial fica exposto por longos dias, permitindo que as bactérias aeróbias e facultativas degradem parte da matéria orgânica disponível, reduzindo assim seu potencial de produção de biogás;
- ii. A forma de emprego das microalgas impacta profundamente o resultado da codigestão, pois o emprego direto do meio de cultura sem purificação causou efeitos negativos na produção de biogás, muito provavelmente devido à inibição de alguns compostos no meio de cultivo ou pela produção de oxigênio das microalgas no meio reacional, o que provoca a morte da população microbiana anaeróbia. Desta forma, para sucesso no procedimento experimental de codigestão, foi fundamental a separação total das microalgas do meio de cultivo (através de centrifugação e secagem) para que esses impactos negativos da presença das microalgas fossem eliminados;
- iii. O ensaio de BMP mostrou resultados muito interessantes para as concentrações estudadas. Assim como presente em alguns trabalhos na literatura, a presença de microalgas na codigestão de resíduos aumenta a produtividade de biogás quando comparado com a digestão de apenas o resíduo principal;
- iv. O sistema laboratorial mostrou-se bem robusto para promover a biodigestão do meio. Construir um reator que tenha uma agitação e permita manter o sistema livre de contato com o ar ambiente é essencial para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios que irão promover a biodigestão. Além disso, é importante ressaltar o medidor de biogás utilizado, pois diferente de outros métodos empregados na literatura para medição de pequenas vazões de gás (medição por altura em proveta e medição por deslocamento de massa de água), este permite uma automação dos resultados e medição contínua do biogás produzido;
- v. As condições operacionais do reator foram conduzidas conforme padrões presente em outros estudos e, segundo os resultados obtidos, provaram que são consistentes para o desenvolvimento da digestão anaeróbia.

- vi. O Matlab mostrou-se uma ferramenta muito útil para a implantação do modelo, pois possui rotinas próprias e otimizadas para a realização dos diversos cálculos necessários para este trabalho. Além disto, possui ferramentas de otimização que podem ser empregadas em trabalhos futuros objetivando a melhoria do processo de degradação anaeróbia e produção de biogás;
- vii. A modelagem matemática deste trabalho mostrou-se coerente com os resultados obtidos experimentalmente, porém, sem dúvida, ainda necessita ser mais estudada, pois devido à complexidade do sistema, alguns caminhos do processo foram diferentes do esperado. Mas de forma geral, no que é mais importante na digestão anaeróbia: a produção de biogás e a degradação da matéria orgânica, os resultados computacionais e experimentais mostraram-se muito coerentes. Assim, com toda certeza, o modelo estudado pode ser utilizado como uma importante ferramenta para avaliação da produtividade de biogás da codigestão de resíduos agropecuários com microalgas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A digestão anaeróbia, apesar de bem compreendida em seus fundamentos e estudada há anos por diversos pesquisadores pelo mundo, ainda possui muitos campos e alternativas que carecem de uma investigação mais aprofundada. Desta forma, segue abaixo algumas sugestões para a continuação deste trabalho:

- Buscar avaliar outros substratos de origem agropecuária (e.g. resíduo bovino, resíduo de cama de aviário e resíduo de abatedouro de animais) que sejam interessantes para poderem servir de codigestão para um possível aumento da produtividade de biogás;
- Avaliação de um pré-tratamento nas microalgas com o intuito de facilitar a biodigestão de sua biomassa e assim possibilitar maiores concentrações durante a codigestão, além de reduzir os custos com purificação;
- Realizar testes com biomassa algal resultantes de processos de produção de biodiesel ou compostos alimentares;
- Levantamentos de parâmetros do modelo específicos para a codigestão com algas e assim conseguir uma melhor representação matemática dos fenômenos ocorridos na digestão anaeróbia deste substrato;
- Estudo da aplicação deste modelo matemático para uma alimentação e retirada contínua do reator no intuito de atingir uma melhor eficiência operacional;
- Avaliar a operação do reator anaeróbio por um maior período de tempo com o intuito de estimar outros parâmetros operacionais, tais como: redução no tempo de retenção hidráulica, carga orgânica ideal de alimentação e recirculação de lodo anaeróbio.

## REFERÊNCIAS

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. Perspectives for Anaerobic Digestion. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 81, p. 1-30, 2003.

ALVARADO-MORALES, M. et al. Life cycle assessment of biofuel production from brown seaweed in Nordic conditions. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 92–99, 2013.

AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review. **Environmental Reviews**, v. 18, n. NA, p. 255–278, 2010.

AMNUAYCHEEWA, P. et al. Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 247–254, 2016.

AMON, T. et al. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. v. 98, p. 3204–3212, 2007.

ANDREWS, J. F.; GRAEF, S. P. Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process. In: Washington: ACS Publications, 1971. p. 126–162.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1945**: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. West Conshohocken, 2014.

BAILEY, J. E. Mathematical Modeling and Analysis in Biochemical Engineering: Past Accomplishments and Future Opportunities. **Biotechnology Progress**, v. 14, n. 1, p. 8–20, 6 fev. 1998.

BALMANT, W. et al. Optimal operating conditions for maximum biogas production in anaerobic bioreactors. **Applied Thermal Engineering**, v. 62, n. 1, p. 197–206, 2014.

BATSTONE, D. J. et al. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 1, p. 67–74, 2000.

BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002.

BODÍK, I.; HERDOVÁ, B.; DRTIL, M. The use of upflow anaerobic filter and AnSBR for wastewater treatment at ambient temperature. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1084–1088, 2002.

BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure. **Water research**, v. 43, n. 1, p. 166–72, 2009.

BOUALLAGUI, H. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 1, p. 85–89, 2003.

CAVINATO, C. et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. **Bioresource technology**, v. 101, n. 2, p. 545–50, 2010.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–64, 2008.

CHERNICHARO, C. A. D. L. **Reatores Anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

CLAASSEN, P. A. M. et al. Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 52, n. 6, p. 741–755, 1999.

COURAS, C. S. et al. Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. **Energy**, v. 73, p. 866–874, 2014.

DEEPANRAJ, B.; SIVASUBRAMANIAN, V.; JAYARAJ, S. Effect of substrate pretreatment on biogas production through anaerobic digestion of food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26522–26528, 2017.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 2, p. 173–190, 2008.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2583–2595, 2005.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

DING, L. et al. Co-generation of biohydrogen and biomethane through two-stage batch co-fermentation of macro- and micro-algal biomass. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 224–231, 2016.

GALÍ, A. et al. Modified version of ADM1 model for agro-waste application. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2783–2790, 2009.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; LEÓN-COFRECES, C.; GARCÍA-ENCINA, P. A. Different pretreatments for increasing the anaerobic biodegradability in swine manure. **Bioresource technology**, v. 99, n. 18, p. 8710–4, 2008.

GRIFFIN, M. E. et al. Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. **Biotechnology and bioengineering**, v. 57, n. 3, p. 342–55, 1998.

GUNASEELAN, N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 1–2, p. 83–114, 1997.

GUNASEELAN, V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 389–399, abr. 2004.

HANSEN, K. H.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition By Ammonia. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 5–12, jan. 1998.

HERRMANN, C. et al. Optimised biogas production from microalgae through co-digestion with carbon-rich co-substrates. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 328–337, ago. 2016.

IWA TASK GROUP FOR MATHEMATICAL MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES. **Anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)**. Londres : IWA Publishing, 2002.

KAPARAJU, P. et al. Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies. **Bioresource technology**, v. 99, p. 4919–4928, 2008.

KAPARAJU, P.; ELLEGAARD, L.; ANGELIDAKI, I. Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: lab-scale and pilot-scale studies. **Bioresource technology**, v. 100, n. 2, p. 701–9, jan. 2009.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D. J.; ANGELIDAKI, I. Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 1, p. 331–338, 2005.

KHANAL, S. K. **Anaerobic biotechnology for bioenergy production : principles and applications**. Ames, Iowa: Wiley-Blackwell, 2008.

KLASSEN, V. et al. Efficiency and biotechnological aspects of biogas production from microalgal substrates. **Journal of Biotechnology**, v. 234, p. 7–26, 2016.

KUMAR, K. et al. Recent developments on biofuels production from microalgae and macroalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 235–249, 2016.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource technology**, v. 100, n. 22, p. 5485–9, nov. 2009.

LANTZ, M. et al. The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden—Incentives, barriers and potentials. **Energy Policy**, v. 35, n. 3, p. 1830–1843, mar. 2007.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; PRASAD, S. Bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 119–123, 2001.

MALINA, J. F. J.; POHLAND, F. G. **Design of Anaerobic Processes for Treatment of Industrial and Municipal Waste, Volume VII**. Boca Raton: CRC Press, 1992.

MØLLER, H.; SOMMER, S. G.; AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 485–495, 2004.

MOREDA, I. L. Determining anaerobic degradation kinetics from batch tests. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 10, p. 2468–2474, 2016.

MUSSGNUG, J. H. et al. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. **Journal of Biotechnology**, v. 150, n. 1, p. 51–56, 2010.

NIST STANDARD REFERENCE DATABASE 121. **CODATA Internationally recommended 2014 values of the Fundamental Physical Constants**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>>. Acesso em: 23 out. 2016.

NTAIKOU, I.; ANTONOPOULOU, G.; LYBERATOS, G. Biohydrogen Production from Biomass and Wastes via Dark Fermentation: A Review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 21–39, 2010.

OWEN, W. F. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, n. 6, p. 485–492, 1979.

PASSOS, F. et al. Biogas production from microalgae grown in wastewater: Effect of microwave pretreatment. **Applied Energy**, v. 108, p. 168–175, 2013.

POESCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. Prospects for expanded utilization of biogas in Germany. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1782–1797, 2010.

PRAJAPATI, S. K.; MALIK, A.; VIJAY, V. K. Comparative evaluation of biomass production and bioenergy generation potential of *Chlorella* spp. through anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 114, p. 790–797, 2014.

RAPOSO, F. et al. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1444–1450, 2006.

RAPOSO, F. et al. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2011.

RAPOSO, F. et al. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 861–877, 2012.

SATYANARAYANA, K. G.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **International Journal of Energy Research**, v. 35, n. 4, p. 291–311, 2011.

SHRESTHA, S. et al. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 1245–1257, 2017.

SINGH, S. P.; PRERNA, P. Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1569–1575, ago. 2009.

SOUZA, C. **Estudo quantitativo e qualitativo de espuma acumulada em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. Belo horizonte, 130p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2006.

STRIK, D.; DOMNANOVICH, A.; HOLUBAR, P. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1235–1238, 2006.

UNITED NATIONS. **United Nations Framework Convention on Climate Change**. Disponível em: <<http://unfccc.int/secretariat/items/1629.php>>. Acesso em: 27 set. 2016a.

UNITED NATIONS. **Wastewater Management - A UN-Water Analytical Brief**. Disponível em: <<http://www.unwater.org/publications/wastewater-management-un-water-analytical-brief/>>. Acesso em: 27 set. 2016b.

VAVILIN, V. A et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. **Waste management**, v. 28, n. 6, p. 939–51, 2008.

VAVILIN, V. A.; RYTOV, S. V. Inhibition by nitrite ion in the process of methane anaerobic oxidation by microorganisms and fractionation dynamics of stable carbon and hydrogen isotopes. **Water Resources**, v. 43, n. 4, p. 663–667, 27 2016.

VAVILIN, V. A.; LOKSHINA, L. Y.; RYTOV, S. V. the < Methane > Simulation Model As the First Generic User-Friend Model of Anaerobic Digestion. **Simulation**, v. 41, n. 6, p. 22–26, 2000.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630: Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests**. Düsseldorf, 2006.

VEEKEN, A. et al. Effect of pH and VFA on Hydrolysis of Organic Solid Waste. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, n. 12, p. 1076–1081, 2000.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions Vol. 1 & 2**. Londres: International Water Association, 2005.

WALKER, M. et al. Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes. **Bioresource technology**, v. 100, n. 24, p. 6339–46, 2009.

WARD, A. J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource technology**, v. 99, n. 17, p. 7928–40, 2008.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–60, 2010.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. **Renewable Energy**, v. 98, p. 108–119, 2016.

ZOU, S. et al. Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion by ultrasonic pretreatment. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 226–235, 2016.

## APÊNDICE 1 – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO NO MATLAB

```

% Modelagem Matemática do Processo de Biodigestão
% Função de Resolução das Equações do Modelo
%
%REF:
%BALMANT, W. et al. Optimal operating conditions for maximum biogas
%production in anaerobic bioreactors. Applied Thermal Engineering,
%v. 62, n. 1, p. 197-206, 2014.
%
% Definição das funções presentes no modelo:
% y(1) = S0
% y(2) = S1
% y(3) = X1
% y(4) = S2
% y(5) = X2
% y(6) = S3
% y(7) = X3
% y(8) = X5
% y(9) = G3
% y(10) = S6
% y(11) = S4
% y(12) = X4
% y(13) = G4
% y(14) = S5
% y(15) = S7
% y(16) = G7
%
% Singular Mass Matrix:
M = eye(17);
%
% Condições iniciais do problema:
%
y0 = [10;           %Concentração inicial de S0
      100;          %Concentração inicial de S1
      0.9;          %Concentração inicial de X1
      0;            %Concentração inicial de S2
      0.5;          %Concentração inicial de X2
      0;            %Concentração inicial de S3
      1;            %Concentração inicial de X3
      0.19;         %Concentração inicial de X5
      0.05;         %Concentração inicial de G3
      0.0031;       %Concentração inicial de S6
      1.1968;       %Concentração inicial de S4
      0.9;          %Concentração inicial de X4
      0.8;          %Concentração inicial de G4
      0;            %Concentração inicial de S5
      0;            %Concentração inicial de S7
      0.15;         %Concentração inicial de G7
      0];           %Concentração inicial de F

tspan = linspace (0,60,61);

options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-1,'AbsTol',1e-4, ...
                'Vectorized','on');

[t,y] = ode15s(@f,tspan,y0,options)

dlmwrite('resultado.csv',y,'delimiter',';')

```

%

```

function out = f(t,y)
run('entrada')
r1 = kh*y(1,:);
u1 = umax1*y(2,:)/(ks1 + y(2,:));
u2 = umax2*y(4,:)/(ks2 + y(4,:));
u3 = umax3*y(6,:)/(ks3 + y(6,:));
u4 = umax4*y(14,:)/(ks4 + y(14,:));
u5 = umax5*y(10,:)/(ks6 + y(10,:));
r2 = u1*y(3,:);
r3 = ys2x1*u1*y(3,:);
r4 = ys3x1*u1*y(3,:);
r5 = ys4x1*u1*y(3,:);
r6 = ys5x1*u1*y(3,:);
r7 = ys6x1*u1*y(3,:);
r8 = u2*y(5,:);
r9 = ys3x2*u2*y(5,:);
r10 = u3*y(7,:);
r11 = u4*y(12,:);
r12 = ys4x4*u4*y(12,:);
r13 = ys5x5*u5*y(8,:);
r14 = u5*y(8,:);
r15 = ys3x5*u5*y(8,:);
r16 = ys4x2*u2*y(5,:);
r17 = ys5x2*u2*y(5,:);
r18 = ys7x3*u3*y(7,:);
r19 = ys7x4*u4*y(12,:);
r20 = kla3*(y(6,:) - (h3*y(9,:)));
r21 = kla4*(y(11,:) - (h4*y(13,:)));
r22 = kla7*(y(15,:) - (h7*y(16,:)));
Flg = (r20/mh2) + (r21/mco2) + (r22/mch4);
FLG = Flg(:,1);
out = [ (Q/V)*(s0e - y(1,:)) - r1
        (Q/V)*(s1e - y(2,:)) + (ys1s0*r1) - (ys1x1*r2) - (ys1s2*r3) -
        (ys1s3*r4) - (ys1s4*r5) - (ys1s5*r6) - (ys1s6*r7)
        (Q/V)*(x1e - y(3,:)) + r2
        (Q/V)*(s2e - y(4,:)) + r3 - (ys2x2*r8) - (ys2s3*r9) - (ys2s4*r16) -
        (ys2s5*r17)
        (Q/V)*(x2e - y(5,:)) + r8
        (Q/V)*(s3e - y(6,:)) + r4 + r9 + r15 - (ys3x3*r10) - (ys3s7*r18) -
r20
        (Q/V)*(x3e - y(7,:)) + r10
        (Q/V)*(x5e - y(8,:)) + r14
        (R*T/Vg)*(r20*(V/mh2)-((FLG*V/pt)*y(9,:)))
        (Q/V)*(s6e - y(10,:)) + r7 - (ys6s5*r13) - (ys6x5*r14) -
        (ys6s3*r15)
        (Q/V)*(s4e - y(11,:)) + r5 + r12 + r16 - (ys4x3*r10) - (ys4s7*r18)
-r21
        (Q/V)*(x5e - y(12,:)) + r11
        (R*T/Vg)*(r21*(V/mco2)-((FLG*V/pt)*y(13,:)))
        (Q/V)*(s5e - y(14,:)) + r6 + r13 + r17 - (ys5x4*r11) - (ys5s4*r12)
-r        (ys5s7*r19)
        (Q/V)*(s7e - y(15,:)) + r18 + r19 - r22
        (R*T/Vg)*(r22*(V/mch4)-((FLG*V/pt)*y(16,:)))
        (kla3*(y(6,:) - (h3*y(9,:)))/2 + (kla4*(y(11,:) -
        (h4*y(13,:))))/44 + (kla7*(y(15,:) - (h7*y(16,:))))/16 ];

```

## APÊNDICE 2 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA MODELAGEM MATEMÁTICA

continua

Parâmetros	Símbolo	Valor	Unidade	Ref.
Constante universal dos gases	R	0,082	atm.L. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	4
Fluxo volumétrico (t=0)	Q	0	L.d <sup>-1</sup>	1
Volume da fase líquida	V	5	L	1
Volume da fase gasosa	V <sub>g</sub>	2	L	1
Temperatura do sistema	T	308	K	1
Pressão parcial de H <sub>2</sub> na fase gasosa (t=0)	G <sub>3</sub>	0,05	atm	1
Pressão parcial de CO <sub>2</sub> na fase gasosa (t=0)	G <sub>4</sub>	0,8	atm	1
Pressão parcial de metano na fase gasosa (t=0)	G <sub>7</sub>	0,15	atm	1
Pressão total da fase gasosa	P <sub>T</sub>	1	atm	1
Concentração de substrato polimérico (t=0)	S <sub>0</sub>	23	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de monômero fermentescível (t=0)	S <sub>1</sub>	30	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de ácido propiônico	S <sub>2</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de H <sub>2</sub> na fase líquida	S <sub>3</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de CO <sub>2</sub> na fase líquida	S <sub>4</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de ácido acético	S <sub>5</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de ácido butírico	S <sub>6</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de metano fase líquida	S <sub>7</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de substrato polimérico	S <sub>0e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de monômero fermentescível	S <sub>1e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de ácido propiônico	S <sub>2e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de H <sub>2</sub>	S <sub>3e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de CO <sub>2</sub>	S <sub>4e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de ácido acético	S <sub>5e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de ácido butírico	S <sub>6e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de metano	S <sub>7e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Constante de hidrólise para hidrólise de primeira ordem	K <sub>h</sub>	0,014	d <sup>-1</sup>	3
Taxa máxima de crescimento específico de bactérias acidogênicas	μ <sub>max1</sub>	0,2	dia <sup>-1</sup>	2
Taxa máxima de crescimento específico de bactérias sintróficas do tipo A	μ <sub>max2</sub>	0,00185	dia <sup>-1</sup>	2

continuação

Parâmetros	Símbolo	Valor	Unidade	Ref.
Taxa máxima de crescimento específico de bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas	$\mu_{\max 3}$	2,0	dia <sup>-1</sup>	2
Taxa máxima de crescimento específico de bactérias acetoclásticas-metanogênicas	$\mu_{\max 4}$	0,0225	dia <sup>-1</sup>	2
Taxa máxima de crescimento específico de bactérias sintróficas do tipo B	$\mu_{\max 5}$	0,01	dia <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias acidogênicas	$K_{S1}$	0,67	g.L <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias sintróficas do tipo A	$K_{S2}$	0,97	g.L <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas com relação a H <sub>2</sub>	$K_{S3}$	0,00005	g.L <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas com relação a CO <sub>2</sub>	$K_{S4}$	0,0019	g.L <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias acetoclásticas-metanogênicas	$K_{S5}$	0,019	g.L <sup>-1</sup>	2
Constante de saturação para bactérias sintróficas do tipo B	$K_{S6}$	0,59	g.L <sup>-1</sup>	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>0</sub>	$Y_{S1/S0}$	1,11	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>2</sub>	$Y_{S1/S2}$	12,2	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>3</sub>	$Y_{S1/S3}$	40,0	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>4</sub>	$Y_{S1/S4}$	2,56	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>5</sub>	$Y_{S1/S5}$	3,53	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por S <sub>6</sub>	$Y_{S1/S6}$	5,45	-	2
Rendimento de S <sub>1</sub> por X <sub>1</sub>	$Y_{S1/X1}$	10	-	2
Rendimento de S <sub>2</sub> por S <sub>3</sub>	$Y_{S2/S3}$	12,3	-	2
Rendimento de S <sub>2</sub> por S <sub>4</sub>	$Y_{S2/S4}$	1,68	-	2
Rendimento de S <sub>2</sub> por S <sub>5</sub>	$Y_{S2/S5}$	1,23	-	2
Rendimento de S <sub>2</sub> por X <sub>1</sub>	$Y_{S2/X1}$	0,822	-	2
Rendimento de S <sub>2</sub> por X <sub>2</sub>	$Y_{S2/X2}$	10	-	2
Rendimento de S <sub>3</sub> por S <sub>7</sub>	$Y_{S3/S7}$	0,5	-	2
Rendimento de S <sub>3</sub> por X <sub>1</sub>	$Y_{S3/X1}$	0,25	-	2
Rendimento de S <sub>3</sub> por X <sub>2</sub>	$Y_{S3/X2}$	0,811	-	2
Rendimento de S <sub>3</sub> por X <sub>3</sub>	$Y_{S3/X3}$	1,54	-	2
Rendimento de S <sub>3</sub> por X <sub>5</sub>	$Y_{S3/X5}$	0,455	-	2

continuação

Parâmetros	Símbolo	Valor	Unidade	Ref.
Rendimento de S <sub>4</sub> por S <sub>7</sub>	Y <sub>S<sub>4</sub>/S<sub>7</sub></sub>	2,75	-	2
Rendimento de S <sub>4</sub> por X <sub>1</sub>	Y <sub>S<sub>4</sub>/X<sub>1</sub></sub>	3,91	-	2
Rendimento de S <sub>4</sub> por X <sub>2</sub>	Y <sub>S<sub>4</sub>/X<sub>2</sub></sub>	5,95	-	2
Rendimento de S <sub>4</sub> por X <sub>3</sub>	Y <sub>S<sub>4</sub>/X<sub>3</sub></sub>	8,46	-	2
Rendimento de S <sub>4</sub> por X <sub>4</sub>	Y <sub>S<sub>4</sub>/X<sub>5</sub></sub>	7,33	-	2
Rendimento de S <sub>5</sub> por S <sub>4</sub>	Y <sub>S<sub>5</sub>/S<sub>4</sub></sub>	1,36	-	2
Rendimento de S <sub>5</sub> por S <sub>7</sub>	Y <sub>S<sub>5</sub>/S<sub>7</sub></sub>	3,75	-	2
Rendimento de S <sub>5</sub> por X <sub>1</sub>	Y <sub>S<sub>5</sub>/X<sub>1</sub></sub>	2,83	-	2
Rendimento de S <sub>5</sub> por X <sub>2</sub>	Y <sub>S<sub>5</sub>/X<sub>2</sub></sub>	8,11	-	2
Rendimento de S <sub>5</sub> por X <sub>4</sub>	Y <sub>S<sub>5</sub>/X<sub>4</sub></sub>	10,0	-	2
Rendimento de S <sub>6</sub> por X <sub>5</sub>	Y <sub>S<sub>6</sub>/X<sub>5</sub></sub>	13,6	-	2
Rendimento de S <sub>6</sub> por S <sub>3</sub>	Y <sub>S<sub>6</sub>/S<sub>3</sub></sub>	22	-	2
Rendimento de S <sub>6</sub> por S <sub>5</sub>	Y <sub>S<sub>6</sub>/S<sub>5</sub></sub>	0,733	-	2
Rendimento de S <sub>6</sub> por X <sub>1</sub>	Y <sub>S<sub>6</sub>/X<sub>1</sub></sub>	1,83	-	2
Rendimento de S <sub>7</sub> por X <sub>5</sub>	Y <sub>S<sub>7</sub>/X<sub>5</sub></sub>	10,0	-	2
Rendimento de S <sub>7</sub> por X <sub>3</sub>	Y <sub>S<sub>7</sub>/X<sub>3</sub></sub>	3,08	-	2
Rendimento de S <sub>7</sub> por X <sub>4</sub>	Y <sub>S<sub>7</sub>/X<sub>4</sub></sub>	2,67	-	2
Concentração de bactérias acidogênicas (t=0)	X <sub>1</sub>	0,5	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de bactérias sintróficas do tipo A (t=0)	X <sub>2</sub>	0,5	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas (t=0)	X <sub>3</sub>	0,5	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de bactérias acetoclásticas-metanogênicas (t=0)	X <sub>4</sub>	0,5	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de bactérias sintróficas do tipo B (t=0)	X <sub>5</sub>	0,5	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de bactérias acidogênicas	X <sub>1e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de bactérias sintróficas do tipo A	X <sub>2e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de bactérias hidrogenotróficas-metanogênicas	X <sub>3e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de bactérias acetoclásticas-metanogênicas	X <sub>4e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de entrada de bactérias sintróficas do tipo B	X <sub>5e</sub>	0	g.L <sup>-1</sup>	1

conclusão

<b>Parâmetros</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Ref.</b>
Coeficiente de transferência de massa gás-líquido para H <sub>2</sub>	kl <sub>a3</sub>	100	d <sup>-1</sup>	2
Coeficiente de transferência de massa gás-líquido para CO <sub>2</sub>	kl <sub>a4</sub>	100	d <sup>-1</sup>	2
Coeficiente de transferência de massa gás-líquido para metano	kl <sub>a5</sub>	100	d <sup>-1</sup>	2
Constante de inibição	K <sub>1</sub>	0,2	g.L <sup>-1</sup>	2
Concentração de saturação de H <sub>2</sub> na fase líquida	S <sub>3</sub> <sup>*</sup>	-	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de saturação de CO <sub>2</sub> na fase líquida	S <sub>4</sub> <sup>*</sup>	-	g.L <sup>-1</sup>	1
Concentração de saturação de metano na fase líquida	S <sub>5</sub> <sup>*</sup>	-	g.L <sup>-1</sup>	1
Constante de Henry para H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	0,00078	g.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	2
Constante de Henry para CO <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	0,034	g.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	2
Constante de Henry para metano	H <sub>7</sub>	0,0014	g.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	2
Massa molar do H <sub>2</sub>	M <sub>H2</sub>	2	g.mol <sup>-1</sup>	4
Massa molar do CO <sub>2</sub>	M <sub>CO2</sub>	44	g.mol <sup>-1</sup>	4
Massa molar do CH <sub>4</sub>	M <sub>CH4</sub>	16	g.mol <sup>-1</sup>	4

FONTES:

- 1) O Autor, (2016);
- 2) BALMANT et al., (2014);
- 3) MOREDA, (2016);
- 4) NIST STANDARD REFERENCE DATABASE 121, (2014).