

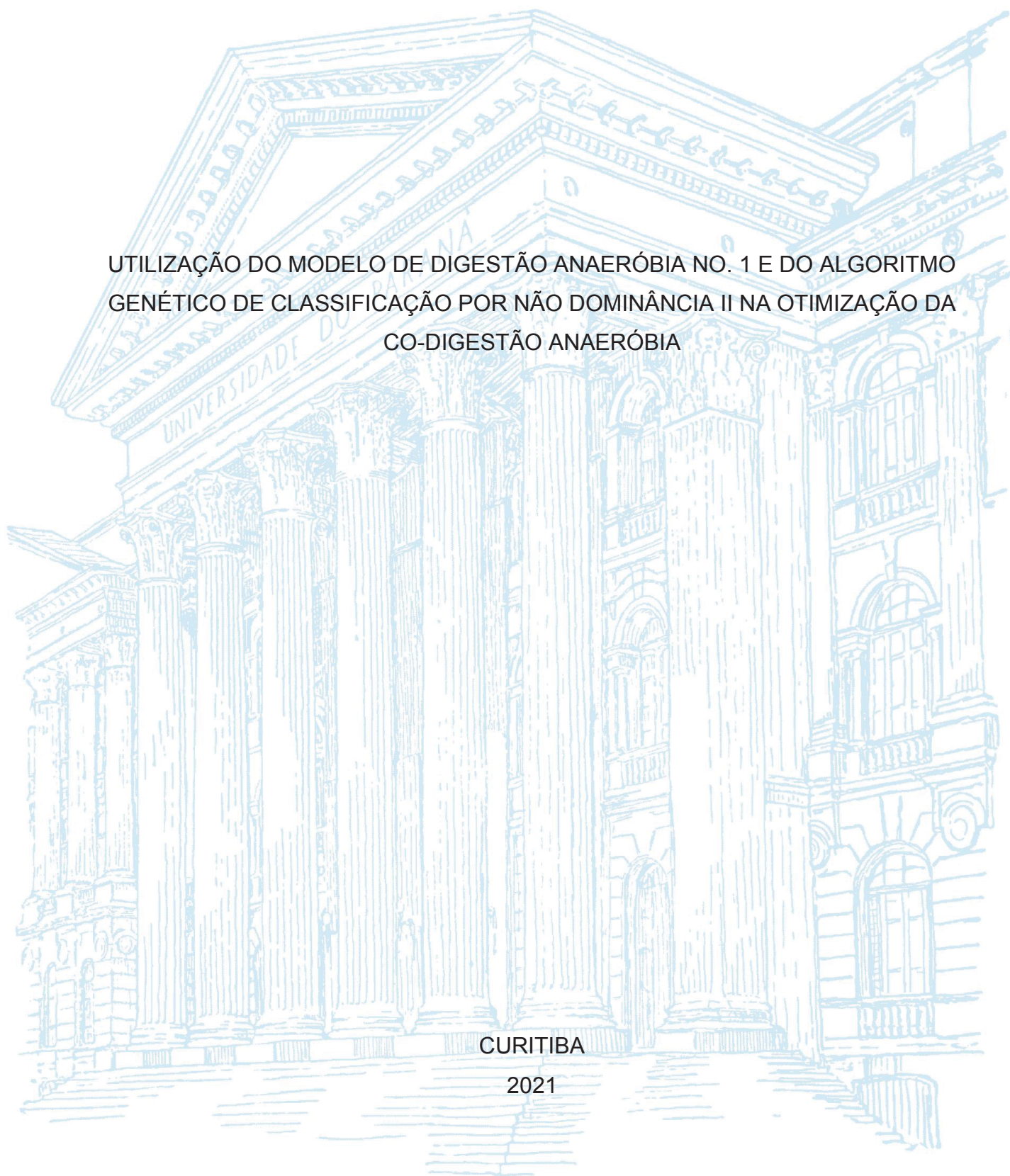
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MONIQUE SCHNEIDER SIMÃO

UTILIZAÇÃO DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NO. 1 E DO ALGORITMO
GENÉTICO DE CLASSIFICAÇÃO POR NÃO DOMINÂNCIA II NA OTIMIZAÇÃO DA
CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

CURITIBA

2021



MONIQUE SCHNEIDER SIMÃO

UTILIZAÇÃO DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NO. 1 E DO ALGORITMO
GENÉTICO DE CLASSIFICAÇÃO POR NÃO DOMINÂNCIA II NA OTIMIZAÇÃO DA
CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Setor de Engenharia de Produção, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Pécora Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Valentim Loch.

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S588u

Simão, Monique Schneider

Utilização do modelo de digestão anaeróbia nº 1 e do algoritmo genético de classificação por Não Dominância II na otimização da co-digestão anaeróbia [recurso eletrônico] / Monique Schneider Simão. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, 2021.

Orientador: José Eduardo Pécora Júnior – Coorientador: Gustavo Valentim Loch

1. Digestão anaeróbia. 2. Biogás. 3. Lodo. 4. Algoritmos genéticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Pécora Júnior, José Eduardo. III. Loch, Gustavo Valentim. IV. Título.

CDD: 628.445

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE PRODUÇÃO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MONIQUE SCHNEIDER SIMÃO** intitulada: **UTILIZAÇÃO DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA No. 1 E DO ALGORITMO GENÉTICO DE CLASSIFICAÇÃO POR NÃO DOMINÂNCIA II NA OTIMIZAÇÃO DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA**, sob orientação do Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO PÉCORA JUNIOR, que após terem inquirido a aluna e realizada 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, 28 de Abril de 2021.

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 17:25:57.0

JOSÉ EDUARDO PÉCORA JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/04/2021 10:03:29.0

MARCELL MARIANO CORRÊA MACENO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 20:16:44.0

EMILIO GRACILIANO FERREIRA MERCURI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

RESUMO

Dentre as técnicas empregadas no tratamento de efluentes está a digestão anaeróbica, que vem ganhando grande notoriedade devido ao potencial econômico de seus subprodutos: o lodo estabilizado e, principalmente, o biogás. A digestão anaeróbica pode ser melhorada utilizando uma mistura de dois ou mais substratos como alimentação, processo chamado de co-digestão. No entanto, alcançar a mistura correta dos resíduos que irão alimentar um co-digestor e ocasionar uma operação estável não é trivial e ainda não existe um método estabelecido para se estimar as razões adequadas na co-digestão de forma a melhorar a performance do tratamento anaeróbio. Além disso, grande parte dos trabalhos voltados à otimização das razões de mistura vêm se focando somente na produção de metano deixando de lado os aspectos relacionados à estabilidade do processo. O objetivo deste trabalho foi analisar a aplicação do método Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância II (NSGA-II), associado à simulação computacional utilizando o Modelo de Digestão Anaeróbica No. 1 (ADM1), na resolução do problema de encontrar a proporção ideal de cada componente em uma mistura que irá alimentar um co-digestor, fazendo com que a produção de metano e a estabilidade do processo sejam otimizadas. Para a verificação do método desenvolvido foi analisada uma mistura formada por lama originada da criação de suínos, esterco bovino e lodo provindo do tratamento secundário de efluentes. O componente lama apresentou os melhores resultados para ambas as variáveis resposta analisadas, sendo que sua mistura com outros componentes produziu uma melhor estabilidade em detrimento da produção de metano. Pode-se concluir que a metodologia proposta foi eficaz para encontrar as razões de mistura que aumentam a produção de metano e a estabilidade do processo.

Palavras-chave: Co-digestão. NSGA-II. ADM1.

ABSTRACT

Among the techniques used in the treatment of effluents is anaerobic digestion, which has gained great notoriety due to the economic potential of its by-products: stabilized sludge and, mainly, biogas. Anaerobic digestion can be improved by using a mixture of two or more substrates, a process called co-digestion. However, achieving the correct mix of residues that will feed a co-digester and cause a stable operation is not trivial and there is still no established method to estimate the adequate ratios for co-digestion in order to improve the performance of the anaerobic treatment. In addition, most of the work aimed at optimizing the mixing ratios has focused only on the production of methane, leaving aside aspects related to the process stability. The objective of this work was to analyze the application of the Nondominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) method, associated with computer simulation Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), in solving the problem of finding the ideal proportion of each component in a mixture that will feed a co-digester, improving the production of methane and process stability. In order to verify the developed method, a mixture formed by mud originated from the creation of swine, cattle manure and sludge from secondary wastewater treatment was analyzed. The mud component showed the best results for both response variables analyzed, and its mixture with other components produced better stability to the detriment of methane production. It can be concluded that the proposed methodology was effective in finding mixing ratios that increase methane production and process stability.

Key-words: Co-digestion. NSGA-II. ADM1.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS DE TRATAMENTO SECUNDÁRIO	18
FIGURA 2 - CADEIA DE VALOR DA DIGESTÃO ANAEROBIA	19
FIGURA 3 – PRODUÇÃO ENERGÉTICA A PARTIR DE BIOGÁS EM 2014.....	21
FIGURA 4 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DA DIGESTÃO ANAEROBIA NO ADM1	35
FIGURA 5 - REATOR CSTR MODELADO NO ADM1	37
FIGURA 6 - PONTOS DO PLANEJAMENTO REDE SIMPLEX.....	52
FIGURA 7 - PONTOS DO PLANEJAMENTO CENTROIDE SIMPLEX.....	53
FIGURA 8 - DESIGN COMPÓSITO CENTRAL COM TRÊS FATORES.....	54
FIGURA 9 - EXEMPLO DE FRONTEIRA DE PARETO	56
FIGURA 10 - ETAPAS DA METODOLOGIA	62
FIGURA 11 - DIAGRAMA DA SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO.....	63
FIGURA 12 - CÁLCULO DO ÍNDICE DE ESTABILIDADE.....	65
FIGURA 13 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE LAMA NA MISTURA COM ESTERCO.....	79
FIGURA 14 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE LAMA NA MISTURA COM LODO	80
FIGURA 15 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ESTERCO NA MISTURA COM LODO	81
FIGURA 16 - EXEMPLO DE LEITURA DOS PONTOS EM UM DIAGRAMA TERNÁRIO.....	82
FIGURA 17 - DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A PRODUÇÃO DE METANO DAS MISTURAS CONTENDO TRÊS COMPONENTES.....	82
FIGURA 18 - DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A ESTABILIDADE DAS MISTURAS CONTENDO TRÊS COMPONENTES	83
FIGURA 19 – SOLUÇÕES OBTIDAS PARA CADA MISTURA.....	86

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - PRINCIPAIS PARÂMETROS RELATIVOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES	16
QUADRO 2 - TECNOLOGIAS PARA UTILIZAÇÃO DO BIOGÁS	20
QUADRO 3 - ARTIGOS SELECIONADOS NA REVISÃO DE LITERATURA	47
QUADRO 4 - DETALHAMENTO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONCENTRAÇÕES DOS MACRO E MICRONUTRIENTES	27
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DOS PRINCIPAIS SAIS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA E SEUS EFEITOS.....	31
TABELA 3 - EFEITOS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA NA CO-DIGESTÃO.....	32
TABELA 4 – COMPONENTES DO MODELO ADM1	38
TABELA 5 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS DO ADM1	38
TABELA 6 - EXPRESSÕES CINÉTICAS PARA AS REAÇÕES BIOLÓGICAS DO ADM1	39
TABELA 7 - PROCESSOS DE INIBIÇÃO NO ADM1	40
TABELA 8 - VALORES ADOTADOS PARA OS INDICADORES DE ESTABILIDADE	64
TABELA 9 - VALORES DOS PARÂMETROS ADOTADOS.....	68
TABELA 10 - PARÂMETROS BIOQUÍMICOS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO	69
TABELA 11 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO ..	70
TABELA 12 - PARÂMETROS DIMENSIONAIS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO	71
TABELA 13 - CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO	72
TABELA 14- CONSTANTES DE HIDRÓLISE DOS SUBSTRATOS.....	73
TABELA 15 - CONDIÇÕES INICIAIS DA SIMULAÇÃO	74
TABELA 16 - ENTRADA DA SIMULAÇÃO OBTIDA DA LITERATURA.....	76
Tabela 17 - RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO.....	77
TABELA 18 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO PARA OS COMPONENTES ISOLADOS.....	78
TABELA 19 - MISTURAS COM OS MELHORES INDICADORES.....	84
TABELA 20 - RESULTADO DO NSGA-II PARA A MISTURA.....	85

LISTA DE SIGLAS

ADM1	Modelo de Digestão Anaeróbia No. 1
AGCC	Ácidos Graxos de Cadeia Curta
BMP	Potencial de Metano e Biogás
BMC	Bilhões de Metros Cúbicos
CSTR	Reator de Tanque Continuamente Agitado
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química da Oxigênio
NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
NSGA-II	Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância II

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.2 Objetivos específicos.....	13
1.2 JUSTIFICATIVA	14
1.3 DELIMITAÇÃO DO TRABALHO	15
2 TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES	16
2.1 BIOGÁS.....	19
2.2 LODO	22
2.3 BIOREAÇÕES.....	23
2.3.1 Desintegração	23
2.3.2 Hidrólise	23
2.3.3 Acidogênese.....	23
2.3.4 Acetogênese	24
2.3.5 Metanogênese.....	24
2.3.6 Equações	24
2.4 FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA E A ESTABILIDADE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	27
2.4.1 Nutrientes	27
2.4.1.1 Nitrogênio e Razão carbono/nitrogênio	27
2.4.2 Temperatura.....	28
2.4.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis	29
2.4.4 Ácidos graxos de cadeia longa.....	30
2.4.5 Tempo de retenção e taxa de alimentação	30
2.4.6 Materiais tóxicos.....	31
2.4.6.1 Sais.....	31
2.4.6.2 Amônia	31
2.4.6.3 Sulfeto	32
2.4.6.4 Metais	32
3 SIMULAÇÃO	33
3.1 MODELO ADM1	34
3.2 DADOS DE ENTRADA DA SIMULAÇÃO.....	45

4 OTIMIZAÇÃO DAS RAZÕES DE MISTURA DA CO-DIGESTÃO: UMA REVISÃO DA LITERATURA	47
4.1 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	48
4.2 MÉTODOS ESTATÍSTICOS	49
4.2.1 Rede simplex (Simplex lattice)	51
4.2.1.1 Centroide simplex	52
4.2.1.2 Design compósito central	53
4.3 CONCLUSÃO DA SEÇÃO	55
5 OTIMIZAÇÃO MULTI-OBJETIVO	56
5.1 ALGORITMO GENÉTICO	57
5.1.1 Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância	58
6 METODOLOGIA	62
6.1 SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO	63
6.2 ANÁLISE DE ESTABILIDADE.....	64
6.3 ALGORITMO GENÉTICO DE CLASSIFICAÇÃO POR NÃO DOMINÂNCIA II ...	66
6.3.1 Inicialização.....	66
6.3.2 Seleção	66
6.3.3 Mutação.....	67
6.3.4 Crossover	67
6.4 VALORES UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO	67
6.5 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	71
6.6 RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS.....	73
7 RESULTADOS.....	76
7.1 VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO DO ADM1.....	76
7.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA MISTURA	78
7.3 OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO NSGA-II	84
8 CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

O objetivo do tratamento de resíduos é diminuir a degradação ambiental e os efeitos prejudiciais ao bem-estar da população resultantes do lançamento de matérias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Isto é feito por meio da degradação de compostos e da redução de substâncias nocivas e de patógenos.

A digestão anaeróbia é um processo natural de degradação da matéria orgânica que ocorre em locais isentos de oxigênio livre. Dentre suas vantagens estão a capacidade de operar com altas concentrações de sólidos e a produção de resíduo estabilizado e higienizado (JORDÃO; PESSOA, 1995). No entanto, este processo apresenta desvantagens como a dificuldade em satisfazer padrões de lançamento muito restritivos e a remoção insatisfatória de nitrogênio e de fósforo (JORDÃO; PESSOA, 1995). Não obstante, esse tipo de tratamento de efluentes vem ganhando grande notoriedade nos últimos anos, principalmente devido ao fato de que durante a degradação anaeróbia da matéria orgânica é gerado biogás: uma mistura gasosa contendo entre 55 a 70% de metano (CH_4) e 30 a 45% de dióxido de carbono (CO_2). O principal componente, o metano, possui um alto potencial energético e pode ser utilizado para aquecimento e produção de eletricidade (BELTRAMO et al, 2016). Além disso, podem ser obtidos benefícios ambientais ao evitar que o metano, que seria gerado na degradação natural destes compostos, seja lançado diretamente na atmosfera, diminuindo a geração de gases do efeito estufa (CHOI; PARK, 2018).

Frequentemente um digestor é construído para tratar os diferentes tipos de resíduos gerados em uma região. A mistura de dois ou mais substratos como alimentação da digestão anaeróbia é chamada de co-digestão. Esse processo, além de possibilitar que diferentes resíduos sejam tratados de uma só vez, pode resultar em uma digestão mais eficiente. Isso ocorre porque a combinação de diferentes resíduos pode resultar na melhoria do balanço carbono/nitrogênio, na diminuição de efeitos inibitórios e no aumento na produção de metano (ENITAN, et al. 2017).

Na co-digestão as proporções dos substratos devem ser balanceadas adequadamente para assegurar que os parâmetros chave da digestão, como o pH e a concentração de nitrogênio, permaneçam dentro dos limites, garantindo que a operação seja estável (GARCÍA-GEN; RODRÍGUEZ; LEMA, 2014). No entanto, alcançar a mistura correta dos resíduos que irão alimentar um co-digestor e ocasionar uma operação satisfatória, tanto em termos de estabilidade quanto de geração de

metano, não é trivial, já que o processo envolve uma rede complexa de reações (GARCÍA-GEN, LEMA, RODRÍGUEZ, 2014). Além disso, muitas vezes a melhoria na produção de metano caminha em direção oposta ao aumento da estabilidade (MAO *et al.*, 2015).

Métodos estatísticos baseados em experimentos de superfície de resposta, chamados de design de misturas (por exemplo: simplex centroide, simplex centroide aumentado, simplex lattice entre outros), vem sendo amplamente utilizados para otimizar as razões de mistura na co-digestão (RAO e BARAL, 2011; WANG *et al.*, 2012; RAHMAN *et al.*, 2019; URANGA-SOTO *et al.*, 2018; KASHI, 2017; CHOI, 2018). Contudo, o emprego destes métodos pode ser complicado, especialmente se o número de componentes for maior que três (SIMON, 2003).

Em decorrência do citado acima, este trabalho almejou buscar um método eficiente para a resolução do problema de encontrar a proporção ideal de cada componente em uma mistura que irá alimentar um co-digestor.

Para considerar tanto a produção de metano quanto a estabilidade da digestão, aplicou-se o método de otimização multi-objetivo Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância (NSGA-II da sigla em inglês). A otimização e a validação dos resultados foram feitas com base nos dados gerados pela simulação da digestão anaeróbia por meio do Modelo de Digestão Anaeróbia No. 1 (ADM1).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Analisar a aplicação do método NSGA-II, associado à simulação computacional com o modelo ADM1, na resolução do problema de encontrar a proporção ideal de cada componente em uma mistura que irá alimentar um co-digestor, de forma com que a produção de metano e a estabilidade do processo sejam otimizadas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Implementar um algoritmo para a simulação da co-digestão anaeróbia com base no modelo ADM1;

- Validar o algoritmo de simulação com dados da literatura;
- Selecionar três resíduos diferentes e definir suas características químicas, físicas e biológicas;
- Simular diversas vezes o processo de co-digestão anaeróbia, sendo cada simulação com diferentes proporções dos componentes selecionados, de forma a delinear o comportamento da mistura;
- Utilizar o NSGA-II em associação com a simulação para encontrar a proporção ideal de cada componente na mistura, otimizando a produção de metano e a estabilidade;
- Verificar a otimalidade das respostas do NSGA-II confrontando-as com a análise do comportamento da mistura.

1.2 JUSTIFICATIVA

Tanto a digestão quanto a co-digestão são processos microbiológicos complexos que envolvem diferentes tipos de bactérias e a maior parte dos problemas encontrados nestes processos estão associados com não-uniformidade, instabilidade, ou condições adversas na alimentação ou no digestor (PARKIN, 1986). A composição da alimentação é muito importante para o crescimento dos microrganismos e também para a estabilidade do processo (HAGOS, 2017). Concentrações adequadas de determinados nutrientes e características apropriadas da alimentação, entre outros fatores, irão maximizar as chances de atingir uma operação eficiente (PARKIN, 1986).

De acordo com Lee *et al.* (2019) ainda não existe um método estabelecido para se estimar as razões adequadas na co-digestão de forma a melhorar a performance do tratamento anaeróbio. Portanto, isso continua sendo um problema, especialmente nos casos onde mais de dois substratos são considerados (SAGHOURI *et al.*, 2020). Além disso, grande parte dos trabalhos voltados à otimização das razões de mistura vêm se focando majoritariamente na produção de metano e o desafio de prever as condições de estabilidade decorrentes da utilização de diferentes misturas permanece sem a devida atenção (COOK *et al.*, 2017).

Existem poucos estudos que tratam do presente problema considerando a estabilidade conjuntamente com a maximização da produção de metano no processo de co-digestão anaeróbia (MOMČILOVIĆ *et al.*, 2018; GARCÍA-GEN, RODRÍGUEZ e

LEMA, 2014). Dessa forma, este trabalho contribui para o preenchimento de uma lacuna na literatura e inova em relação à produção acadêmica existente, pois aborda a otimização utilizando o NSGA-II e simulação da co-digestão de forma dinâmica, além de utilizar diversos índices de estabilidade para a melhoria do processo.

Adicionalmente, por fomentar a utilização do tratamento de efluentes por meio da digestão anaeróbia, o presente trabalho contribui para dar efetividade à programas e leis federais como: (i) o Programa Federal de Incentivo às Fontes Alternativas (Proinfa), cujo objetivo é o de aumentar a participação de fontes alternativas renováveis na produção de energia elétrica (BRASIL, 2002); (ii) a Política Nacional do Meio Ambiente que tem como instrumento os incentivos à produção e instalação de equipamentos e a criação ou absorção de tecnologia, voltados para a melhoria ambiental (BRASIL, 1981); e (iii) a Política Nacional de Resíduos Sólidos estabelece metas relativas à destinação final adequada dos resíduos sólidos e ao aproveitamento energético dos gases gerados nas unidades de disposição final de resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

1.3 DELIMITAÇÃO DO TRABALHO

A pesquisa delimita-se à simulação do processo de tratamento de efluentes por meio da co-digestão anaeróbia operando na faixa mesófila de temperatura e considerando uma mistura composta por lama originada da criação de suínos, esterco bovino e lodo do tratamento secundário de efluentes.

2 TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES

Nesta seção são abordados tópicos relativos aos princípios do tratamento de efluentes, às vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio e sua cadeia de valor. Por fim, são apresentadas as etapa e reações envolvidas na digestão anaeróbia.

Os principais parâmetros relativos ao tratamento de esgotos são: sólidos totais, matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e indicadores de contaminação fecal (METCALF; EDDY, 2016). Mais detalhes são fornecidos no QUADRO 1.

QUADRO 1 - PRINCIPAIS PARÂMETROS RELATIVOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Parâmetro	Descrição
Sólidos	Todos os contaminantes, com exceção dos gases, contribuem para a carga de sólidos. São classificados de acordo com (i) o tamanho e estado em sólidos em suspensão ou dissolvidos; (ii) as características químicas em sólidos voláteis ou fixos; e (iii) a decantabilidade em sólidos em suspensão sedimentáveis e não sedimentáveis.
Matéria orgânica carbonácea	É a principal causadora de poluição hídrica. As substâncias orgânicas carbonáceas (formadas por carbono orgânico) são constituídas principalmente por: proteínas (40%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (10%). Pode ser classificada quanto à forma e o tamanho em matéria particulada ou dissolvida, e quanto à biodegradabilidade em inerte e biodegradável. Dentre os métodos para a sua determinação estão: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).
Nitrogênio	Como resultados de diversos processos bioquímicos, alterna-se entre várias formas e estados de oxidação: nitrogênio molecular (N_2) (escapando para a atmosfera); nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão), amônia (ionizada, NH_4^+ , ou livre, NH_3), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Sua importância se deve pela contribuição para a degradação de corpos hídricos através do processo de eutrofização e por ser indispensável para o crescimento dos microrganismos responsáveis pelo tratamento do esgoto. Nos esgotos e dejetos, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia, que são determinados conjuntamente por meio do método Kjeldahl, constituindo o denominado Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK).
Fósforo	O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento das bactérias responsáveis pela estabilização da matéria orgânica, contudo pode acarretar a eutrofização de corpos hídricos.

FONTE: Adaptado de Jordão e Pessoa (2014).

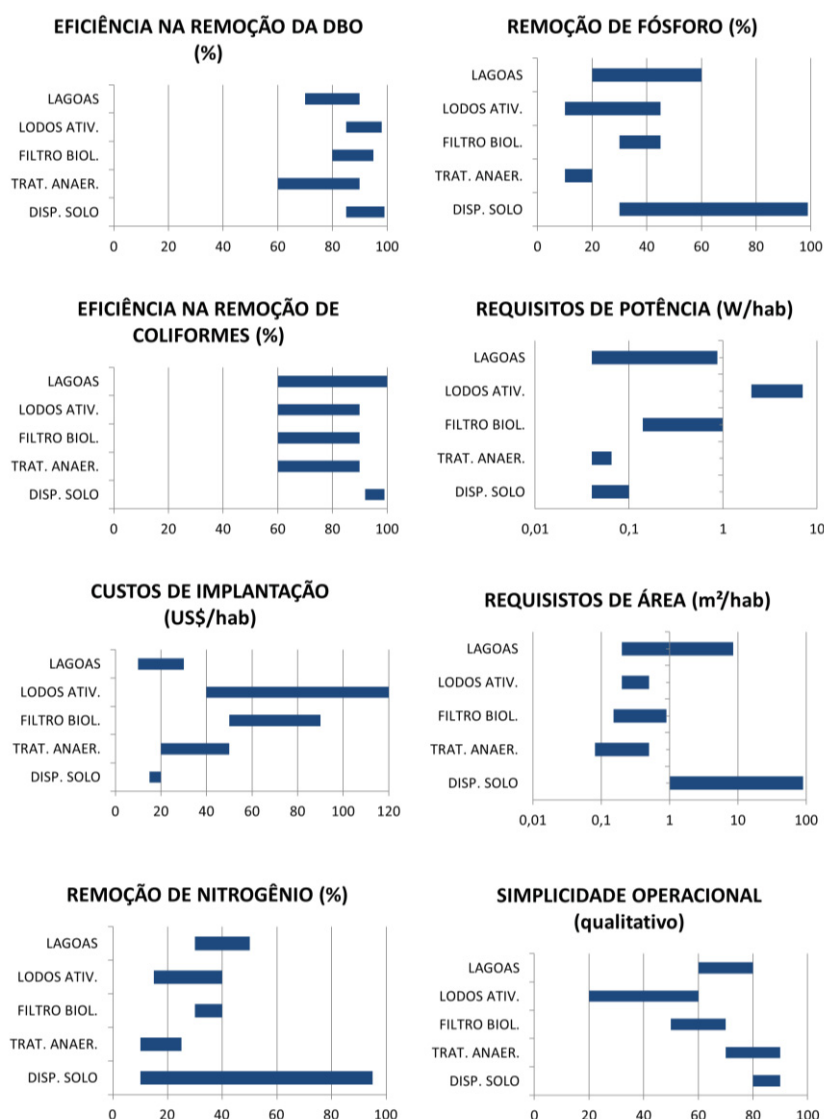
De acordo com Von Sperling (1995) tratamento dos esgotos é usualmente classificado nos seguintes níveis:

- Preliminar: objetiva a remoção apenas dos sólidos grosseiros, os mecanismos básicos de remoção são de ordem física, como peneiramento, gradeamento e sedimentação.
- Tratamento primário: consiste na remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis, em suspensão ou flutuantes. Dentre as operações destacam-se os tanques de decantação e as fossas sépticas.
- Tratamento secundário: tem por objetivo a degradação biológica da matéria orgânica dissolvida que não é removida por processos físicos e que persiste após o tratamento primário. Os processos de tratamento secundário visam acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores onde a remoção é efetuada por reações bioquímicas, realizada por microrganismos. Esses organismos utilizam o material orgânico contido nos esgotos como alimento, convertendo a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Existe uma grande variedade de métodos de tratamento a nível secundário, sendo os mais comuns: lagoas de estabilização e variantes, lodos ativados e variantes, filtros biológicos e variantes, tratamento anaeróbio e disposição sobre o solo. Na FIGURA 1, compara-se cada método em relação a diferentes aspectos. Esta etapa envolve maior complexidade operacional que as anteriores devido à sensibilidade do processo, pois os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente são afetados por influências externas como condições climáticas locais, mudanças no ambiente e quantidade de alimentação diária (WOLF; MCLOONE; BONGARD, 2009).
- Tratamento terciário: objetiva a remoção de poluentes específicos como metais pesados, compostos não biodegradáveis tóxicos ou sólidos inorgânicos dissolvidos.

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos que, na ausência de oxigênio, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano e gás carbônico, além de matéria orgânica estabilizada (VON SPERLING, 1995). Suas finalidades são: tratamento de resíduos

(remoção da matéria orgânica poluente e dos microrganismos poluentes), produção de biogás e produção de lodo estabilizado e higienizado. É frequentemente utilizada para tratar resíduos com alta concentração de sólidos como dejetos da agropecuária e lodo cru proveniente de outros tipos de tratamento de efluentes (VON SPERLING, 1995).

FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS DE TRATAMENTO SECUNDÁRIO

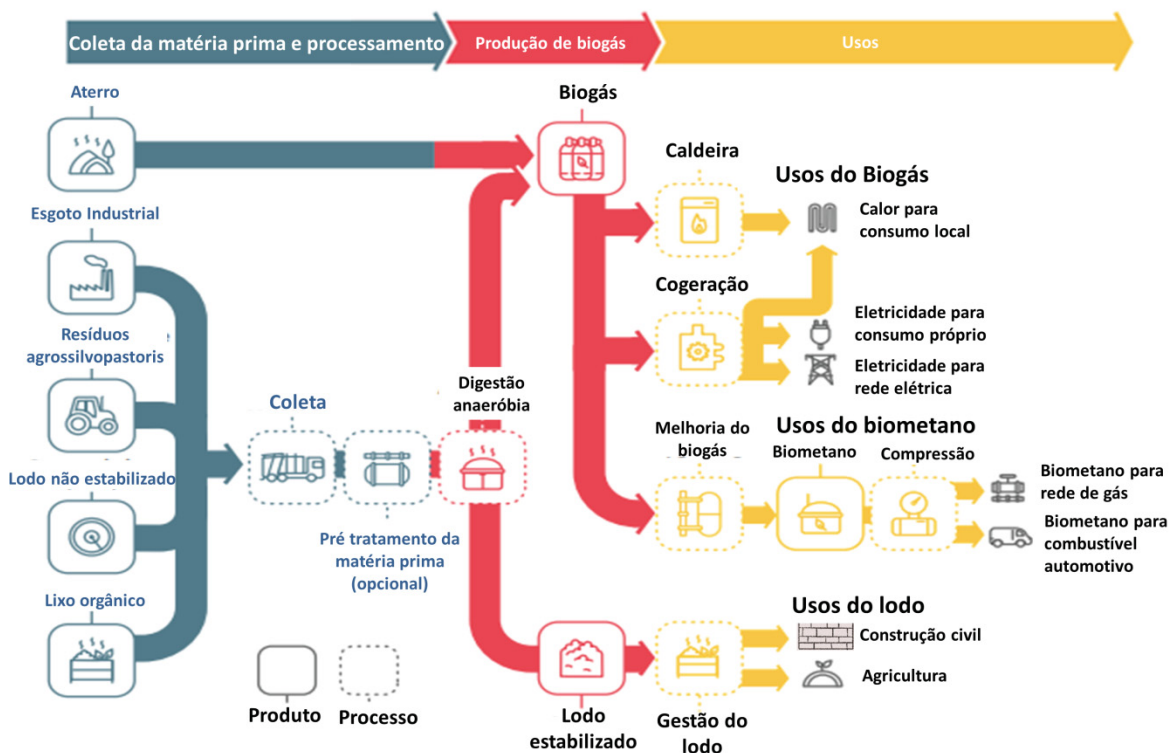


FONTE: Adaptado de Von Sperling (1995).

Analisando a FIGURA 1, nota-se que o tratamento anaeróbico apresenta desvantagens como a dificuldade em satisfazer padrões de lançamento muito restritivos e a remoção insatisfatória de nitrogênio e de fósforo. Não obstante, esse tipo de tratamento vem ganhando grande notoriedade nos últimos anos,

principalmente devido ao potencial econômico de seus subprodutos: o biogás e o lodo estabilizado. Na FIGURA 2 é fornecida uma visão esquemática da cadeia de valor da digestão anaeróbia, considerando suas matérias primas e as utilizações de seus subprodutos.

FIGURA 2 - CADEIA DE VALOR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA



FONTE: Adaptado de ARENA (2019).

2.1 BIOGÁS

Biogás é o nome dado à mistura gasosa resultante da digestão anaeróbia, é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, mas pode conter água e outros elementos em pequenas concentrações. A quantidade e o tipo de impureza variam conforme o substrato utilizado, as mais comuns são: hidróxido de enxofre, oxigênio e nitrogênio (LISOWYJ; WRIGHT, 2020). Mesmo em baixas concentrações a presença destas substâncias podem afetar alguns usos posteriores do biogás, tornando necessário o emprego de processos de purificação (LISOWYJ; WRIGHT, 2020). O biogás produzido também pode passar por processos que removem componentes visando aumentar a concentração de metano, produzindo biometano,

que pode ser utilizado como substituto do gás natural (SCHMID *et al.*, 2019). Algumas das utilizações do biogás são apresentadas no QUADRO 2.

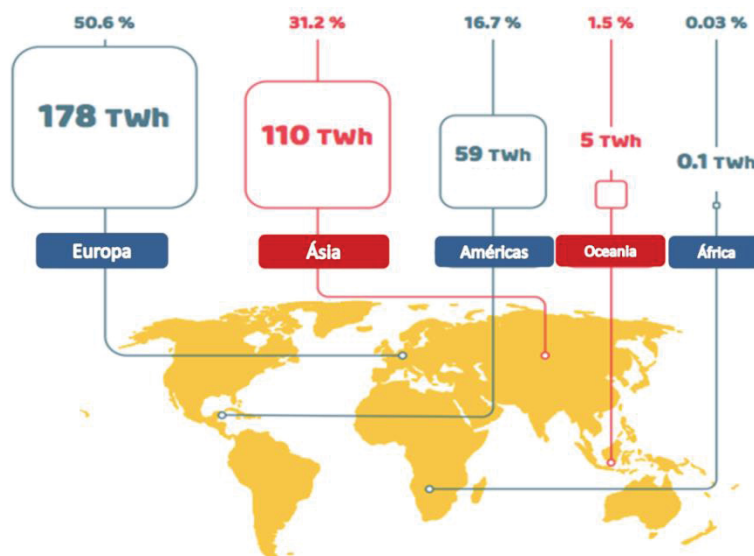
QUADRO 2 - TECNOLOGIAS PARA UTILIZAÇÃO DO BIOGÁS

Tecnologia	Descrição
Motores CHP	São motores combinados de aquecimento e energia, conhecidos como CHP (da sigla em inglês para <i>combined heat and power</i>), esses equipamentos são empregados na produção de calor e eletricidade sendo capazes de produzir 2,4 kWh com 1 m ³ de biogás (BENATO; MACOR, 2017).
Motores Stirling	Utilizam combustão externa para produzir calor e eletricidade. Uma de suas vantagens é o fato de operar com qualquer combustível que entre em combustão como, por exemplo, gasolina, diesel, gás natural e biogás (POURMOVAHED; OPPERMAN; LEMKE, 2011).
Microturbinas a gás	São pequenos turbo-geradores de alta velocidade capazes de utilizar biogás como combustível e podem produzir entre 28 a 200 kWe de eletricidade. Dependendo das condições de operação (fluido de trabalho, fonte de calor, sumidouro) podem atuar em processos de aquecimento ou refrigeração, sendo este último o caso dos sistemas de refrigeração por absorção, que transformam calor rejeitado em energia e refrigeração (BRUNO; ORTEGA-LÓPEZ; CORONAS, 2009).
Ciclo Rankine orgânico	Este ciclo possui a mesma configuração do ciclo de Rankine a vapor, mas utiliza substâncias orgânicas com baixo ponto de evaporação como fluido de trabalho. É capaz de utilizar diferentes tipos de fonte de calor, dentre elas o calor recuperado dos gases de exaustão de plantas biogás (BENATO; MACOR, 2017).

FONTE: A autora (2021).

Em 2015 a produção global de biogás foi de cerca de 57 bilhões de metros cúbicos (bmc), dos quais 15,8 bmc foram produzidos pela China, o que respondeu a cerca de 5% do consumo de gás natural do país ou o equivalente a 11 milhões de toneladas de carvão (MARA; NDRC, 2017). Em 2014 a energia total gerada a partir de biogás no mundo foi de cerca de 352,1 TWh (FIGURA 3).

FIGURA 3 – PRODUÇÃO ENERGÉTICA A PARTIR DE BIOGÁS EM 2014



FONTE: Adaptado de ARENA (2019).

Em relação ao setor de produção de biogás europeu, o mais expressivo a nível mundial, a Alemanha é o país com maior número de plantas instaladas: 10.849, enquanto a Itália e a França possuem 1.555 e 873 plantas, respectivamente. A Alemanha também ocupa o primeiro lugar no que diz respeito à geração de energia elétrica: 34.162 GWh, seguida pela Itália e pelo Reino Unido que possuem uma capacidade de geração de 9.368 GWh e 7.832 GWh, respectivamente (BENATO; MACOR, 2019).

O Brasil possui um grande potencial para produção de energia a partir de biomassa devido às condições climáticas e ao fato de que as atividades agrícolas e pecuárias estarem entre as principais bases econômicas do país. Além disso, como resultado de seu alto índice populacional, também há oportunidades para geração de energia como base em efluentes domésticos e industriais (COLDEBELLA *et al.*, 2006). No país, o uso de efluentes provenientes principalmente da bovinocultura e suinocultura constitui um potencial de produção de metano em torno de 50 milhões de metros cúbicos por dia (PIÑAS *et al.*, 2018). Contudo, a produção de biogás no país ainda está em fase inicial, possuindo em operação 10 plantas de biogás a partir de dejetos animais e 14 de resíduos sólidos municipais, que correspondem a uma capacidade elétrica instalada de 1,9 MW e 83,7 MW, respectivamente (PIÑAS *et al.*, 2018).

De acordo com Dos Santos *et al.* (2018), a dificuldade de se obter projetos de produção de biogás economicamente viáveis é um dos principais desafios para atingir

o pleno potencial de geração no Brasil. Os incentivos para geração de biogás são recentes e tem seu início em 2002, quando foi criado o programa federal de incentivo às fontes alternativas (Proinfa), cujo objetivo é o de aumentar a participação de fontes alternativas renováveis (pequenas centrais hidrelétricas, usinas eólicas e empreendimentos termelétricos à biomassa) na produção de energia elétrica, privilegiando empreendedores que não tenham vínculos societários com concessionárias de geração, transmissão ou distribuição (BRASIL, 2002).

2.2 LODO

Durante o processo de tratamento de efluentes geralmente são produzidos resíduos com grande concentração de sólidos, comumente denominados lodos, que correspondem a uma fonte potencial de riscos à saúde pública e ao ambiente se não forem submetidos a processos de estabilização e higienização (CONAMA, 2006). Ainda de acordo com o CONAMA, a digestão anaeróbia é apontada como um dos processos capazes de reduzir significativamente os agentes patogênicos e a atratividade de vetores, gerando um lodo estabilizado e higienizado.

O lodo estabilizado constitui fonte de matéria orgânica e de nutrientes para as plantas, sua aplicação no solo pode trazer benefícios à agricultura. O uso agrícola do lodo é uma alternativa que apresenta vantagens ambientais quando comparadas a outras formas de destinação final (GÜLLÜ; GIRISKEN, 2013). O potencial agrônomico se relaciona aos seguintes aspectos: carbono orgânico, nitrogênio, fósforo, pH, potássio, sódio, enxofre, cálcio, magnésio, umidade, sólidos voláteis e sólidos voláteis totais (GÜLLÜ; GIRISKEN, 2013). Para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,7 (CONAMA, 2006). Além disso, também deve ser considerada a presença de substâncias orgânicas e inorgânicas potencialmente tóxicas, e de agentes patogênicos.

Já o emprego do lodo na indústria cimenteira é feito por meio do coprocessamento: técnica de utilização de resíduos sólidos a partir do processamento deste como substituto parcial de matéria prima e/ou combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento (PARANÁ, 2009). O lodo também pode ser utilizado na produção de asfalto (GHAZAWI; KHEDAYWI; GOUNEEM, 2015).

2.3 BIOREAÇÕES

A decomposição da matéria orgânica em digestores anaeróbios é um processo complexo que pode ser dividido em cinco fases de degradação: desintegração, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada um destes processos ocorre devido à ação de diferentes grupos de bactéria que atuam em simbiose, mais detalhes sobre os tipos de microrganismos responsáveis por cada etapa do processo podem ser encontrados em Deublein e Steinhauser (2008).

2.3.1 Desintegração

A desintegração é o primeiro passo da digestão anaeróbica, diferentemente das outras etapas é um processo extracelular no qual a matéria orgânica complexa é quebrada e solubilizada. A desintegração pode ocorrer pela ação de microrganismos ou por meio de processos físico-químicos (BATSTONE *et al.*, 2002).

2.3.2 Hidrólise

Os organismos conseguem absorver apenas partículas solúveis e pequenas o suficiente para passar através da membrana celular, sendo necessário que determinadas partículas sejam quebradas para serem absorvidas. A quebra é feita pela ação de enzimas, excretadas para o meio extracelular pelos microrganismos, que rompem os polímeros em moléculas menores por meio de uma reação química com a água chamada de hidrólise. Durante este processo, moléculas grandes como proteínas, polissacarídeos e lipídios são hidrolisadas em aminoácidos, açúcares simples (monossacarídeos) e ácidos graxos de cadeia longa, respectivamente (EASTMEN; FERGUNSON, 1981).

2.3.3 Acidogênese

A acidogênese é a etapa intracelular na qual os monossacarídeos e os aminoácidos, resultantes da hidrólise, são absorvidos pelas bactérias acidogênicas e são degradados em ácidos graxos de cadeia curta (propionato, butirato, valerato e acetato) e hidrogênio (VAN LIER *et al.*, 2008). Além disso, também são produzidos álcoois, ácido láctico, gás carbônico, amônia e sulfeto de hidrogênio. O pH afeta o tipo

de produto que resulta da fermentação, quanto maior, menos compostos reduzidos, como o acetato, serão formados (VAN LIER *et al.*, 2008).

2.3.4 Acetogênese

Nesta fase, tanto os ácidos graxos de cadeia longa, resultantes da hidrólise, como os ácidos graxos de cadeia curta (no caso somente o propionato, butirato e valerato), resultantes da acidogênese, são oxidados pelas bactérias acetogênicas resultando na formação de acetato, dióxido de carbono e hidrogênio (ANDERSON; SALLISP; UYANIK, 2003).

2.3.5 Metanogênese

Nesta fase, a última do processo, diversos tipos de bactérias anaeróbicas convertem os produtos das etapas anteriores em metano por meio de diferentes rotas, que variam quanto ao composto de carbono usado como substrato e quanto à fonte do potencial redutor. Em relação aos digestores anaeróbios, a metanogênese acetoclástica é responsável por cerca de 70% da produção de metano, sendo os outros 30% produzidos via metanogênese hidrogenotrófica (VALCKE; VERSTRAETE, 1983). Na metanogênese acetoclástica o acetato é quebrado em monóxido de carbono e metil, que são oxidados e reduzidos, respectivamente, por reações enzimáticas, resultando em CO_2 e CH_4 (VICH, 2010). Já na metanogênese hidrogenotrófica, ocorre a redução do CO_2 com o H_2 como doador de elétrons, resultando na formação de CH_4 e H_2O (VICH, 2010).

2.3.6 Equações

Tanto a desintegração quanto a hidrólise, bem como a taxa de decaimento da população resultante da morte de microrganismos, podem ser descritas por equações cinéticas de primeira ordem conforme a expressão (1) (BATSTONE *et al.*, 2002).

$$r = -k.X \quad (1)$$

Onde:

r é a taxa de desintegração, hidrólise ou decaimento;

k é a constante cinética de primeira ordem para a desintegração, hidrólise ou decaimento;

X é a concentração de matéria orgânica ou de microrganismos.

O aumento da população de bactérias está relacionado com a concentração de substrato podendo ser descrito pela equação de Monod, fornecida na equação (2), onde a taxa de crescimento específico é inversamente proporcional à concentração de substrato (METCALF; EDDY, 2016).

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (2)$$

Onde:

μ é a taxa de crescimento bacteriano a partir da utilização do substrato;

μ_{max} é a taxa máxima de crescimento dos microrganismos;

S é a concentração do substrato limitante para o crescimento;

K_s é a constante de meia velocidade, ou seja, a concentração de substrato à metade da taxa máxima de utilização do substrato;

X é concentração de microrganismos.

A multiplicação microbiana pode ser reduzida, ou cessada, devido à presença de substâncias inibidoras ou alterações no ambiente. Na equação (3) é apresentada a equação de crescimento bacteriano levando em conta fatores inibitórios. O valor da função de inibição I varia de 1, no caso onde não há inibição, a 0, no caso de inibição completa (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \cdot X \cdot I \quad (3)$$

$$I = I_1 \cdot I_2 \dots I_n \quad (4)$$

A equação (4) corresponde à inibição resultante da ação de n fatores inibitórios no crescimento microbiano.

A taxa de consumo dos substratos em cada uma das etapas pode ser escrita em função da quantidade de bactérias que o estão utilizando para se multiplicar, conforme a equação (5) (METCALF; EDDY, 2016).

$$\rho_j = k_{m,j} \frac{S_j}{K_{S,j} + S_j} X_j I_j \quad (5)$$

Onde:

ρ_j é a quantidade consumida do substrato j ;

$k_{m,j}$ é a taxa máxima de consumo do substrato j ;

X_j é a concentração de bactérias que consomem o substrato j ;

As demais variáveis foram introduzidas anteriormente.

A quantidade líquida de células sintetizadas em relação à quantidade de um substrato j consumido em uma dada etapa, também chamada de *yield* (Y_j), é expressa conforme a equação (6) (METCALF; EDDY, 2016).

$$Y_j = \frac{\mu}{\rho_j} \quad (6)$$

A formação de uma determinada substância em cada etapa da digestão ocorre pela metabolização do substrato que não foi utilizado na síntese de novas células, a quantidade formada pode ser calculada pela equação (7) (METCALF; EDDY, 2016).

$$i = (1 - Y_j) \cdot f_{i,j} \cdot \rho_j \quad (7)$$

Onde:

i é a quantidade produzida do componente i ;

$f_{i,j}$ é o rendimento da conversão do componente j no produto i ;

As demais variáveis foram introduzidas anteriormente.

2.4 FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA E A ESTABILIDADE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

2.4.1 Nutrientes

As necessidades nutricionais da população microbiana são empiricamente baseadas na composição celular destes microrganismos, e partem do fato de que praticamente todas as células são quimicamente similares requerendo os mesmos elementos em proporções parecidas (CHERNICHARO, 2007).

TABELA 1 - CONCENTRAÇÕES DOS MACRO E MICRONUTRIENTES

Macronutrientes		Micronutrientes	
<i>Elemento</i>	<i>Concentração (g/kg TSS*)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concentração (mg/kg TSS*)</i>
Nitrogênio	65	Ferro	1.800
Fósforo	15	Níquel	100
Potássio	10	Cobalto	75
Enxofre	10	Molibdênio	60
Cálcio	4	Zinco	60
Magnésio	3	Manganês	20
		Cobre	10

FONTE: Lettinga *et al.* (1996).

*Sólidos solúveis totais

Os nutrientes devem ser fornecidos em quantidades suficientes para impedir limitações ao crescimento bacteriano, as concentrações adequadas são apresentadas na TABELA 1. Resíduos domésticos e agroindustriais geralmente contêm todos os nutrientes em concentrações adequadas, já os resíduos industriais podem requerer uma suplementação nutricional para que ocorra a degradação (CHERNICHARO, 2007).

2.4.1.1 Nitrogênio e Razão carbono/nitrogênio

Por ser necessário para a formação de novas células microbianas, o nitrogênio possui um papel importante na digestão anaeróbia, sendo o nutriente utilizado em maior quantidade. Nos digestores este elemento está presente em diferentes compostos: nitrito, nitrato, amônio e amônia. Este último, além de ser o composto absorvido pelos microrganismos, também contribui para a estabilização do pH no

digestor; contudo, altas concentrações de amônia podem levar a inibição de processos biológicos (FRICKE *et al.*, 2007).

Segundo Weiland (2001) a razão C/N na alimentação é essencial para que apenas a quantidade necessária de nitrogênio seja fornecida, evitando excessos que poderiam levar a uma concentração tóxica de amônia. A razão C/N deve ficar na faixa de 20 a 30. Um correto balanceamento da composição da alimentação do digestor, o que pode ser atingido misturando diferentes substratos em um processo de co-digestão (MAO *et al.*, 2015).

2.4.2 Temperatura

Existem três grupos de microrganismos que podem atuar no processo de digestão anaeróbia. Esses grupos se diferenciam por possuírem uma taxa ótima de crescimento e sobreviverem em diferentes faixas de temperatura. Os organismos psicrófilos atuam em temperaturas no intervalo de 10 a 25°C, mas requerem em torno de 70 dias para degradar a biomassa e produzir biogás. Já os organismos mesófilos, que são a maioria, sobrevivem em uma faixa de temperatura que varia de 20 a 40°C e requerem um período de 30 a 40 dias para produzirem o máximo de biogás. O terceiro grupo consiste nos termófilos: organismos capazes de sobreviver em temperaturas na faixa dos 43 a 55°C e que conseguem degradar a matéria orgânica em um intervalo de 12 a 25 dias (ISSAH; KABERA; KEMAUSUOR, 2020).

Apesar do melhor desempenho, os processos na faixa termófila de temperatura possuem desvantagens em relação aos mesófilos como: (i) pode ocorrer acidificação, inibindo a produção de biogás; (ii) baixa estabilidade; (iii) requer mais energia para manter o aquecimento; e (iv) mais suscetível à mudanças externas (MAO *et al.*, 2015).

Segundo Chernicharo (2007), a temperatura afeta os processos biológicos de duas formas: (i) influenciando a taxas de reação enzimáticas; e (ii) influenciando as taxas de difusão dos substratos; a fórmula de Arrhenius, equação (8), é frequentemente utilizada para quantificar os efeitos da temperatura nas reações bioquímicas.

$$k_T = k_0 e^{\left(\frac{-E}{R.T_{abs}}\right)} \quad (8)$$

Onde:

k_T = taxa de reação à temperatura T ;

k_0 = constante;

E = energia de ativação;

R = constante dos gases ideais;

T_{abs} = temperatura absoluta.

Conforme dados experimentais disponíveis, μ_{max} aumenta com a elevação de temperatura até que um valor máximo seja alcançado, deste valor em diante, μ_{max} decai rapidamente em decorrência de dois processos competitivos: (i) síntese bacteriana; e (ii) morte de bactérias devido a inativação e desnaturação de enzimas e proteínas (CHERNICHARO, 2007).

2.4.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis

A acumulação de ácidos graxos voláteis reflete um descompasso entre os produtores e os consumidores destes ácidos, acarretado por situações de stress. As concentrações de acetato e de propionato são frequentemente utilizadas como indicadores da estabilidade dos processos, no entanto, os efeitos tóxicos da concentração de ácidos voláteis se dá principalmente pela queda do pH e não necessariamente pelo papel individual de cada composto (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995).

De acordo com Issah, Kabera e Kemausuor (2020), o pH afeta o crescimento das colônias de bactérias, os processos de digestão e a formação de metano, sendo o principal fator de controle no balanceamento dos efeitos inibidores dos ácidos graxos voláteis e da amônia. O nível ótimo de pH pode ser mantido pela adição de substâncias alcalinas ou controlando a quantidade de matéria orgânica rica em nitrogênio na alimentação. Alguns autores reportam que uma faixa ótima de pH estaria em torno de 6,5-7,5 (KHALID *et al.*, 2011; YANG e OKOS, 1987; CECCHI *et al.*, 2003).

A capacidade tampão pode ser entendida como a qualidade que uma solução possui de evitar mudanças no pH. Conforme Chernicharo (2007), nos sistemas anaeróbicos a capacidade tampão depende quase que totalmente da alcalinidade proporcionada pelo equilíbrio dióxido de carbono/ácido carbônico e é responsável por neutralizar os ácidos graxos voláteis (propionato, butirato, valerato e acetato) formados durante o processo. Ainda segundo o autor, no monitoramento de reatores

anaeróbios a verificação da alcalinidade torna-se mais importante que a determinação do pH. Isso se deve à escala logarítmica do pH, o que significa que uma pequena diminuição do pH implica no consumo de uma grande quantidade de alcalinidade, reduzindo a capacidade tampão do meio.

Segundo Van Haandel e Lettinga (1994), do ponto de vista operacional, é importante determinar se a alcalinidade do meio (alcalinidade do influente + alcalinidade gerada) é suficiente para tamponar os ácidos gerados sem que ocorra uma queda substancial no pH e a estabilidade seja mantida. Caso contrário, produtos químicos devem ser adicionados para suplementar a alcalinidade, exemplos destas substâncias são: cal, carbonato de sódio e hidróxido de sódio.

2.4.4 Ácidos graxos de cadeia longa

Dentre os compostos constituintes dos substratos utilizados na alimentação de processos anaeróbios, os lipídios são os mais significantes no quesito produção de metano, já que são capazes de gerar mais metano do que qualquer outro componente (HANAKI; MATSUO; NAGASE, 1981). No entanto, este potencial de produção de metano dificilmente é atingido em decorrência dos ácidos graxos de cadeia longa (produto da hidrólise de lipídios) que inibem diferentes tipos de reações essenciais da digestão anaeróbia mesmo em pequena quantidade (NEVES; OLIVEIRA; ALVES, 2009).

2.4.5 Tempo de retenção e taxa de alimentação

O tempo de retenção é o tempo necessário para completar a degradação da matéria orgânica, seu valor depende da taxa de crescimentos dos microrganismos, da temperatura, da carga orgânica da alimentação e da composição do substrato. Pode ser calculado dividindo-se a volume do digestor pela vazão.

Baixos valores do tempo de retenção são associados à acidificação devido à produção de ácidos graxos voláteis, causando efeitos inibitórios. Não obstante, um menor tempo de retenção aumenta a eficiência e diminui os custos do processo. A taxa de alimentação é a quantidade de carga orgânica alimentada continuamente no digestor em um dia. Sobrecarregar o digestor pode provocar um acúmulo de AGCC inibindo a produção de metano (MEEGODA *et al.*, 2018).

2.4.6 Materiais tóxicos

Vários compostos orgânicos e inorgânicos podem ser tóxicos ou inibitórios aos processos anaeróbios, o efeito que resulta da adição varia de estimulante a tóxico, conforme a dose (CHERNICHARO, 2007).

2.4.6.1 Sais

Chernicharo (2007) aponta que a toxicidade causada por sais está associada com a concentração do cátion, caso o influente contenha uma concentração inibitória, esta pode ser reduzida se um íon antagonista for adicionado ao sistema. Na TABELA 2 encontram-se as concentrações inibitórias e estimulantes dos principais sais.

TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DOS PRINCIPAIS SAIS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA E SEUS EFEITOS

Cátion	Concentração (mg/L)		
	Estimulante	Moderadamente inibitória	Fortemente inibitória
Cálcio	100 a 200	2.500 a 4.500	8.000
Magnésio	75 a 150	1.000 a 1.500	3.000
Potássio	200 a 400	2.500 a 4.500	12.000
Sódio	100 a 200	3.500 a 5.000	8.000

FONTE: McCarty (1964).

2.4.6.2 Amônia

Normalmente a presença de bicarbonato de amônia, resultante da digestão de substratos ricos em proteína, constitui uma fonte de nitrogênio e atua como um tampão nas mudanças de pH (CHERNICHARO, 2007). No entanto, tanto o íon amônio (NH_4^+) como a amônia livre (NH_3) podem se tornar inibidores em altas concentrações (TABELA 3). Estudos mostraram que uma concentração de amônia livre acima de 1.500 mg/L é inibitória para os microrganismos metanogênicos, enquanto o nível máximo do íon amônio é de 5.000 mg/L aproximadamente.

TABELA 3 - EFEITOS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA NA CO-DIGESTÃO

Concentração (mg/L)	Efeito			
	Benéfico	Sem efeitos adversos	Inibitória para pH entre 7,4 e 7,6	Tóxica
	50 a 200	200 a 1.000	1.500 a 3.000	Acima de 3.000

FONTE: McCarty (1964).

2.4.6.3 Sulfeto

A toxicidade por sulfeto se deve à redução biológica de sulfatos e compostos orgânicos que contém enxofre e também à degradação anaeróbia de substratos ricos em proteínas (CHERNICHARO, 2007). Sulfetos na forma de H_2S se tornam muito tóxicos em concentrações acima de 200 mg/L. De acordo com McCarty (1964), dentre as medidas que podem ser tomadas para reduzir a concentração de sulfato a níveis toleráveis estão: (i) aumentar o pH para favorecer a dissociação do H_2S ; (ii) diluir o influente; (iii) precipitar sulfetos utilizados sais de ferro; e (iv) aumentar a razão $DQO/H_2SO_4^{2-}$ para favorecer a liberação do H_2S para a fase gasosa.

2.4.6.4 Metais

Elementos como crômio, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianetos são classificados como altamente tóxicos mesmo em pequenas concentrações. A concentração da maior parte dos metais tóxicos está relacionada a concentração de sulfeto, devido à formação de sais insolúveis de sulfeto (CHERNICHARO, 2007).

3 SIMULAÇÃO

A simulação do comportamento da digestão anaeróbia é feita pelo emprego de modelos matemáticos, que são abstrações utilizadas para simular o comportamento de um sistema em diferentes situações. Dentre os tipos de modelo utilizados estão os mecanicistas e os empíricos.

Modelos mecanicistas são baseados nas leis biológicas, físicas e químicas que governam o comportamento de um processo. Existem dois tipos de modelos mecanicistas, o dinâmico e o estático. Os modelos estáticos utilizam parâmetros de entrada constantes para prever valores constantes dos produtos, enquanto os modelos dinâmicos são utilizados para descrever um comportamento variável no tempo com base em um conjunto de equações diferenciais que representam balanços de massa para várias substâncias e microrganismos (ENITAN, 2017).

Ao longo do tempo, vários modelos foram propostos na tentativa de descrever os sistemas de digestão anaeróbia. Um dos primeiros foi proposto por Andrews (1968), no qual foram considerados apenas: (i) as reações de consumo de acetato, resultando na produção de metano; (ii) taxa de crescimento das bactérias, juntamente com sua inibição pelo pH.

Hill e Barth (1977) desenvolveram um modelo dinâmico que considerou relações de equilíbrio do carbonato para calcular o pH mantendo o balanço de massa dos sólidos voláteis, ácidos graxos voláteis, sólidos orgânicos solúveis, dois grupos de bactérias, cátions, nitrogênio e dióxido de carbono. Os autores também levaram em conta a inibição na atividade bacteriana causada pela amônia e pelos ácidos não ionizados.

Mosey (1983) propôs um novo modelo visando explicar os caminhos de produção dos ácidos graxos voláteis e englobar a produção de metano via metanogênese hidrogenotrófica.

Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993) propuseram um modelo que incluiu uma etapa hidrolítica quatro grupos bacterianos e doze elementos químicos. O modelo focou na inibição por amônia considerando uma descrição detalhada dos efeitos do pH e da temperatura na concentração de amônia livre. Alguns anos depois, Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) apresentaram um modelo ainda mais complexo, no qual foram consideradas duas etapas hidrolíticas, oito grupos bacterianos e dezenove compostos químicos.

Batstone *et al.* (2002) propôs o Modelo De Digestão Anaeróbia No.1 (ADM1 da sigla em inglês) que permite a simulação de processos anaeróbios sob diferentes estados e condições de operação. Este modelo dinâmico é considerado o mais completo, com grande acurácia em termos de dados, reações e cálculos cinéticos, além de ser o mais utilizado (NGUYEN, 2014).

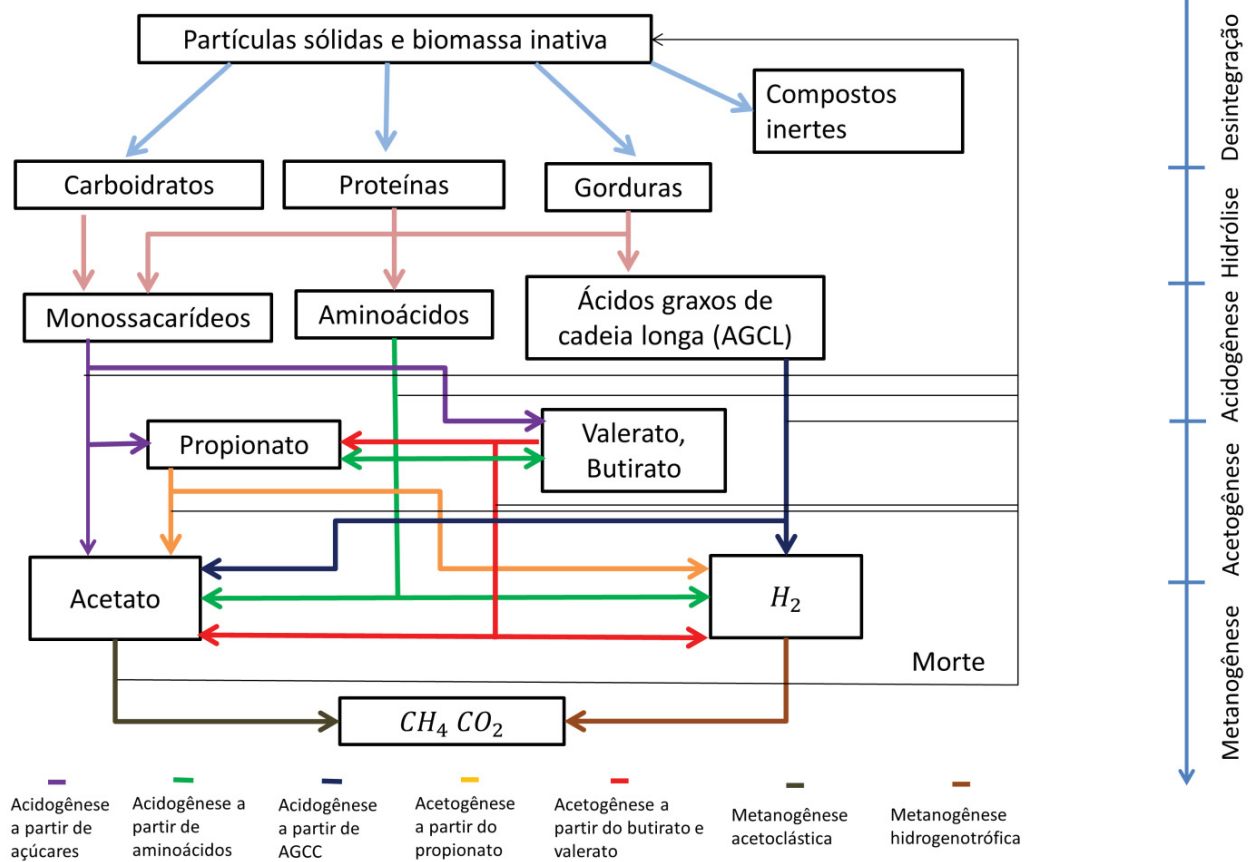
Desde a sua data de lançamento inúmeros autores apresentaram modificações do modelo ADM1 visando corrigir eventuais falhas ou adaptá-lo a diferentes necessidades. Neste trabalho será adotado a implementação proposta por Rosén e Jeppson (2006), cuja equações, parâmetros e variáveis serão detalhados na próxima seção. Esta versão do ADM1 foi escolhida pois foi a com descrição (do modelo, dos dados utilizados e resultados obtidos) mais bem detalhada encontrada pela autora.

3.1 MODELO ADM1

Os processos simulados pelo ADM1 podem ser agrupados em três tipos: (i) bioquímicos, onde os microrganismos degradam a matéria orgânica solúvel ou particulada por meio de reações catalisadas por enzimas intra ou extracelulares (ii) físico-químicos, que se referem às associações e dissociações iônicas intrínsecas ao equilíbrio ácido-base; e (iii) transferência de massa, que se referem a transferência de massa entre as fases líquida e gasosa.

Os grupos de bactérias presentes no modelo são: fermentadoras de açúcar, fermentadoras de aminoácidos, oxidantes de AGCC, oxidantes butirato e valerato, oxidantes de valerato, metanogênicas acetoclásticas e metanogênicas hidrogenotróficas (FIGURA 4).

FIGURA 4 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA NO ADM1



FONTE: Adaptado de Batstone *et al.* (2002).

Os componentes solúveis englobam os aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa, monossacarídeos, propionato, butirato, valerato, acetato, metano e dióxido de carbono. No modelo os componentes solúveis são representados pela letra “S”. A taxa de variação de qualquer substância solúvel ou particulada, no volume líquido do digestor é dada pela equação (9).

Total = entrada – saída + acúmulo

∴

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in}S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out}S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad \forall i$$

(9)

como $q_{in} = q_{out} = q$, então:

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

Onde:

ρ_j é a taxa cinética do processo j em $\text{kgDQO m}^{-3}\text{dia}^{-1}$;

$\nu_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i no processo j , que pode ser igual a: -1 , ao Y_i (*yield* de i) ou a $(1-Y_i)$;

$S_{in,i}$ é a concentração do componente solúvel i que entra no digestor em kgCOD m^{-3} ;

$S_{liq,i}$ é a concentração do componente solúvel i no interior do digestor em kgCOD m^{-3} ;

q_{in} e q_{out} são as vazões de entrada e saída, respectivamente, em $\text{m}^3\text{dia}^{-1}$;

V_{liq} é o volume do reator em m^3 .

No modelo os componentes particulados incluem: (i) as bactérias vivas que participam do processo, bem como a massa formada por bactérias mortas; (ii) carboidratos, proteínas e lipídios resultantes do processo de desintegração; (iii) matéria orgânica da alimentação. Os componentes particulados são representados pela letra "X". As equações para componentes sólidos dissolvidos são descritas de forma semelhante as para os componentes solúveis, conforme descrito na equação (10).

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j \nu_{i,j} \quad \forall i \quad (10)$$

Onde:

$X_{in,i}$ é a concentração do componente particulado i que entra no digestor em kgCOD m^{-3} ;

$X_{liq,i}$ é a concentração do componente particulado i no interior do digestor em kgCOD m^{-3} ;

As demais variáveis foram definidas anteriormente.

As equações na fase gasosa são descritas conforme a equação (11) onde se assume que o volume do gás é constante.

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = - \frac{q_{gas} S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (11)$$

Onde:

$S_{gas,i}$ é a concentração do gás i em kmol m^{-3} ;

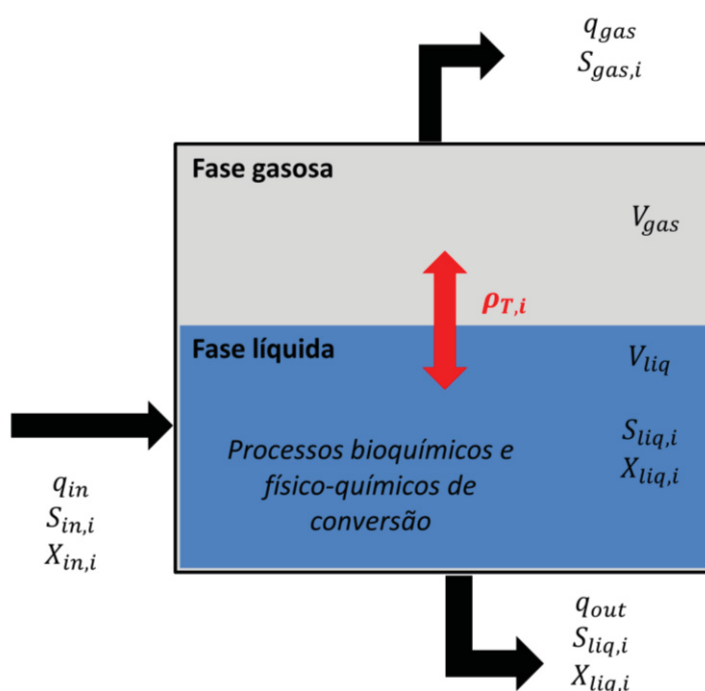
q_{gas} é a vazão de gás em $\text{m}^3 \text{dia}^{-1}$;

V_{liq} e V_{gas} são os volumes da fase líquida e da fase gasosa do reator em m^3 ;

$\rho_{T,i}$ é a taxa de transferência de massa do componente i da fase líquida para a fase gasosa em $\text{kmol m}^{-3} \text{dia}^{-1}$.

O digestor é modelado como um reator CSTR (sigla do inglês *continuous stirred-tank reactor*), ou seja, um reator de tanque agitado com fluxo contínuo no qual normalmente se assume não haver gradientes de concentração, temperatura ou de velocidade de reação em seu interior (FOGLER, 2011). A descrição do reator CSTR, junto com as vazões de entradas e saída, é esquematizada na FIGURA 5.

FIGURA 5 - REATOR CSTR MODELADO NO ADM1



FONTE: Adaptado de Batstone *et al.* (2002).

O modelo de simulação ADM1 é composto por 24 componentes que são apresentados na TABELA 4.

TABELA 4 – COMPONENTES DO MODELO ADM1

Componentes	Descrição	Unidade
S_{su}	Monossacarídeos (açúcares)	kgCOD.m ⁻³
S_{aa}	Aminoácidos	kgCOD.m ⁻³
S_{fa}	Ácidos graxos	kgCOD.m ⁻³
S_{va}	Valeratos totais	kgCOD.m ⁻³
S_{bu}	Butiratos totais	kgCOD.m ⁻³
S_{pro}	Propionatos totais	kgCOD.m ⁻³
S_{ac}	Acetatos totais	kgCOD.m ⁻³
S_{h2}	Gás hidrogênio	kgCOD.m ⁻³
S_{ch4}	Gás metano	kgCOD.m ⁻³
S_{ic}	Carbono inorgânico	kmol.m ⁻³
S_{in}	Nitrogênio inorgânico	kmol.m ⁻³
S_I	Inertes solúveis	kgCOD.m ⁻³
X_c	Composto orgânico complexo particulado	kgCOD.m ⁻³
X_{ch}	Carboidratos	kgCOD.m ⁻³
X_{pr}	Proteínas	kgCOD.m ⁻³
X_{li}	Lipídios	kgCOD.m ⁻³
X_{su}	Degradadores de açúcar	kgCOD.m ⁻³
X_{aa}	Degradadores de aminoácidos	kgCOD.m ⁻³
X_{c4}	Degradadores de valerato e butirato	kgCOD.m ⁻³
X_{pro}	Degradadores de propionato	kgCOD.m ⁻³
X_{ac}	Degradadores de acetato	kgCOD.m ⁻³
X_{h2}	Degradadores de hidrogênio	kgCOD.m ⁻³
X_I	Inertes particulados	kgCOD.m ⁻³

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

As notações dos parâmetros e das variáveis do modelo ADM1 utilizado são fornecidos na TABELA 5.

TABELA 5 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS DO ADM1

Componentes	Descrição	Unidade
<i>Coefficientes cinéticos e estequiométricos</i>		
$f_{i,j}$	Rendimento da conversão do componente j no produto i	KgCOD kgCOD ⁻¹
C_i	Quantidade de carbono presente no componente i	kmol C.kgCOD ⁻¹
N_i	Quantidade de nitrogênio presente no componente i	kmol N . kgCOD ⁻¹
ρ_j	Taxa de reação do processo j	varia
Y_i	Rendimento da conversão de biomassa no componente i	kmol C.kgCOD ⁻¹
k_{dis}	Taxa de desintegração	dia ⁻¹
$k_{hyd,i}$	Taxa de hidrólise do componente i	dia ⁻¹
$k_{m,j}$	Taxa máxima de absorção do processo j	dia ⁻¹
$k_{dec,i}$	Taxa de degradação de biomassa pelo degradador i	dia ⁻¹
$K_{I,i,j}$	Coefficiente para 50% de inibição do processo j causada pelo inibidor i	KgCOD. m ⁻³
$I_{i,j}$	Função de inibição do processo j causada pelo inibidor i	-
$K_{S,i}$	Coefficiente de meia saturação do componente j	KgCOD m ⁻³

Processos físico-químicos

$K_{a,i}$	Constante de dissociação ácida do ácido i	kmol.m^{-3}
$pK_{a,i}$	Constante de equilíbrio ácido-base do ácido i	-
$k_{A,Bi}$	Constante ácido-base cinética do ácido i	$\text{m}^3.\text{kmol}^{-3}.\text{dia}^{-1}$
$K_{H,i}$	Coefficiente da lei de Henry para o gás i	$\text{kmol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$
K_w	Constante iônica para a água	kmol.m^{-3}
k_L	Coefficiente global de transferência de massa	dia^{-1}
k_p	Coefficiente de resistência	$\text{m}^3.\text{dia}^{-1}.\text{bar}^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$\text{bar}.\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$pH_{UL,i}$	Limite superior de pH para a absorção do componente i	-
$pH_{LL,i}$	Limite inferior de pH para a absorção do componente i	-

Variáveis

S_i	Concentração do componente solúvel i	KgCOD.m^{-3}
X_i	Concentração do componente particulado i	KgCOD.m^{-3}
$P_{gas,i}$	Pressão do gás i	bar
P_{atm}	Pressão atmosférica	bar
T_{ad}	Temperatura no digestor	K
T_{base}	Temperatura de referência	K

FONTE: Nguyen (2014).

O modelo original apresentado por Batstone *et al.* (2002) possui 19 processos biológicos, os quais são apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 - EXPRESSÕES CINÉTICAS PARA AS REAÇÕES BIOLÓGICAS DO ADM1

Processo	Taxa de conversão
Desintegração	$\rho_1 = k_{dis} X_c$
Hidrólise de carboidratos	$\rho_2 = k_{hyd,ch} X_{ch}$
Hidrólise de proteínas	$\rho_3 = k_{hyd,pr} X_{pr}$
Hidrólise de lipídios	$\rho_4 = k_{hyd,li} X_{li}$
Absorção de açúcar	$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_{5,6}$
Absorção de aminoácidos	$\rho_6 = k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{5,6}$
Absorção de ácidos graxos	$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7$
Absorção de valerato	$\rho_8 = k_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} X_{va} I_{8,9}$
Absorção de butirato	$\rho_9 = k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_{S,c4} + S_{c4}} X_{c4} I_{8,9}$
Absorção de propionato	$\rho_{10} = k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10}$
Absorção de acetato	$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11}$
Absorção de hidrogênio	$\rho_{12} = k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} X_{h2} I_{12}$
Decaimento de consumidores de açúcar	$\rho_{13} = k_{dec,X_{su}} X_{su}$
Decaimento de consumidores de aminoácidos	$\rho_{14} = k_{dec,X_{aa}} X_{aa}$
Decaimento de consumidores de ácidos graxos	$\rho_{15} = k_{dec,X_{fa}} X_{fa}$
Decaimento de consumidores de valerato e butirato	$\rho_{16} = k_{dec,X_{c4}} X_{c4}$
Decaimento de consumidores de propionato	$\rho_{17} = k_{dec,X_{pro}} X_{pro}$

Decaimento de consumidores de acetato
Decaimento de consumidores de hidrogênio

$$\rho_{18} = k_{dec,X_{ac}} X_{ac}$$

$$\rho_{19} = k_{dec,X_{h2}} X_{h2}$$

FONTE: Batstone *et al.* (2002).

As equações de (12) a (14) descrevem o efeito inibitório do pH (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$I_{pH,aa} = \frac{(pH_{Lim,aa})^{k_{aa}}}{(S_{H^+})^{k_{aa}} + (pH_{Lim,aa})^{k_{aa}}} \quad (12)$$

$$I_{pH,ac} = \frac{(pH_{Lim,ac})^{k_{ac}}}{(S_{H^+})^{k_{ac}} + (pH_{Lim,ac})^{k_{ac}}} \quad (13)$$

$$I_{pH,h2} = \frac{(pH_{Lim,h2})^{k_{h2}}}{(S_{H^+})^{k_{h2}} + (pH_{Lim,h2})^{k_{h2}}} \quad (14)$$

Onde:

$$pH_{Lim,i} = 10^{-\frac{pH_{LL,i} + pH_{UL,i}}{2}}$$

$$k_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}}$$

$$k_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}}$$

$$k_{h2} = \frac{3}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}}$$

As equações utilizadas para expressar a inibição dos processos que ocorrem no ADM1 estão agrupadas na TABELA 7.

TABELA 7 - PROCESSOS DE INIBIÇÃO NO ADM1

Processo	Função de inibição
Inibição na absorção de aminoácidos devido ao pH e ao nitrogênio inorgânico	$I_{5,6} = I_{pH,aa} I_{IN,lim}$
Inibição na absorção de ácidos graxos devido ao pH, hidrogênio e ao nitrogênio inorgânico	$I_7 = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,fa}$
Inibição na absorção de valerato e butirato devido ao pH, hidrogênio e ao nitrogênio inorgânico	$I_{8,9} = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,c4}$
Inibição na absorção de propionato devido ao pH, hidrogênio e ao nitrogênio inorgânico	$I_{10} = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,pro}$
Inibição na absorção de acetato devido ao pH, amônia livre e ao nitrogênio inorgânico	$I_{11} = I_{pH,ac} I_{IN,lim} I_{nh3}$

Inibição na absorção de hidrogênio devido ao pH e ao nitrogênio inorgânico	$I_{12} = I_{pH,h2} I_{IN,lim}$
Inibição do nitrogênio inorgânico	$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,IN}}{S_{IN}}}$
Inibição na absorção de ácidos graxos devido ao hidrogênio	$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,fa}}}$
Inibição na absorção de valerato e butirato devido ao hidrogênio	$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,c4}}}$
Inibição na absorção de propionato devido ao hidrogênio	$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,pro}}}$
Inibição devido à amônia livre	$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh3}}{K_{I,nh3}}}$
Inibição na absorção de aminoácidos devido a desabsorção de acetato e absorção de hidrogênio	$I_{h2,pro} = I_{pH,ac} I_{pH,h2}$

FONTE: Batstone *et al.* (2002).

As equações (15) a (19) referem-se às mudanças nas variáveis do modelo cujo cálculo é feito algebricamente (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$\rho_{gas,h2} = S_{gas,h2} \frac{RT_{ad}}{16} \quad (15)$$

$$\rho_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} \frac{RT_{ad}}{64} \quad (16)$$

$$\rho_{gas,co2} = S_{gas,co2} RT_{ad} \quad (17)$$

$$Q_{gas} = k_p (P_{gas} - P_{atm}) \frac{P_{gas}}{P_{atm}} \quad (18)$$

Onde:

$$P_{gas} = \rho_{gas,h2} + \rho_{gas,ch4} + \rho_{gas,co2} + \rho_{gas,h2o}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\theta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\theta^2 + 4K_w} \quad (19)$$

Com:

$$\theta = S_{cat^+} + S_{nh4^+} - S_{hco3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an^-}$$

Onde:

$$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$$

As equações de (20) a (22) expressam as taxas de transferência líquido-gás que ocorrem no modelo (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$\rho_{T,8} = \rho_{T,h2} = k_L a (S_{h2} - 16K_{H,h2} \rho_{gas,h2}) \quad (20)$$

$$\rho_{T,9} = \rho_{T,ch4} = k_L a (S_{ch4} - 64K_{H,ch4} \rho_{gas,ch4}) \quad (21)$$

$$\rho_{T,10} = \rho_{T,co2} = k_L a (S_{co2} - K_{H,co2} \rho_{gas,co2}) \quad (22)$$

Onde:

$$S_{co2} = S_{IC} - S_{hco^{-3}}$$

As equações de (23) a (28) expressam as relações de equilíbrio ácido-base que ocorrem no ADM1 (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$\rho_{A,4} = k_{A,Bva} (S_{va^{-}} (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} S_{va}) \quad (23)$$

$$\rho_{A,5} = k_{A,Bbu} (S_{bu^{-}} (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} S_{bu}) \quad (24)$$

$$\rho_{A,6} = k_{A,Bpro} (S_{pro^{-}} (K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro} S_{pro}) \quad (25)$$

$$\rho_{A,7} = k_{A,Bac} (S_{ac^{-}} (K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac} S_{ac}) \quad (26)$$

$$\rho_{A,10} = k_{A,Bco2} (S_{hco3^{-}} (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2} S_{IC}) \quad (27)$$

$$\rho_{A,11} = k_{A,BIN} (S_{nh3^{-}} (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN} S_{IN}) \quad (28)$$

As equações diferenciais (29) a (61) expressam as mudanças que ocorrem nas variáveis do ADM1 no decorrer do tempo (ROSEN; JEPPSSON, 2006).

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li}) \rho_4 - \rho_5 \quad (29)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6 \quad (30)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li} \rho_4 - \rho_7 \quad (31)$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) f_{va,aa} \rho_6 - \rho_8 \quad (32)$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) f_{bu,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} \rho_6 - \rho_9 \quad (33)$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) f_{pro,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{pro,aa} \rho_6 + (1 - Y_{c4}) 0,54 \rho_8 - \rho_{10} \quad (34)$$

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) f_{ac,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0,7 \rho_7 + (1 - Y_{c4}) 0,31 \rho_8 + (1 - Y_{c4}) 0,8 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0,57 \rho_{10} - \rho_{11} \quad (35)$$

$$\frac{dS_{h2}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{h2,in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su}) f_{h2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{h2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0,3 \rho_7 + (1 - Y_{c4}) 0,15 \rho_8 + (1 - Y_{c4}) 0,2 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0,43 \rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8} \quad (36)$$

$$\frac{dS_{ch4}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac}) \rho_{11} + (1 - Y_{h2}) \rho_{12} - \rho_{T,9} \quad (37)$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{k=1}^{12} stoich_k \rho_k + stoich_{13} (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}) \quad (38)$$

Onde:

$$stoich_1 = -C_{xc} + f_{sl,xc} C_{sl} + f_{ch,xc} C_{pr} + f_{li,xc} C_{li} + f_{xl,xc} C_{xl}$$

$$stoich_2 = -C_{ch} + C_{su}$$

$$stoich_3 = -C_{pr} + C_{aa}$$

$$stoich_4 = -C_{li} + (1 - f_{fa,li}) C_{su} + f_{fa,li} C_{fa}$$

$$stoich_5 = -C_{su} + (1 - Y_{su}) (f_{bu,su} C_{bu} + f_{pro,su} C_{pro} + f_{ac,su} C_{ac}) + Y_{su} C_{bac}$$

$$stoich_6 = -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) (f_{va,aa} C_{va} + f_{bu,aa} C_{bu} + f_{pro,aa} C_{pro} + f_{ac,aa} C_{ac}) + Y_{aa} C_{bac}$$

$$stoich_7 = -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) 0,7 C_{ac} + Y_{fa} C_{bac}$$

$$stoich_8 = -C_{va} + (1 - Y_{c4}) 0,54 C_{pro} + (1 - Y_{c4}) 0,31 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac}$$

$$stoich_9 = -C_{bu} + (1 - Y_{c4}) 0,8 C_{ac} + Y_{c4} C_{bac}$$

$$stoich_{10} = -C_{pro} + (1 - Y_{pro})0,57C_{ac} + Y_{pro}C_{bac}$$

$$stoich_{11} = -C_{ac} + (1 - Y_{ac})C_{ch4} + Y_{ac}C_{bac}$$

$$stoich_{12} = (1 - Y_{h2})C_{ch4} + Y_{h2}C_{bac}$$

$$stoich_{13} = -C_{bac} + C_{xc}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su} N_{bac} \rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}) \rho_6 + \\ Y_{fa} N_{bac} \rho_7 + Y_{c4} N_{bac} \rho_8 - Y_{c4} N_{bac} \rho_9 - Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} - Y_{ac} N_{bac} \rho_{11} - \\ Y_{h2} N_{bac} \rho_{12} + (N_{bac} - N_{xc}) \sum_{i=13}^{19} \rho_i + (N_{xc} - f_{xl,xc} N_I - f_{sl,xc} N_I + \\ f_{pr,xc} N_{aa}) \rho_1 \end{aligned} \quad (39)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + f_{sl,xc} \rho_1 \quad (40)$$

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i \quad (41)$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{ch,xc} \rho_1 - \rho_2 \quad (42)$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{pr,xc} \rho_1 - \rho_3 \quad (43)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{li,in} - X_{li}) + f_{li,xc} \rho_1 - \rho_4 \quad (44)$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13} \quad (45)$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14} \quad (46)$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15} \quad (47)$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} \rho_8 - Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16} \quad (48)$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro}\rho_{10} - \rho_{17} \quad (49)$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac}\rho_{11} - \rho_{18} \quad (50)$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{h2,in} - X_{fa}) + Y_{h2}\rho_{12} - \rho_{19} \quad (51)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{I,in} - X_I) + f_{xl,xc}\rho_1 \quad (52)$$

$$\frac{dS_{va^-}}{dt} = -\rho_{A,4} = -k_{A,Bva}[S_{va^-}(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}S_{va}] \quad (53)$$

$$\frac{dS_{bu^-}}{dt} = -\rho_{A,5} = -k_{A,Bbu}[S_{bu^-}(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}S_{bu}] \quad (54)$$

$$\frac{dS_{pro^-}}{dt} = -\rho_{A,6} = -k_{A,Bpro}[S_{pro^-}(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}S_{pro}] \quad (55)$$

$$\frac{dS_{ac^-}}{dt} = -\rho_{A,7} = -k_{A,Bac}[S_{ac^-}(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}S_{ac}] \quad (56)$$

$$\frac{dS_{hco3^-}}{dt} = -\rho_{A,10} = -k_{A,Bco2}[S_{hco3^-}(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}S_{IC}] \quad (57)$$

$$\frac{dS_{nh3^-}}{dt} = -\rho_{A,11} = -k_{A,BIN}[S_{nh3^-}(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}S_{IN}] \quad (58)$$

$$\frac{dS_{gas,h2}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,h2} - \rho_{T,h2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (59)$$

$$\frac{dS_{gas,ch4}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,ch4} - \rho_{T,ch4} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (60)$$

$$\frac{dS_{gas,co2}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,co2} - \rho_{T,co2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (61)$$

3.2 DADOS DE ENTRADA DA SIMULAÇÃO

De acordo com Huete *et al.* (2006), um dos pontos chave para o sucesso da aplicação de um modelo matemático para descrever um bioprocessos como o ADM1 é obter uma boa caracterização dos influentes, especialmente no caso de influentes

complexos. Segundo Girault *et al.* (2012), desde a publicação do ADM1 inúmeros métodos foram desenvolvidos visando desenvolver um método que distribui corretamente a demanda química de oxigênio entre as variáveis de entrada requeridas pelo modelo. Ainda de acordo com Girault *et al.* (2012), as metodologias comumente utilizadas para a caracterização dos substratos são:

- a) Análise físico-química: método que utiliza fracionamento bioquímico, análise de ácidos graxos voláteis e extração de fibras para dividir a demanda química total de oxigênio em cada uma das variáveis de entrada do ADM1;
- b) Análise elementar: método no qual a composição elementar dos substratos (C, H, O, N e P) é utilizada para melhorar adaptar o fracionamento bioquímico, obtido pelo método anterior, com as características do ADM1;
- c) Método respirométrico: identifica as frações da demanda química de oxigênio dos substratos, bem como os parâmetros cinéticos associados com sua degradação, com base na interpretação das curvas da taxa de produção de metano durante a degradação anaeróbica do substrato.

4 OTIMIZAÇÃO DAS RAZÕES DE MISTURA DA CO-DIGESTÃO: UMA REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo desta revisão foi levantar quais os métodos mais utilizados na resolução do problema de encontrar as melhores proporções de substratos para alimentar um co-digestor. A pesquisa foi feita na plataforma *Web of Science* com a utilização dos seguintes termos de pesquisa: (*ti = co-digestion mixture ratio*) or (*ti = co-digestion optimization*), o que resultou em noventa artigos, dos quais foram selecionados aqueles que tratavam especificamente de encontrar as melhores razões em uma mistura utilizada como alimentação de um co-digestor. Os doze artigos selecionados são apresentados no QUADRO 3.

QUADRO 3 - ARTIGOS SELECIONADOS NA REVISÃO DE LITERATURA

Autoria	Título
Momčilović et al. (2018)	The organic waste fractions ratio optimization in the anaerobic co-digestion process for the increase of biogas yield.
Choi e Park (2018)	Fuzzy multi-objective optimization case study based on an anaerobic co-digestion process of food waste leachate and piggery wastewater
García-Gen, Rodríguez e Lema, (2014)	Optimisation of substrate blends in anaerobic co-digestion using adaptive linear programming
Saghouri et al. (2020)	Modeling and optimization of biomethane production from solid-state anaerobic co-digestion of organic fraction municipal solid waste and other co-substrates
Wolf, McLoone e Bongards (2008)	Biogas plant optimization using genetic algorithms and particle swarm optimization
Kashi et al. (2017)	Application of a mixture design to identify the effects of substrates ratios and interactions on anaerobic co-digestion of municipal sludge, grease trap waste, and meat processing waste
Lee et al. (2019)	Maximizing biogas production by pretreatment and by optimizing the mixture ratio of co-digestion with organic wastes.
Rahman et al. (2019)	Anaerobic co-digestions of agro-industrial waste blends using mixture design.
Rao e Baral (2011)	Experimental design of mixture for the anaerobic co-digestion of sewage sludge.
Cho et al. (2013)	Statistical optimization of mixture ratio and particle size for dry co-digestion of food waste and manure by response surface methodology.

Wang et al. (2013)	Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design.
Jacob e Banerjee (2014)	Modeling and optimization of anaerobic codigestion of potato waste and aquatic weed by response surface methodology and artificial neural network coupled genetic algorithm.

FONTE: A autora (2021).

4.1 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Os métodos de otimização visam encontrar a melhor solução possível, ou algo que se aproxime desta, que solucione um problema levando em conta um conjunto de restrições. A resolução de um problema de otimização pode ter um ou mais objetivos que podem ser maximizar ou minimizar um conjunto de variáveis.

Para escolher a razão ótima de diferentes resíduos orgânicos em uma mistura que resulta na produção máxima de biogás, MOMČILOVIĆ *et al.* (2018) desenvolveu um modelo matemático utilizando otimização multi-objetivo que foi resolvido através de programação linear. Como restrição os autores definiram limites para a razão C/N e um conteúdo mínimo de lignina no substrato.

Choi e Park (2018) utilizaram otimização multi-objetivo e lógica *fuzzy* para adequar as concentrações dos substratos: lixiviado de resíduos alimentares, águas residuais de suínos, carbonato de cálcio e cloreto de sódio; de forma a aumentar a produção de metano ao mesmo tempo em que os custos operacionais são diminuídos.

Dependendo da complexidade computacional do problema, sua resolução pode ser feita de maneira exata por meio de técnicas como programação inteira, linear ou mista. García-Gen, Rodríguez e Lema, (2014) desenvolveram um método de otimização baseado em programação linear para encontrar a mistura ótima para que se obtenham taxas de produção de metano elevadas, para atingir maior eficiência na remoção de DQO e atender a qualidade do biogás garantindo a estabilidade da operação.

Problemas muito complexos geralmente requerem a utilização de técnicas denominadas metaheurísticas para a sua resolução. O algoritmo Genético é um tipo de metaheurística que imita os mecanismos da seleção natural de Darwin para selecionar as melhores respostas para um problema. Este método foi utilizado no trabalho de Saghoury *et al.* (2020), que utilizou redes neurais para modelar a co-

digestão e algoritmo genético para encontrar a melhor combinação de três substratos (resíduos sólidos urbanos, esterco bovino e lodo de esgoto) que resultaria na produção máxima de biogás.

Outro exemplo de aplicação foi encontrado em Wolf, McLoone e Bongards (2008), onde os autores compararam o desempenho de enxame de partículas e de algoritmos genéticos na melhoria da produção de metano, levado em conta restrições como a quantidade total de sólidos e a carga orgânica; os autores chegaram à conclusão de que enxame de partículas é a melhor opção para essa aplicação. Enxame de partículas é uma metaheurística que imita a maneira com que animais como pássaros e peixes se comportam em relação à procura de alimentos.

4.2 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

A primeira etapa para a utilização dos métodos estatísticos para a análise de misturas é a escolha do tipo de planejamento de mistura que será utilizado. O planejamento de mistura trata do processo de delinear o experimento de forma com que sejam coletados dados apropriados para análise estatística, possibilitando a elucidação das relações entre as variáveis do processo e a variável resposta (SAHOO; BARMAN, 2012). Em seguida, é necessário definir um modelo estatístico adequado para descrever as variáveis de resposta em termos das proporções dos ingredientes. Os modelos estatísticos utilizados são baseados nos polinômios canônicos apresentados por Scheffé (1958) e serão apresentados a seguir.

Modelo aditivo ou linear

É o modelo mais simples dentre os modelos, aqui não são consideradas interações e os experimentos são realizados com os componentes puros apenas. A equação (62) é utilizada para dois componentes e a equação (63) para três (BARROS NETO *et al.*, 2010).

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 \quad (62)$$

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 \quad (63)$$

Onde \hat{y} é o valor experimental da resposta; $b_i^* = b_0 + b_i$ com $i = 1, 2, 3$; $b_0 = 1$ e b_i são os parâmetros do modelo que representam a resposta prevista no vértice onde $x_i = 1$.

Modelo quadrático

Consiste na adição de um terceiro termo, uma mistura binária qualquer, ao modelo linear para considerar interações entre os componentes, sugere-se que a mistura possua os componentes em partes iguais. A equação (64) é utilizada para dois componentes e a equação (65) para três (BARROS NETO *et al.*, 2010).

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_1 x_2 \quad (64)$$

Onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ com $i = 1, 2$ e $b_{12}^* = b_{12} + b_{11} + b_{22}$

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 \quad (65)$$

Onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ e $b_{ij}^* = b_{ij} + b_{ii} + b_{jj}$ com $i = 1, 2, 3$ e $i \neq j$

Os termos b_{12}^* , b_{13}^* e b_{23}^* são positivos se existe um efeito sinérgico entre os componentes e negativos quando o efeito é antagônico (SCHEFFÉ, 1958).

Modelo cúbico completo

Leva em consideração a interação entre três componentes, é expresso matematicamente pela equação (66) (BARROS NETO *et al.*, 2010).

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 + d_{12}^* x_1 x_2 (x_1 - x_2) + d_{13}^* x_1 x_3 (x_1 - x_3) + d_{23}^* x_2 x_3 (x_2 - x_3) + b_{123}^* x_1 x_2 x_3 \quad (66)$$

Modelo cúbico especial

É a simplificação do modelo cúbico completo, sendo o mais utilizado, pois apresenta apenas um termo a mais que o modelo quadrático, determinado pelo experimento com a mistura composta por todos os componentes na mesma proporção. É expresso matematicamente pela equação (67) (BARROS NETO *et al.*, 2010).

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 + b_{123}^* x_1 x_2 x_3 \quad (67)$$

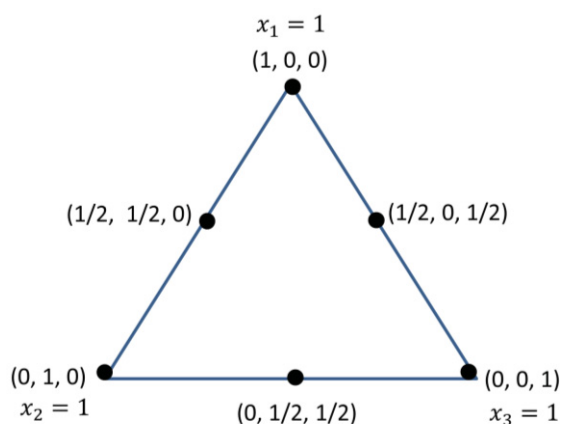
Onde: $b_i^* = y_i$; $b_{ij}^* = 4y_{ij} - 2(y_i + y_j)$ e $b_{123}^* = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3)$.

4.2.1 Rede simplex (Simplex lattice)

O planejamento rede simplex (do inglês *simplex lattice design*), procura coletar dados em pontos distribuídos homogeneamente por toda a região simplex formando uma rede, a quantidade de pontos de coleta depende do grau do polinômio (SCHEFFÉ, 1958). Primeiramente deve-se escolher o grau m do polinômio que será capaz de descrever a variável de resposta da mistura de q componentes com precisão; em seguida, são determinados os pontos de estudo e obtidos os dados da variável de resposta nestes pontos, por último, o resultado é ajustado ao polinômio (CORNELL, 2002). A quantidade de pontos é definida pela análise combinatória $\binom{q+m-1}{m}$, onde cada componente deve ser ensaiado em $(m+1)$ níveis igualmente espaçados entre zero e um, além das possíveis combinações dos componentes em diferentes proporções (CORNELL, 2002).

Esse tipo de planejamento é geralmente utilizado quando se tem um conhecimento prévio de como a propriedade que está sendo estudada pode se relacionar com os constituintes da mistura, facilitando na definição do grau do polinômio (SCHEFFÉ, 1963). Na FIGURA 6 são apresentados os pontos utilizados em um experimento rede simplex para três componentes.

FIGURA 6 - PONTOS DO PLANEJAMENTO REDE SIMPLEX



FONTE: A autora (2021).

Kashi et al. (2017) utilizou o experimento rede simplex para selecionar a melhor razão de mistura dos componentes: lodo de esgoto, resíduos de caixa de gordura e resíduos do processamento de carne, além de elucidar efeitos sinérgicos e antagonistas na produção de metano.

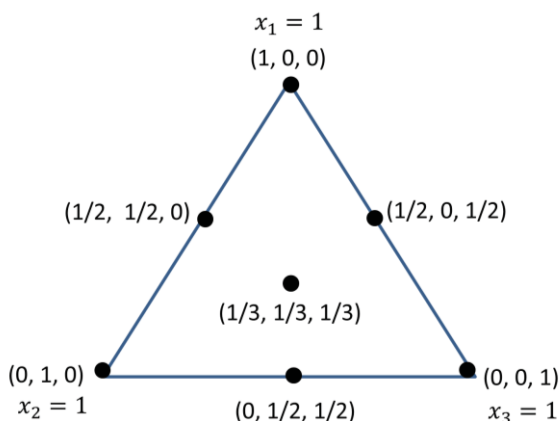
4.2.1.1 Centroide simplex

O planejamento centroide simplex foi apresentado por Scheffé (1963) como uma alternativa ao experimento rede simplex nos casos em que o pesquisador não dispõe do conhecimento prévio sobre como os componentes da mistura interferem na propriedade em estudo, pois existe apenas um polinômio a ser aplicado ao modelo dependendo apenas da quantidade de elementos na mistura (CORNELL, 2011).

No total, são ensaiados $(2q - 1)$ pontos: q pontos referentes aos componentes puros, $\binom{q}{2}$ permutações de $(1/2, 1/2, 0, \dots, 0)$, $\binom{q}{3}$ permutações de $(1/3, 1/3, 0, \dots, 0)$ e assim por diante até o ponto $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$ referente ao centroide geral da região simplex (CORNELL, 2011).

Na FIGURA 7 são apresentados os pontos utilizados em um experimento centroide simplex para três componentes.

FIGURA 7 - PONTOS DO PLANEJAMENTO CENTROIDE SIMPLEX



FONTE: A autora (2021).

Lee *et al.* (2019) aplicou experimento simplex-centroide para determinar as razões ótimas de mistura para co-digestão de resíduos de comida, esterco e lodo de esgoto, as variáveis de resposta utilizadas foram a produção de metano e a remoção de sólidos voláteis.

Já Rahman *et al.* (2019) utilizou experimento simplex-centroide para planejar a composição de dois conjuntos de mistura, um contendo excrementos de aves com bagaço de cana-de-açúcar e lama; e outro consistindo em restos de beterraba e lama.

Rao e Baral (2011) utilizaram experimento simplex-centroide para encontrar a mistura ótima que maximiza a produção de biogás, foram analisados dois conjuntos de mistura, contendo lodo de esgoto, esterco bovino e resíduo de jardinagem; e lodo de esgoto, esterco bovino e resíduo da produção de suco de frutas.

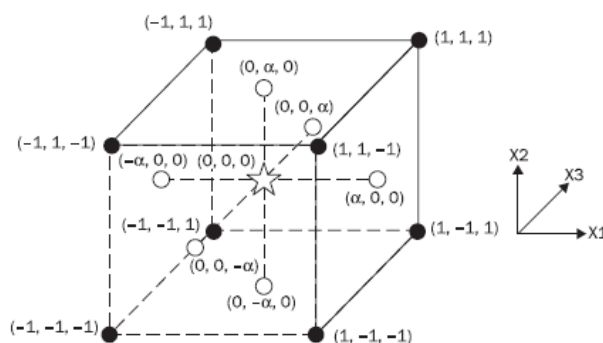
4.2.1.2 Design compósito central

Como um experimento fatorial de três níveis gera uma grande quantidade de pontos experimentais, métodos alternativos foram desenvolvidos para reduzir o número de experimentos necessários e ao mesmo tempo resultar em informações similares; dentre estes experimentos está o design compósito central (DCC) (GILES; MOUNT; WAGNER, 2004).

O design compósito central é frequentemente usado para construir um polinômio de segunda ordem para a variável resposta sem utilizar um experimento fatorial completo. Para estabelecer os coeficientes de um polinômio com termos quadráticos, o experimento deve ter pelo menos três níveis de cada fator. No DCC

existem três pontos diferentes: pontos fatoriais, centrais e axiais. Os pontos fatoriais (FIGURA 8) são vértices do cubo n-dimensional que vêm do experimento fatorial completo ou fracionário, onde os níveis dos fatores são codificados em -1, + 1 (SAHOO; BARMAN, 2012).

FIGURA 8 - DESIGN COMPÓSITO CENTRAL COM TRÊS FATORES



Fonte: Sahoo e Barman (2012).

O ponto central é o ponto no centro do espaço do projeto. Os pontos axiais estão localizados nos eixos do sistema de coordenadas simetricamente em relação ao ponto central a uma distância α do centro do projeto (SAHOO; BARMAN, 2012).

Cho *et al.* (2013) utilizou experimento compósito central para selecionar a melhor mistura para a co-digestão a seco de resíduos alimentícios e esterco, a variável de resposta utilizada foi a produção de metano.

Para investigar a factibilidade dos métodos experimento simplex-centroide e experimento compósito central na otimização da composição da alimentação de um co-digestor, Wang *et al.* (2013), analisaram diferentes misturas, utilizando a produção de metano como variável de resposta. Os autores concluíram que ambos os métodos são adequados.

Jacob e Banerjee (2014) compararam duas técnicas de otimização: experimento compósito central e redes neurais acopladas com algoritmos genéticos, visando solucionar o problema de acidificação na co-digestão de resíduos de batata e *Pistia stratiotes*. As variáveis independentes utilizadas foram concentração do substrato e do inóculo e proporção de *Pistia stratiotes* na mistura. Os autores concluíram que redes neurais foram mais eficientes.

4.3 CONCLUSÃO DA SEÇÃO

Pode-se concluir que métodos de ambas as categorias foram utilizados com frequência similar, sendo sete artigos que empregaram métodos estatísticos e cinco que utilizaram metodologias de otimização. No entanto os métodos estatísticos apresentam as seguintes desvantagens:

- Demandam um planejamento de experimentos prévio;
- É necessário um modelo que relacione adequadamente a variável resposta e as variáveis independentes;
- Podem requerer conhecimento prévio da relação entre a propriedade estudada e os constituintes da mistura.

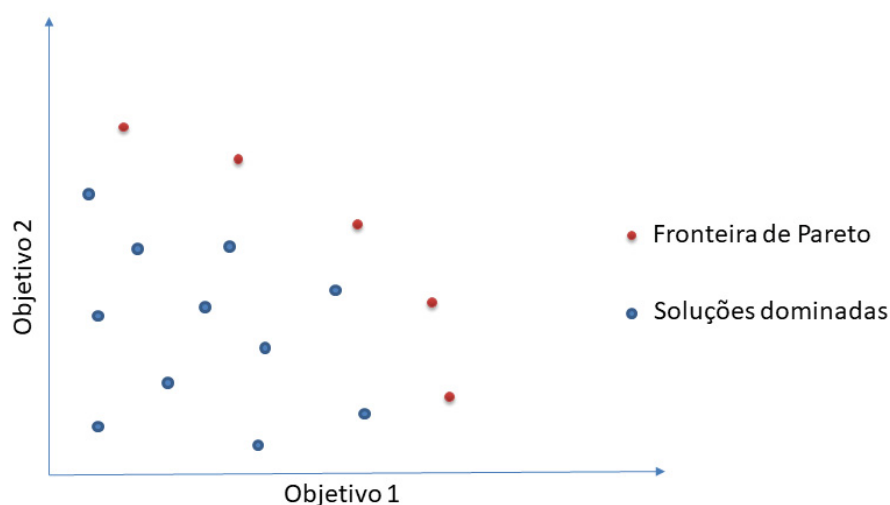
Dessa forma, optou-se por utilizar métodos de otimização para a resolução do problema de encontrar as misturas ideais que irão alimentar um co-digestor anaeróbio.

5 OTIMIZAÇÃO MULTI-OBJETIVO

Em problemas mono-objetivo procura-se maximizar ou minimizar uma variável específica. Nestes casos, otimizar consiste em encontrar a melhor solução possível, ou algo que se aproxime desta, que solucione o problema levando em conta seu conjunto de restrições.

No entanto, quando há a necessidade de potencializar simultaneamente dois ou mais objetivos, que frequentemente são conflitantes entre si, a otimalidade equivale à definida por Pareto (1964), na qual uma solução é ótima se não existir outra solução factível capaz de diminuir um critério sem causar um aumento simultâneo em ao menos outro fator. Consequentemente, a solução destes problemas não produz uma única resposta, mas um conjunto delas (chamado conjunto ótimo de Pareto) onde os resultados se distinguem por atenderem proporções diferentes de cada objetivo. As soluções contidas neste conjunto são chamadas de não dominadas e atendem aos seguintes critérios: i) não são piores que nenhuma outra solução conjunto em relação a todos os objetivos; ii) são melhores que as outras soluções em pelo menos um objetivo. O gráfico obtido a partir das soluções não dominadas é chamado de fronteira de Pareto (COELLO; ZACATENCO, 2006). Um exemplo de fronteira de Pareto é ilustrado na FIGURA 9.

FIGURA 9 - EXEMPLO DE FRONTEIRA DE PARETO



FONTE: A autora (2021).

Algoritmos evolutivos são uma boa alternativa para resolver problemas de otimização multi-objetivo, pois conseguem lidar com um conjunto de possíveis soluções de forma simultânea, permitindo que várias soluções do conjunto ótimo de Pareto sejam encontradas executando o código computacional uma única vez (ABBASS; SARKER, 2002). Dentre estes algoritmos está o Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância II, que foi o escolhido para resolver o problema de otimização multi-objetivo deste trabalho e será detalhado na próxima seção.

5.1 ALGORITMO GENÉTICO

Visa reproduzir o mecanismo de seleção natural onde o indivíduo mais adaptado da população sobrevive. Nos algoritmos genéticos, ao invés de indivíduos temos soluções distintas para o problema em questão e considera-se um conjunto de soluções no lugar da população. Os mecanismos empregados na seleção das melhores respostas para o problema assemelham-se aos do processo biológico: duas soluções selecionadas da população, de acordo com um critério específico, geram uma nova solução através do intercâmbio de suas características (processo chamado de crossover), durante a geração dos indivíduos da nova população alguns atributos das soluções são alterados propositalmente (processo chamado de mutação) ou clonados (processo chamado de elitismo). O processo de geração de novas populações se repete por um número pré-determinado de vezes ou até que não ocorram mais melhorias nas soluções. Os principais componentes relativos aos algoritmos genéticos apresentados por Talbi (2009) são os seguintes:

- Representação: aqui, um cromossomo representa uma solução para o problema, enquanto as variáveis de decisão são equivalentes aos genes. Os valores possíveis de uma variável de decisão são os alelos. Já o termo locus se refere a posição de cada variável de decisão (gene) em uma solução do problema (cromossomo);
- Inicialização da população: dentre as várias formas de inicialização podemos citar a geração aleatória, diversificação sequencial (onde a população é formada por amostras uniformemente retiradas do espaço de busca), inicialização heurística (a população é inicializada utilizando-se uma heurística como, por exemplo, a busca local);

- Estratégia de seleção: visa selecionar as melhores soluções para formarem a próxima geração. Dentre os métodos comumente empregados estão o método da roleta, amostragem estocástica, seleção por torneio e seleção baseada em classificação;
- Estratégia de reprodução: consiste em escolher mecanismos adequados de mutação e crossover. As mutações ocorrem segundo uma determinada probabilidade e proporcionam pequenas mudanças em um determinado indivíduo, elas podem ser produzidas, por exemplo, pela substituição do valor de um gene por um valor aleatório ou pela troca aleatória da posição dos genes. Já o crossover consiste em possibilitar que a nova geração herde característica de seus progenitores, onde um novo indivíduo é criado permutando segmentos dos cromossomos dos pais. Existem diversas abordagens para a forma com que os segmentos serão permutados, uma delas é a escolha aleatória dos segmentos de troca;
- Estratégia de substituição: consiste em determinar quais indivíduos irão formar a nova população, dentre as abordagens estão a substituição total (onde a nova geração é formada inteiramente por novos indivíduos), elitismo (seleciona os melhores progenitores e os melhores filhos) e substituição estacionária (onde a população atual é gerada pela substituição dos piores indivíduos da geração anterior).

5.1.1 Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância

O Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância (NSGA), proposto por Srinivas e Deb (1994), é uma variação do algoritmo genético para a resolução de problemas multi-objetivo. Nesta abordagem os indivíduos são classificados, com base na não dominância, em diferentes categorias antes que a seleção seja efetuada. Todos os indivíduos não dominados devem permanecer na mesma categoria e o processo continua até que todos os indivíduos sejam classificados. Devido à baixa eficiência do NSGA, Deb *et al.* (2002) propuseram um novo algoritmo, o Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância II (NSGA-II) que, além de levar em conta a dominância das soluções, também considera a densidade de soluções na

vizinhança de uma solução particular (distância de agrupamento) como critério de seleção.

O funcionamento do ranking de não dominância proposto por Deb *et al.* (2002) pode ser descrito da seguinte forma:

Variáveis:

S é uma matriz onde cada linha $S[p]$ armazena as soluções dominadas por cada uma das soluções p encontradas;

F é a matriz onde cada linha $F[i]$ armazena as soluções que compõem a fronteira i ;

N é o vetor onde as posições $N[p]$ armazenam o número de soluções que dominam cada solução p .

Início:

Para cada solução p **faça:**

Inicialize $S[p]$ como um vetor vazio;

Inicialize $N[p]$ como zero.

Para cada solução $q \neq p$ **faça:**

Compare os valores de cada valor das funções objetivo e verifique se a solução p domina a solução q ;

Caso a solução p domine q , então adicione a solução q ao vetor $S[p]$;

Caso a solução q domine a solução p , adicione 1 ao valor de $N[p]$.

Fim.

Se $N[p] = 0$:

Adicione p ao vetor $F[i]$ onde $i = 0$.

Fim.

$i = 0$;

Enquanto o vetor fronteira $F[i]$ não for vazio **faça:**

Inicialize um vetor vazio Q ;

Para cada solução p no vetor $F[i]$:

Para cada solução no vetor $S[p]$:

$N[p] = N[p] - 1$;

Se $N[p] = 0$:

Adicione q ao vetor Q .

Aumente o valor de i ;

Adicione o vetor Q na linha i da matriz F .

Fim.

Retorne a matriz F .

Fim.

O mecanismo de distância de multidão visa assegurar a diversidade das soluções em cada fronteira, privilegiando as soluções mais espalhadas no espaço de busca. O cálculo da distância é feito da seguinte forma:

Variáveis:

D é o vetor que armazena a distância de multidão de cada solução p em uma fronteira i ;

S_f é o vetor que armazena os valores dos objetivos $f = 1 \dots n$ de cada p em uma fronteira i , ordenados de forma crescente.

Início:

Para garantir que as soluções p que estão nos limites da fronteira i sejam sempre selecionadas defina $D[0] = D[z] = \infty$, onde z é a última posição no vetor D ;

Para as demais soluções p que não estão nos limites da fronteira i **faça**:

Inicialize os valores no vetor D destas soluções como sendo igual a zero;

Para cada função objetivo f , sobrescreva o valor da distância definida anteriormente utilizando a seguinte fórmula:

$$D[p] = \frac{D[p] + (S_f[p + 1] - S_f[p - 1])}{\max(S_f) - \min(S_f)}$$

Fim.

Fim.

Retorne o vetor D .

Fim.

Dessa forma, entre duas soluções pertencentes a diferentes fronteiras, aquela na melhor fronteira é escolhida. Já no caso de ambas as soluções pertencerem a

mesma fronteira, aquela que está em uma região menos densa será escolhida (DEB *et al.* 2002).

Após os genitores da próxima geração serem escolhidos, a população filha é gerada por meio de cruzamento e mutação. O pseudocódigo do algoritmo completo é apresentado abaixo:

Início:

Inicialize aleatoriamente uma população P_0 com tamanho N ;

Calcule os valores das funções objetivo para cada indivíduo;

Classifique os indivíduos da população com base na não dominância;

Até que o número máximo de gerações não seja atingido **faça:**

 Gere uma nova população:

 Selecione os novos genitores com base na classificação e na distância de multidão;

 Crossover e mutação;

 Calcule os valores das funções objetivo para cada indivíduo.

 Una a população genitora e a população filha;

 Classifique os indivíduos da população com base na não dominância;

 Crie as fronteiras de Pareto não dominadas;

 Calcule a distância de multidão para os pontos de cada fronteira;

Fim.

Retorne a fronteira de Pareto;

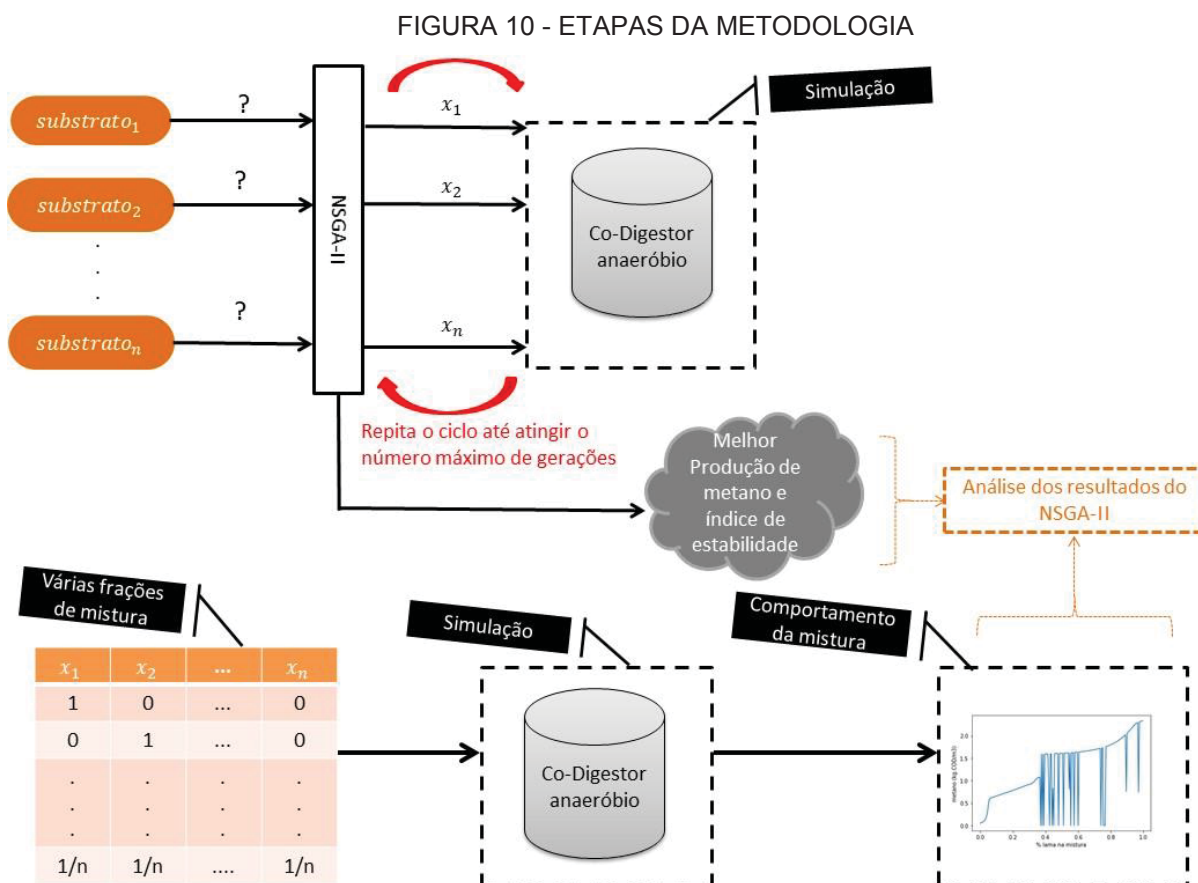
Fim.

6 METODOLOGIA

Nesta seção são apresentados o modelo de simulação da co-digestão, o modelo de otimização, o método de resolução das equações diferenciais relativas à simulação e todos os valores dos parâmetros necessários.

Primeiramente, o comportamento da produção de metano e da estabilidade mediante a variação das proporções dos componentes foi estudado detalhadamente simulando-se inúmeras misturas diferentes.

Em seguida, o NSGA-II foi utilizado para gerar misturas compostas por diferentes proporções de lama, esterco e lodo. Depois, cada mistura foi usada como entrada da simulação, feita usando o modelo ADM1. Os resultados da simulação forneceram a produção de metano e as concentrações usadas para calcular o índice de estabilidade, cujo cálculo será apresentado na seção 6.2. Por último, comparou-se a saída do NSGA-II com o comportamento da mistura a fim de verificar a otimalidade das respostas. Na FIGURA 10 é fornecida uma esquematização da metodologia desenvolvida.

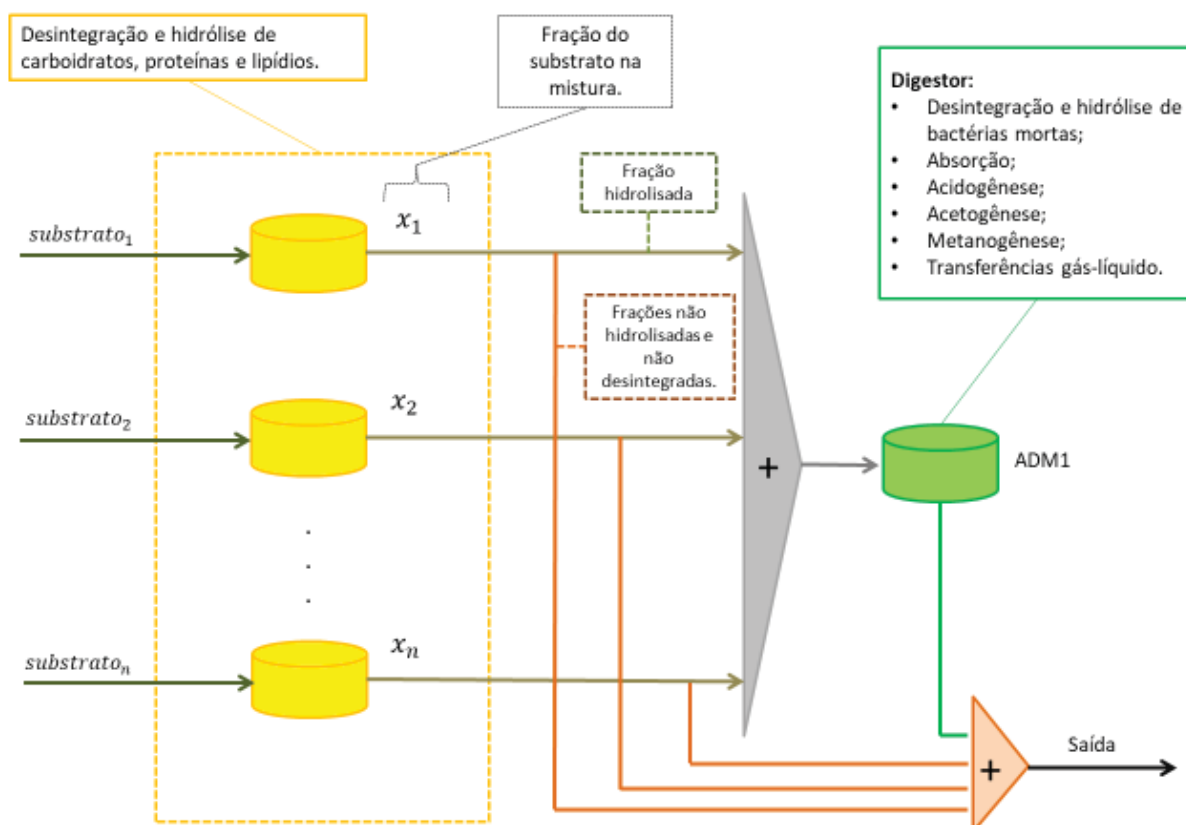


FONTE: A autora (2021).

6.1 SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO

Zaher *et al.* (2009) generalizaram o modelo ADM1 para considerar a degradação de dois ou mais resíduos que: (i) são diferentes em composição; (ii) possuem diferentes frações de carboidratos, proteínas, lipídios e inertes; e (iii) têm diferentes taxas de hidrólise de carboidratos, proteínas e lipídios. Ainda conforme Zaher *et al.* (2009), a seguinte adaptação ao ADM1 foi proposta: (i) considerar a hidrólise de carboidratos, proteínas e lipídios de cada resíduo em reatores separados; (ii) os produtos da hidrólise são combinados e usados como entrada para um único reator de digestão onde todas as reações biológicas do ADM1 são ativadas; e (iii) as frações não hidrolisadas ou não desintegradas não sofrem alterações no reator de digestão, já que a cinética de hidrólise no reator de digestão é aplicada apenas aos biossólidos (bactérias mortas) em decomposição. O diagrama esquemático desenvolvido para simulação de co-digestão é apresentado na FIGURA 11.

FIGURA 11 - DIAGRAMA DA SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO



FONTE: A autora (2021).

A única diferença entre a abordagem de co-digestão descrita por Zaher *et al.* (2009) e este trabalho é que a desintegração ocorreu nos reatores de hidrólise.

6.2 ANÁLISE DE ESTABILIDADE

Cook *et al.* (2017) propôs uma ferramenta de avaliação de estabilidade baseada em sete indicadores comumente utilizados: composição do biogás, pH, alcalinidade, amônia livre, ácidos graxos voláteis (AGV) totais, amônio e ácidos graxos de cadeia longa. O principal resultado da ferramenta proposta é a pontuação de estabilidade do digestor, que representa a estabilidade geral do processo com base nas informações fornecidas por cada indicador de estabilidade. A pontuação de estabilidade do digestor varia de zero, correspondendo a um digestor completamente instável, a um, correspondendo a um digestor altamente estável. Na TABELA 8 são fornecidos os intervalos de valor de cada indicador.

TABELA 8 - VALORES ADOTADOS PARA OS INDICADORES DE ESTABILIDADE

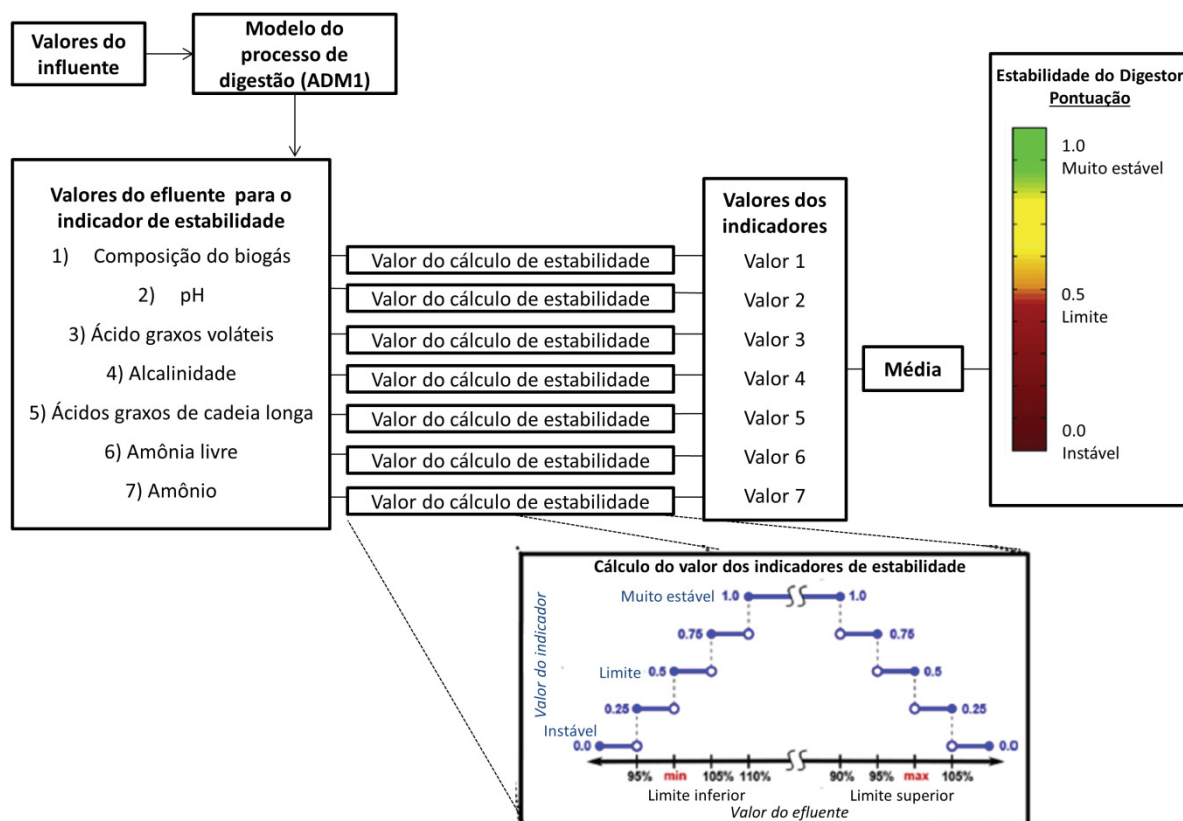
Indicador de estabilidade	Unidades	Valores estáveis	Fontes
Composição do biogás	% metano (por volume)	Mínimo 55	(Ferrer <i>et al.</i> , 2010; Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003)
pH	(-)	6,1 – 8,3	(Ferrer <i>et al.</i> , 2010; Grady <i>et al.</i> , 2011; Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003)
Alcalinidade ¹	g CaCO ₃ /L	2 - 20	(Alvarez <i>et al.</i> , 2010; Astals <i>et al.</i> , 2012; Murto <i>et al.</i> , 2004; Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003)
Amônia livre ²	mg NH ₃ – N/L	Máximo 200	(Chen <i>et al.</i> , 2008; Parameswaran e Rittmann, 2012; Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003; Wang <i>et al.</i> , 2012)
Ácidos graxos voláteis	mg COD/L	Máximo 3250	(Ferrer <i>et al.</i> , 2010; Hill <i>et al.</i> , 1987; Kusowski <i>et al.</i> , 2013)
Amônio ³	mg NH ₄ ⁺ – N/L	Máximo 5000	(Parameswaran e Rittmann, 2012; Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003)
Ácidos graxo de cadeia longa	mg COD/L	Máximo 1400	(Neves <i>et al.</i> , 2009; Salminen <i>et al.</i> , 2000)

FONTE: Adaptado de Cook *et al.* (2017).

As concentrações dos componentes marcados foram obtidas pelas equações: ¹ $(61 \times S_{ncO_3^-})/1,22$
² $17,031 \times S_{nh_3^-}$ ³ $(S_{IN} - S_{nh_3^-}) \times 18,031$

Para calcular a pontuação de estabilidade do digestor, uma função escada foi desenvolvida para identificar as cinco classificações de estabilidade em cada indicador: altamente estável (classificação de 1,0), limite estável (classificação de 0,5), completamente instável (classificação de 0,0), entre altamente estável e limite estável (classificação de 0,75), e entre limite instável e completamente instável (classificação de 0,25); em seguida, o valor final da pontuação de estabilidade é obtido pela média dos valores dos sete indicadores de estabilidade. Um exemplo de cálculo seria: tanto um digestor com pH igual a 6,7 (110% do limite inferior de estabilidade, que é igual a 6,1) como um de pH igual a 7,5 (90% do limite superior de estabilidade, que é 8,3) resultariam em um valor do indicador igual a um, já um digestor com pH igual a 8,3 (100% do limite superior de estabilidade) resultaria em um valor do indicador igual a 0,25. O detalhamento do cálculo do índice de estabilidade é fornecido na FIGURA 12.

FIGURA 12 - CÁLCULO DO ÍNDICE DE ESTABILIDADE



FONTE: Adaptado de Cook *et al.* (2017).

6.3 ALGORITMO GENÉTICO DE CLASSIFICAÇÃO POR NÃO DOMINÂNCIA II

No NSGA-II proposto, cada indivíduo carrega $(q-1)$ genes que equivalem à porcentagem de cada elemento q na mistura, sendo que o valor de uma das porcentagens fica sempre em função das demais, de forma a atingir uma soma igual a um. Isso foi feito para manter os valores dentro do espaço Simplex.

A avaliação do quão adequado é o indivíduo é feita a partir da produção de metano e do índice de estabilidade obtidos pela simulação da co-digestão utilizando as porcentagens de mistura que ele carrega. A estabilidade é dada pelo indicador desenvolvido por Cook *et al.* (2017), apresentado na seção 6.2. Os objetivos a serem atingidos são maximizar tanto a produção de metano como o índice de estabilidade. Nas próximas subseções serão detalhadas as etapas do algoritmo.

6.3.1 Inicialização

Com o objetivo de gerar frações aleatórias dentro do espaço Simplex, a inicialização do NSGA-II foi feita da seguinte forma:

Início:

$limite = 1;$

Até que sejam definidas as $(q-1)$ frações **faça:**

$fração_i = \text{número aleatório dentro do intervalo de 0 a } limite;$

$limite = limite - fração_i;$

Fim.

$fração_q = 1 - \sum_{i=0}^{q-1} fração_i;$

Fim.

6.3.2 Seleção

Cada novo indivíduo foi gerado a partir de dois progenitores selecionados aleatoriamente da melhor fronteira da geração atual. Esse processo foi repetido até atingir um número de novos indivíduos igual ao da população atual. A nova geração foi formada somando os novos indivíduos e os indivíduos da população atual, portanto a cada nova geração o número de indivíduos dobra. Dessa forma não houve

necessidade de implementação de mecanismos de proteção aos indivíduos mais adaptados nas etapas de crossover e mutação, pois eles são conservados integralmente nas próximas gerações.

6.3.3 Mutação

O mecanismo de mutação utilizado foi a execução do procedimento de inicialização sempre que, durante a geração de novos indivíduos, o valor da probabilidade de mutação (obtido aleatoriamente de um intervalo de zero a um) fosse maior que 0,8.

6.3.4 Crossover

Para a geração de novos indivíduos a partir das características de dois progenitores procedeu-se da seguinte forma:

Início:

R = valor aleatório entre 0 e 1;

Se $R > 0,5$:

Para cada fração $(q - 1)$ da mistura **faça**:

$$fração_q = \frac{fração_{qgenitor_1} + fração_{qgenitor_2}}{2}$$

Caso contrário:

Para cada fração $(q - 1)$ da mistura **faça**:

$$fração_q = \left| \frac{fração_{qgenitor_1} - fração_{qgenitor_2}}{2} \right|$$

$$fração_q = 1 - \sum_{i=0}^{q-1} fração_i;$$

Fim.

6.4 VALORES UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO

Os valores dos diversos parâmetros utilizados na simulação se encontram na TABELA 9.

TABELA 9 - VALORES DOS PARÂMETROS ADOTADOS

Sigla	Parâmetro	Valor	Unidade
$f_{sl,xc}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em sólidos solúveis inertes	0.1	-
	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em sólidos insolúveis inertes	0.2	-
$f_{ch,xc}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em carboidratos	0.2	-
$f_{pr,xc}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em proteínas	0.2	-
$f_{li,xc}$	Rendimento da conversão de compostos orgânicos complexos em lipídios	0,3	
N_{xc}	Concentração de nitrogênio nos compostos orgânicos complexos particulados	0.0376/14	kmol N. kgCOD ⁻¹
N_I	Quantidade de nitrogênio em compostos inertes	0.06/14	kmol N. kgCOD ⁻¹
N_{aa}	Quantidade nitrogênio em aminoácidos	0.007	kmol N. kgCOD ⁻¹
C_{xc}	Quantidade de carbono nos compostos orgânicos complexos particulados	0.02786	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{sl}	Quantidade de carbono partículas solúveis inertes	0.03	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{ch}	Quantidade de carbono carboidratos	0.0313	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{pr}	Quantidade de carbono proteínas	0.03	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{li}	Quantidade de carbono lipídios	0.022	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{xl}	Quantidade de carbono partículas não solúveis inertes	0.03	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{su}	Quantidade de carbono açúcares	0.0313	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{aa}	Quantidade de carbono aminoácidos	0.03	kmol C. kgCOD ⁻¹
$f_{fa,li}$	Rendimento da conversão de lipídios para ácidos graxos	0.95	-
C_{fa}	Quantidade de carbono nos ácidos graxos	0.0217	kmol C. kgCOD ⁻¹
$f_{h2,su}$	Rendimento da conversão de açúcar em H ₂	0.19	-
$f_{bu,su}$	Rendimento da conversão de açúcar em butirato	0.13	-
$f_{pro,su}$	Rendimento da conversão de açúcar em propionato	0.27	-
$f_{ac,su}$	Rendimento da conversão de açúcar em acetato	0.41	-
N_{bac}	Quantidade de nitrogênio bactérias	0.08/14	kmol N. kgCOD ⁻¹
C_{bu}	Quantidade de carbono butirato	0.025	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{pro}	Quantidade de carbono propionato	0.0268	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{va}	Quantidade de carbono valerato	0.024	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{ac}	Quantidade de carbono no acetato	0.0313	kmol C. kgCOD ⁻¹
C_{bac}	Quantidade de carbono bactérias	0.0313	kmol C. kgCOD ⁻¹
	Yield dos açúcares	0.1	-
$f_{h2,aa}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em H ₂	0.06	-
$f_{va,aa}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em valerato	0.23	-
$f_{bu,aa}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em butirato	0.26	-
$f_{pro,aa}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em propionato	0.05	-

$f_{ac,aa}$	Rendimento da conversão de aminoácidos em acetato	0.40	-
C_{va}	Quantidade de carbono no valerato	0.024	kmol C. kgCOD ⁻¹
Y_{su}	Yield dos açúcares	0,1	-
Y_{aa}	Yield dos aminoácidos	0.08	-
Y_{fa}	Yield dos ácidos graxos	0.06	-
Y_{c4}	Yield do butirato e valerato	0.06	-
Y_{pro}	Yield do propionato	0.04	-
C_{ac}	Quantidade de carbono no acetato	0.0156	kmol C. kgCOD ⁻¹
Y_{ac}	Yield do acetato	0.05	-
Y_{h2}	Yield do H_2	0.06	-

FONTE: Rosén e Jeppsson (2006).

Na TABELA 10 são listados os parâmetros bioquímicos que foram utilizados na simulação.

TABELA 10 - PARÂMETROS BIOQUÍMICOS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO

Sigla	Parâmetro	Valor	Unidade
k_{dis}	Taxa de desintegração dos compostos orgânicos complexos	0.5	d ⁻¹
$k_{hyd,ch}$	Taxa de hidrólise de carboidratos	10	d ⁻¹
$k_{hyd,pr}$	Taxa de hidrólise de proteínas	10	d ⁻¹
$k_{hyd,li}$	Taxa de hidrólise de lipídios	10	d ⁻¹
$K_{S,IN}$	Coefficiente de meia saturação de nitrogênio	1e-4	kmol. m ⁻³
$k_{m,su}$	Taxa máxima de absorção de monossacarídeos	30	d ⁻¹
$K_{S,su}$	Coefficiente de meia saturação de monossacarídeos	0.5	kg COD. m ⁻³
$pH_{UL,aa}$	Limite superior de pH para absorção de aminoácido	5.5	-
$pH_{LL,aa}$	Limite inferior de pH para absorção de aminoácido	4	-
$k_{m,aa}$	Taxa máxima de absorção de aminoácido	50	d ⁻¹
$K_{S,aa}$	Coefficiente de meia saturação de aminoácidos	0.3	kg COD. m ⁻³
$k_{m,fa}$	Taxa máxima de absorção de ácido graxo	6	d ⁻¹
$K_{S,fa}$	Coefficiente de meia saturação de ácido graxo	0.4	kg COD. m ⁻³
$I_{h2,fa}$	Coefficiente para 50% de inibição da absorção de ácido graxo pelo H_2	5e-6	kg COD. m ⁻³
$k_{m,c4}$	Taxa máxima de absorção de valerato e butirato	20	d ⁻¹
$K_{S,c4}$	Coefficiente de meia saturação de butirato e valerato	0.2	kg COD. m ⁻³
$I_{h2,c4}$	Coefficiente para 50% de inibição da absorção de valerato e butirato pelo H_2	1e-5	kg COD. m ⁻³
$k_{m,pro}$	Taxa máxima de absorção de propionato	13	d ⁻¹
$K_{S,pro}$	Coefficiente de meia saturação de propionato	0.1	kg COD. m ⁻³

$I_{h2,pro}$	Coeficiente para 50% de inibição da absorção de propionato pelo H_2	3.5e-6	kg COD. m^{-3}
$k_{m,ac}$	Taxa máxima de absorção do acetato	8	d^{-1}
$K_{S,ac}$	Coeficiente de meia saturação do acetato	0.15	kg COD. m^{-3}
I_{nh3}	Coeficiente para 50% de inibição da absorção de acetato pelo NH_3	0.0018	$kmol. m^{-3}$
$pH_{UL,ac}$	Limite superior de pH para absorção de acetato	7	-
$pH_{LL,ac}$	Limite inferior de pH para absorção de acetato	6	-
$k_{m,h2}$	Taxa máxima de absorção do H_2	35	d^{-1}
$K_{S,h2}$	Coeficiente de meia saturação do H_2	7e-6	kg COD. m^{-3}
$pH_{UL,h2}$	Limite superior de pH para absorção de H_2	6	-
$pH_{LL,h2}$	Limite inferior de pH para absorção de H_2	5	-
$k_{dec,X_{su}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de açúcar	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{aa}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de aminoácido	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{fa}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de ácido graxo	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{c4}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de valerato e butirato	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{pro}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de propionato	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{ac}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de acetato	0.02	d^{-1}
$k_{dec,X_{h2}}$	Taxa de morte das bactérias consumidoras de H_2	0.02	d^{-1}

FONTE: Rosén e Jeppsson (2006).

Na TABELA 11 são listados os parâmetros físico-químicos que foram utilizados na simulação.

TABELA 11 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO

Parâmetro	Valor	Unidade
Constante universal dos gases ideais (R)	0.083145	bar. $m^3. kmol^{-1}. K^{-1}$
T_{base}	298.15	K
T_{ad}	308.15	K
Constante de dissociação ácida da água (K_w)	$10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{55900}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	$kmol. m^{-3}$
Constante de dissociação ácida do valerato ($K_{a,va}$)	$10^{-4,86}$	$kmol. m^{-3}$
Constante de dissociação ácida do butirato ($K_{a,bu}$)	$10^{-4,82}$	$kmol. m^{-3}$
Constante de dissociação ácida do propionato ($K_{a,pro}$)	$10^{-4,88}$	$kmol. m^{-3}$
Constante de dissociação ácida do acetato ($K_{a,ac}$)	$10^{-4,76}$	$kmol. m^{-3}$

Constante de dissociação ácida do gás carbono (K_{a,CO_2})	$10^{-6,35} \cdot \exp\left(\frac{7646}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	kmol. m ⁻³
Constante de dissociação ácida do nitrogênio inorgânico ($K_{a,IN}$)	$10^{-9,25} \cdot \exp\left(\frac{51965}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	kmol. m ⁻³
Constante ácido base do valerato ($k_{A,Bva}$)	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Constante ácido base do butirato ($k_{A,Bbu}$)	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Constante ácido base do propionato ($k_{A,Bpro}$)	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Constante ácido base do acetato ($k_{A,Bac}$)	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Constante ácido base do gás carbono (k_{A,BCO_2})	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Constante ácido base do nitrogênio inorgânico ($k_{A,BIN}$)	1.10 ¹⁰	m ³ . kmol ⁻¹ . d ⁻¹
Pressão atmosférica (P_{atm})	1.013	bar
Pressão parcial da água (S_{gas,h_2o})	$0,0313 \cdot \exp\left(5290 \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	bar
Coefficiente de resistência do tubo (k_p)	5.10 ⁴	m ³ . d ⁻¹ . bar ⁻¹
Coefficiente global de transferência líquido-gás ($k_L a$)	200	d ⁻¹
Coefficiente da lei de Henry para H ₂ (K_{H,h_2})	$7,8^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-4180}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	kmol. m ⁻³ . bar ⁻¹
Coefficiente da lei de Henry para CH ₄ (K_{H,ch_4})	$0,0014 \cdot \exp\left(\frac{-14240}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	kmol. m ⁻³ . bar ⁻¹
Coefficiente da lei de Henry para CO ₂ (K_{H,CO_2})	$0,035 \cdot \exp\left(\frac{-19410}{100.R} \cdot \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{ad}}\right)\right)$	kmol. m ⁻³ . bar ⁻¹

FONTE: Rosén e Jeppsson (2006).

Na TABELA 12 são listados os parâmetros dimensionais que foram utilizados na simulação.

TABELA 12 - PARÂMETROS DIMENSIONAIS ADOTADOS NA SIMULAÇÃO

Parâmetro	Valor	Unidade
Volume da fração líquida do digestor (V_{lig})	3400	m ³
Volume da fração gasosa do digestor (V_{gas})	300	m ³
Vazão dos líquidos no digestor (q)	170	m ³ . d ⁻¹

FONTE: Rosén e Jeppsson (2006).

6.5 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Para cada substrato o modelo ADM1 requer uma caracterização físico-química, em termos de sua composição bioquímica (carboidratos, proteínas, lipídios) e compostos portadores de carga (ácidos, bases, sais). As características cinéticas

do substrato (conteúdo inerte e rapidez de degradação) também são necessárias como entradas (BATSTONE, 2002).

Devido a limitações técnicas, neste trabalho optou-se por substratos previamente caracterizados disponíveis na literatura. Os dados foram obtidos do trabalho de Fisgativa *et al.* (2020), no qual os autores determinaram as variáveis de entrada do ADM1 utilizando as metodologias de análise físico-química e fracionamento; dos onze diferentes substratos caracterizados pelos autores, foram escolhidos para este trabalho apenas três tendo como critério de seleção a facilidade com que poderiam ser encontrados no território brasileiro. Os substratos escolhidos são detalhados no QUADRO 4.

QUADRO 4 - DETALHAMENTO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS

Substrato	Descrição
Lama	Lama da criação de suínos centrifugada
Esterco	Esterco de gado com baixo teor de palha
Lodo	Lodo de esgoto secundário de planta de tratamento de efluentes municipal

FONTE: Adaptado de Fisgativa *et al.* (2020).

Os valores de todas as variáveis de entrada necessárias para a simulação do ADM1 são fornecidos na TABELA 13.

TABELA 13 - CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A SIMULAÇÃO DA CO-DIGESTÃO

	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_I	S_{cat}	S_{an}
Lama	0,26	0	0	0,13	0	0	0,01	0	0	0,09	0,11	0	0,04	0,02
Lodo	4,08	10,6	1,39	0	0	0,06	0,05	0	0	0,03	0,02	0	0,02	0,02
Esterco	2,95	0,15	0,17	0	0	0	0	0	0	0,10	0,05	0	0,1	0,02
	X_C	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_I		
Lama	0	0,5	0	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0,03		
Lodo	0	6,3	16	2,10	0	0	0	0	0	0	0	0,08		
Esterco	0	84,2	4,3	4,90	0	0	0	0	0	0	0	2,29		

FONTE: Fisgativa *et al.* (2020).

S_{IC} medido em $kmol C.m^{-3}$; S_{IN} medido em $kmol N.m^{-3}$; S_{cat} e S_{an} medidos em $kmol.m^{-3}$; demais variáveis medidas em $kgCOD.m^{-3}$.

As constantes de hidrólise de cada resíduo utilizado são apresentadas na TABELA 14.

TABELA 14- CONSTANTES DE HIDRÓLISE DOS SUBSTRATOS

	$k_{hyd,ch}$	Unidade
Lama	0,25	d^{-1}
Lodo	0,27	d^{-1}
Esterco	0,08	d^{-1}

FONTE: Fisgativa *et al.* (2020).

6.6 RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

A efetividade da resolução de um sistema de equações diferenciais depende do método escolhido, que pode ser do tipo explícito ou implícito. Métodos explícitos (família Runge-Kutta, por exemplo) calculam o estado do sistema num tempo posterior ao estado atual do sistema, são relativamente simples, no entanto, sua estabilidade depende da escolha de passos pequenos (SÜLI; MAYERS, 2003). Já os métodos implícitos encontram a solução resolvendo uma equação que envolve o estado atual e posterior do sistema, apesar de serem mais complexos, são mais estáveis diante a diferentes tamanhos de passos, sendo usados em problemas em que o uso de um método explícito exigiria passos de tempo impraticavelmente pequenos para manter os erros limitados (SÜLI; MAYERS, 2003).

Os sistemas de equações diferenciais podem ser rígidos ou não rígidos. Um sistema é denominado rígido se este contém partes que podem levar a rápidas mudanças na solução do problema enquanto outras acarretam mudanças muito lentas. De acordo com Rosén e Jeppsson (2006), o ADM1 é um sistema com alta rigidez, possuindo tanto variáveis que se modificam em questão de segundos como variáveis que levam meses para mudarem.

A resolução de sistemas rígidos requer métodos específicos de solução, de modo a evitar um longo tempo de simulação e instabilidades no sistema. Postawa, Szczygieł e Kułazynski (2020) apontam que os métodos implícitos fornecem boa acurácia e velocidade de resolução (454 a 1.787 passos) em comparação com métodos explícitos (mais de $2,5 \times 10^8$ passos).

Dentre os métodos implícitos utilizados para resolução de sistemas rígidos, escolheu-se o método *Backward Differentiation Formulas* (BFD), que é um dos métodos mais populares e eficientes para a resolução de problemas rígidos (SÜLI e MAYERS, 2003; Postawa, Szczygieł e Kułazynski, 2020). A fórmula geral do método BFD para um problema de valor inicial de k ordem é dada pela equação (72).

$$\sum_{i=0}^k \alpha_i y_{n-i} = h\beta_0 f(t_n, y_n) \quad (72)$$

Os métodos de ordem k , com passos de tamanho h , da família BFD são listados abaixo, métodos com k maior que seis não são utilizados por não serem estáveis (SÜLI; MAYERS, 2003)

$$\begin{aligned} y_{n+1} + y_n &= hf_{n+2} \\ 3y_{n+2} - 4y_{n+1} + y_n &= 2hf_{n+2} \\ 11y_{n+3} - 18y_{n+2} + 9y_{n+1} - 2y_n &= 6hf_{n+3} \\ 25y_{n+4} - 48y_{n+3} + 36y_{n+2} - 16y_{n+1} + 3y_n &= 12hf_{n+4} \\ 137y_{n+5} - 300y_{n+4} + 300y_{n+3} - 200y_{n+2} + 75y_{n+1} - 12y_n &= 60hf_{n+5} \\ 147y_{n+6} - 360y_{n+5} + 450y_{n+4} - 400y_{n+3} + 255y_{n+2} - 72y_{n+1} + 10y_n &= 60hf_{n+6} \end{aligned}$$

Para a resolução das equações diferenciais do ADM1 utilizou-se o método BFD disponível na biblioteca *scipy.integrate.BDF* do Python que adota uma abordagem que adequa a ordem utilizada com base no erro estimado, mantendo o tamanho do passo invariável.

Para resolução do sistema de equações diferenciais é necessário que se estabeleça um conjunto de condições iniciais. Para simular o processo na fase de *startup*, como condição inicial do co-digestor todas as variáveis iniciais foram igualadas a zero, exceto as concentrações de biomassa, que foram todas configuradas para o valor 0,001 (TABELA 15), isso foi feito porque uma certa quantidade de inóculo deve ser adicionada no digestor para fornecer os microrganismos necessários para iniciar as reações (RAHMAN *et al.*, 2019).

TABELA 15 - CONDIÇÕES INICIAIS DA SIMULAÇÃO

Variável	Valor	Unidade
S_{su}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{aa}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{fa}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{pa}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{pu}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{pro}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{ac}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{h2}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{ch4}	0	kgCOD. m ⁻³
S_{IC}	0	kmol C. m ⁻³
S_{IN}	0	kmol N. m ⁻³

S_I	0	kgCOD. m ⁻³
X_C	0	kgCOD. m ⁻³
X_{ch}	0	kgCOD. m ⁻³
X_{pr}	0	kgCOD. m ⁻³
X_{li}	0	kgCOD. m ⁻³
X_{su}	0	kgCOD. m ⁻³
X_{aa}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{fa}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{c4}	0,01	kgCODm ⁻³
X_{pro}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{ac}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{h2}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_I	0	kgCOD. m ⁻³
S_{cat}	0	kmol. m ⁻³
S_{an}	0	kmol. m ⁻³

FONTE: A autora (2021).

7 RESULTADOS

7.1 VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO DO ADM1

Para verificar se o modelo ADM1 foi corretamente implementado, comparou-se os resultados obtidos pela simulação com os encontrados em Rosén e Jeppsson (2006), para os mesmos dados. Os valores de entrada que foram utilizados encontram-se na TABELA 16 e a comparação com os resultados obtidos na literatura são apresentados na TABELA 17.

TABELA 16 - ENTRADA DA SIMULAÇÃO OBTIDA DA LITERATURA

Variável	Valor	Unidade
S_{su}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{aa}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{fa}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{va}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{bu}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{pro}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{ac}	0,001	kgCOD. m ⁻³
S_{h2}	$1, 10^{-8}$	kgCOD. m ⁻³
S_{ch4}	$1, 10^{-5}$	kgCOD. m ⁻³
S_{IC}	0,04	kmol C. m ⁻³
S_{IN}	0,01	kmol N. m ⁻³
S_I	0,02	kgCOD. m ⁻³
X_C	2	kgCOD. m ⁻³
X_{ch}	5	kgCOD. m ⁻³
X_{pr}	20	kgCOD. m ⁻³
X_{li}	5	kgCOD. m ⁻³
X_{su}	0	kgCOD. m ⁻³
X_{aa}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{fa}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{c4}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{pro}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{ac}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_{h2}	0,01	kgCOD. m ⁻³
X_I	25	kgCOD. m ⁻³
S_{cat}	0,04	kmol. m ⁻³
S_{an}	0,02	kmol. m ⁻³

FONTE: Rosén e Jeppsson (2006).

A condições iniciais foram as mesmas de Rosén e Jeppsson (2006). Os desvios em relação ao valor da literatura podem ser atribuídos à diferença entre o solucionador de equações diferenciais e na utilização de outra linguagem de programação. O tempo necessário para que a simulação atingisse o estado estacionário (*warm up period*) foi de 400 dias, esse valor é maior que o encontrado em Rosén e Jeppsson (2006), que

foi de 200 dias, e menor que o relatado por Nguyen (2014), que foi de 1000 dias. O tempo médio da simulação foi igual a 60 segundos.

Para validar a simulação da co-digestão, procurou-se obter com o substrato segmentado em duas partes os mesmos resultados da digestão com somente um substrato. Procedeu-se da seguinte forma:

- 1) Para a co-digestão foram simulados dois substratos idênticos e com a mesma composição do substrato utilizado na simulação da mono-digestão. Consequentemente, como entrada de cada um dos reatores que são responsáveis apenas pela desintegração e hidrólise se utilizou os mesmos valores de entrada definidos na Tabela 16;
- 2) As saídas de cada um dos reatores de desintegração e hidrólise foram multiplicadas por 0,5 e somadas. Dessa forma, caso a simulação destes reatores estiver correta, a concentração obtida pela soma das saídas deve ser igual ao resultado apresentado em Rosén e Jeppsson (2006) para os produtos da hidrólise e desintegração. Esse procedimento é valido pois as reações de hidrólise e desintegração são lineares;
- 3) As variáveis de entrada S_{aa} , S_{su} , S_{fa} , X_{ch} , X_{pr} , X_{li} , X_I , S_I e X_C do reator de digestão foram iguais à mistura obtida da soma das saídas dos reatores de desintegração e hidrólise. As demais variáveis permaneceram iguais às definidas na Tabela 16.

Os resultados obtidos e o erro relativo percentual obtido com relação aos valores obtidos da literatura encontram-se nas colunas cinco e seis da TABELA 17, respectivamente.

Tabela 17 - RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO

		ROSÉN E JEPSSON (2006)	SIMULAÇÃO DA MONO- DIGESTÃO	ERRO REL. (%)	SIMULAÇÃO DA CO- DIGESTÃO	ERRO REL. (%)
X_C	kgCOD. m ⁻³	0,308697664	0,307048231	-0,5343	0,307051671	-0,5332
X_{ch}	kgCOD. m ⁻³	0,02794724	0,027930828	-0,0587	0,027930862	-0,0586
X_{pr}	kgCOD. m ⁻³	0,102574106	0,102557694	-0,0160	0,102557728	-0,0160
X_{li}	kgCOD. m ⁻³	0,02948305	0,029458431	-0,0835	0,029458483	-0,0833
X_I	kgCOD. m ⁻³	25,61739533	25,61409622	-0,0129	25,61410335	-0,0129
S_{su}	kgCOD. m ⁻³	0,01195483	0,011954817	-0,0001	0,011954809	-0,0002
S_{aa}	kgCOD. m ⁻³	0,00531474	0,005314727	-0,0002	0,005314726	-0,0003
S_{fa}	kgCOD. m ⁻³	0,098621401	0,098616399	-0,0051	0,098616135	-0,0053

S_{va}	kgCOD. m ⁻³	0,011625006	0,011991173	3,1498	0,011989822	3,1382
S_{bu}	kgCOD. m ⁻³	0,01325073	0,012936349	-2,3726	0,012934889	-2,3836
S_{pro}	kgCOD. m ⁻³	0,015783666	0,015782938	-0,0046	0,015782898	-0,0049
S_{ac}	kgCOD. m ⁻³	0,197629717	0,200077178	1,2384	0,200043194	1,2212
S_{h2}	kgCOD. m ⁻³	2,35945E-07	2,35867E-07	-0,0331	2,3586E-07	-0,0360
S_{ch4}	kgCOD. m ⁻³	0,055088776	0,054804737	-0,5156	0,054804765	-0,5156
S_I	kgCOD. m ⁻³	0,328697664	0,327048111	-0,5018	0,327051666	-0,5008
S_{IC}	kmol C. m ⁻³	0,152677871	0,152849788	0,1126	0,152849901	0,1127
S_{IN}	kmol N. m ⁻³	0,130229816	0,130514699	0,2188	0,130514169	0,2183
X_{su}	kgCOD. m ⁻³	0,420165982	0,419913655	-0,0601	0,419914463	-0,0599
X_{aa}	kgCOD. m ⁻³	1,179171799	1,178984021	-0,0159	1,17898462	-0,0159
X_{fa}	kgCOD. m ⁻³	0,243035345	0,242834861	-0,0825	0,242835524	-0,0822
X_{c4}	kgCOD. m ⁻³	0,431921106	0,407537785	-5,6453	0,40758094	-5,6353
X_{pro}	kgCOD. m ⁻³	0,137305909	0,137261691	-0,0322	0,137261835	-0,0321
X_{ac}	kgCOD. m ⁻³	0,760562658	0,744982429	-2,0485	0,745011524	-2,0447
X_{h2}	kgCOD. m ⁻³	0,317022953	0,312323547	-1,4824	0,312332037	-1,4797
S_{cat}	kgCOD. m ⁻³	0,04	0,04	0,0000	0,04	0,0000
S_{an}	kgCOD. m ⁻³	0,02	0,02	0,0000	0,02	0,0000
S_{va}	kgCOD. m ⁻³	0,011596247	0,011961683	3,1513	0,011960332	3,1397
S_{bu}	kgCOD. m ⁻³	0,013220826	0,012907328	-2,3712	0,012905868	-2,3823
S_{pro}	kgCOD. m ⁻³	0,015742783	0,015742294	-0,0031	0,015742254	-0,0034
S_{ac}	kgCOD. m ⁻³	0,197241155	0,199686146	1,2396	0,199652169	1,2224
S_{hco3}	kmol C. m ⁻³	0,142777479	0,142992119	0,1503	0,142992239	0,1504
S_{nh3}	kmol N. m ⁻³	0,004090928	0,00412317	0,7881	0,004123069	0,7857
$S_{gas,h2}$	kgCOD. m ⁻³	1,0241E-05	1,02672E-05	0,2558	1,0267E-05	0,2539
$S_{gas,ch4}$	kgCOD. m ⁻³	1,62560721	1,620401625	-0,3202	1,620402337	-0,3202
$S_{gas,co2}$	kmol C. m ⁻³	0,014150535	0,01409081	-0,4221	0,0140908	-0,4221

FONTE: A autora (2021).

Analisando a TABELA 17, verifica-se que o modelo utilizado para a co-digestão obteve aproximadamente os mesmos resultados do modelo da mono-digestão, apresentando os mesmos desvios em relação aos valores da literatura, podendo-se concluir que sua implementação foi satisfatória.

7.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA MISTURA

Na TABELA 18, constam os valores obtidos para a simulação dos componentes isoladamente.

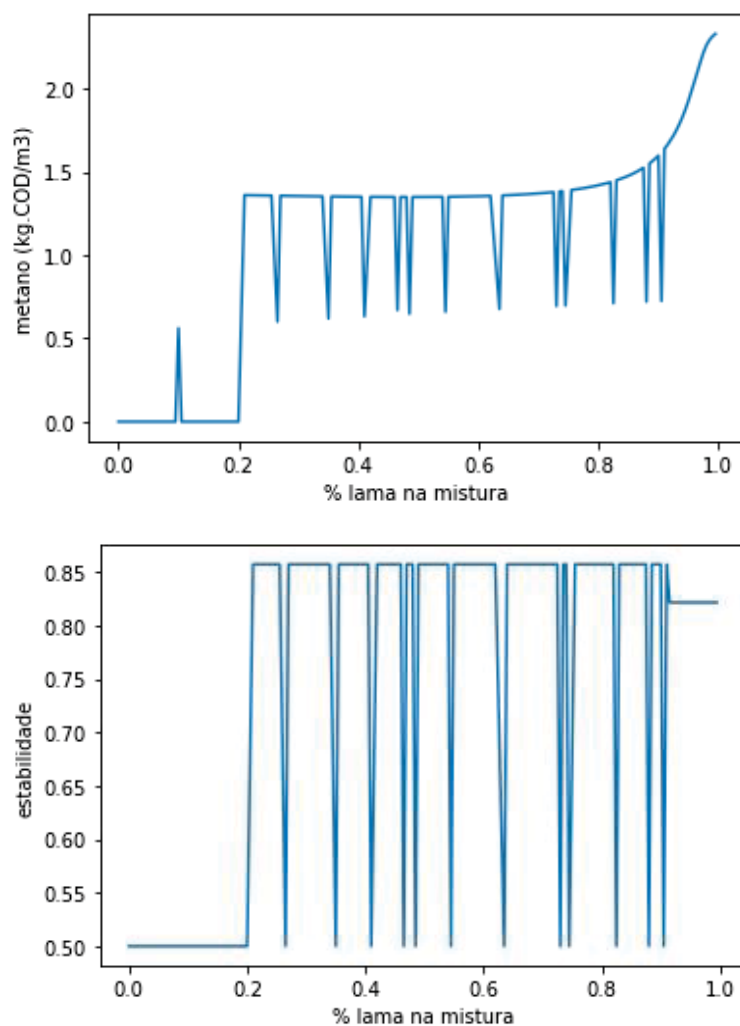
TABELA 18 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO PARA OS COMPONENTES ISOLADOS

Proporção (V/V)	Lama		Esterco		Lodo	
	Metano kgCOD. m ⁻³	Estabilidade	Metano kgCOD. m ⁻³	Estabilidade	Metano kgCOD. m ⁻³	Estabilidade
100%	2,3399	0,821	4,53E-05	0,5	5,19E-02	0,5

FONTE: A autora (2021).

Nas FIGURAS 13, 14 e 15 são apresentados os gráficos contendo os resultados da simulação para uma análise da variação da concentração dos componentes na mistura, com as proporções variando em intervalos de 0,005.

FIGURA 13 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE LAMA NA MISTURA COM ESTERCO

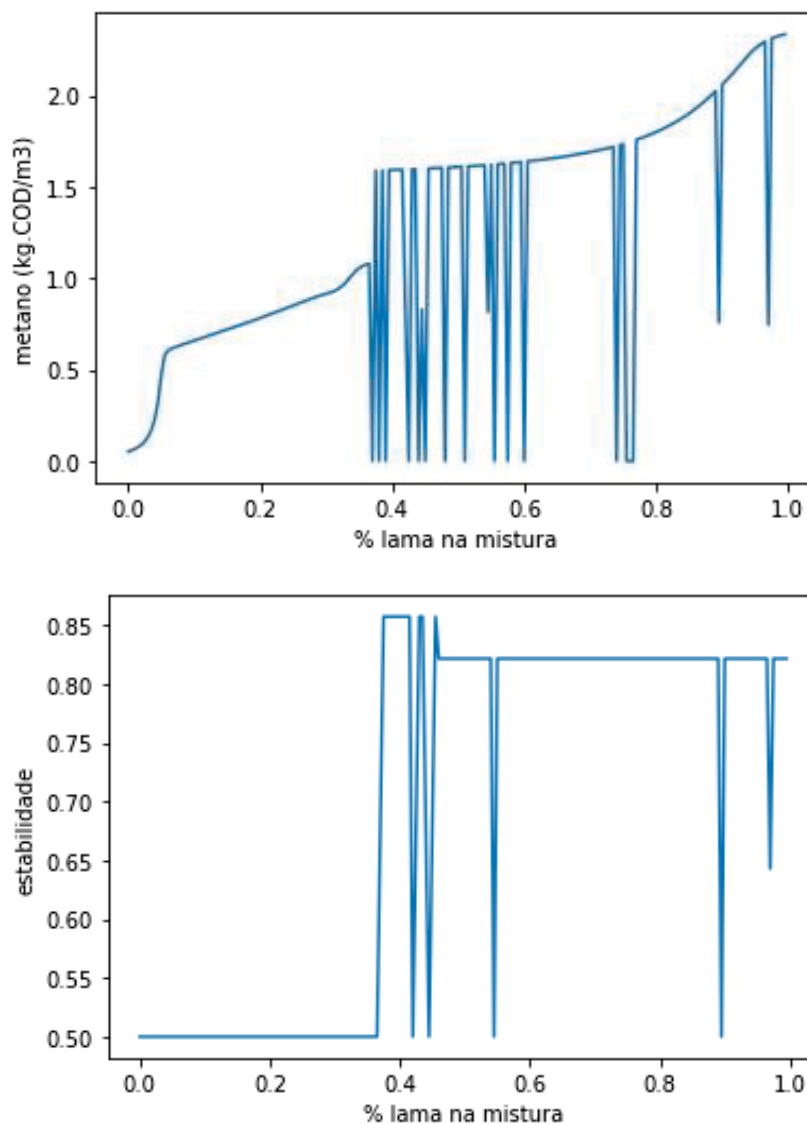


FONTE: A autora (2021).

A análise das FIGURAS 13, 14 e 15 revela uma falta de sensibilidade dos resultados da simulação do modelo ADM1 utilizado, já que pequenas variações acarretaram uma grande mudança nos indicadores apresentados. Isso é um indício de que a implementação do método BDF utilizada para a solução das equações diferenciais, disponível na biblioteca *scipy.integrate.BDF* do Python, não foi a mais adequada para a solução do presente problema. Contudo, um estudo mais

aprofundado sobre os diferentes fatores que afetam a implementação do método BDF está fora do escopo deste trabalho.

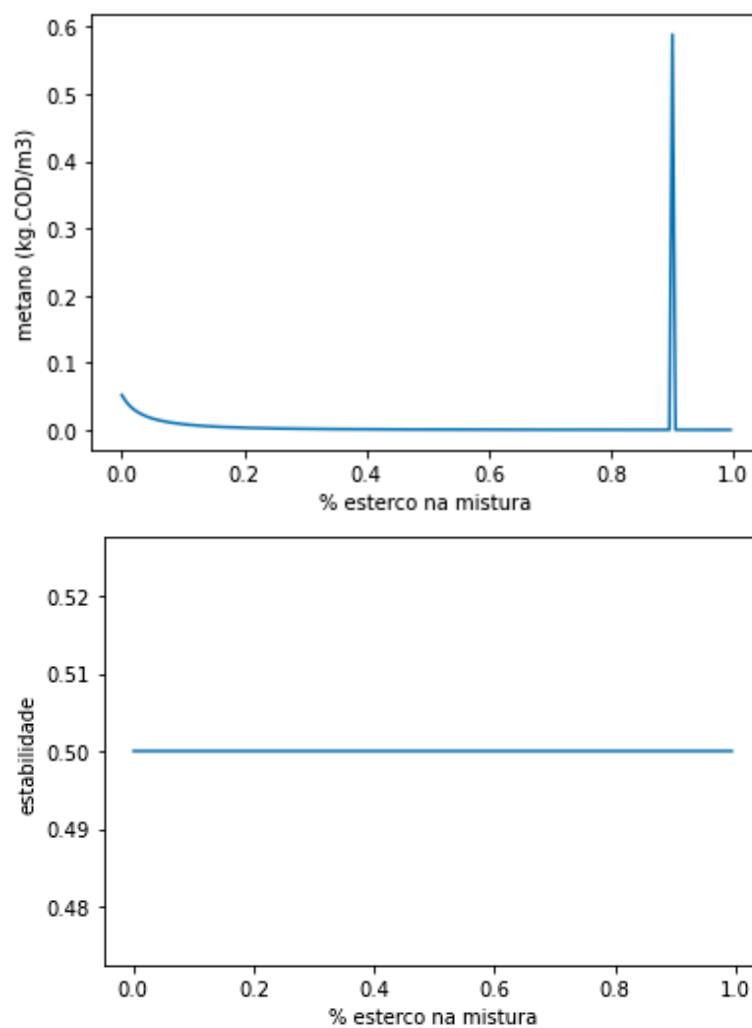
FIGURA 14 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE LAMA NA MISTURA COM LODO



FONTE: A autora (2021).

As oscilações não inviabilizam a análise do comportamento da mistura para o escopo deste trabalho e nem a aplicação do NSGA-II. Logo, ao desconsiderá-las, podemos notar uma tendência crescente no aumento da produção de metano conforme a porcentagem de lama na mistura aumenta. Já para a estabilidade, o maior valor é atingido quando a proporção de lama fica em torno de 40%.

FIGURA 15 - ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ESTERCO NA MISTURA COM LODO

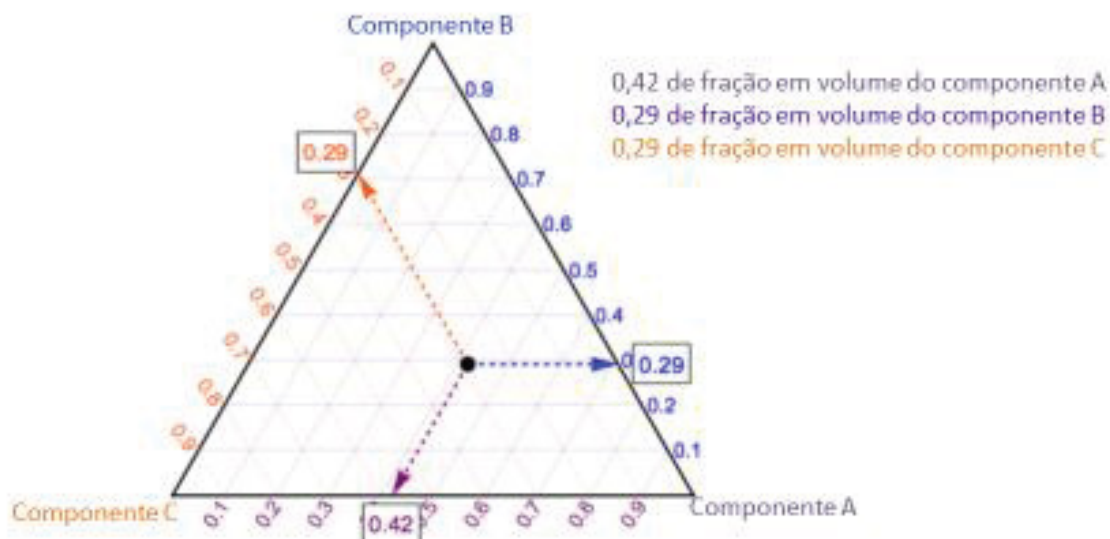


FONTE: A autora (2021).

Com relação à mistura de lodo e esterco (FIGURA 15) a estabilidade permaneceu constante com as mudanças na proporção dos componentes. Quanto à produção de metano, houve um pico no ponto contendo 90% de esterco, levando em consideração as tendências de comportamento apresentadas pelas outras misturas analisadas, é possível inferir que o máximo apresentado no gráfico provavelmente decorreu de um erro na resolução do modelo ADM1. Desconsiderando este ponto, a mistura atinge uma produção de metano máxima igual a 0,0519 no ponto com 0% de esterco (100% de lodo).

Para a análise das misturas contendo três componentes gerou-se 500 misturas com diferentes composições de forma aleatória. Para facilitar a leitura dos diagramas ternários que são apresentados nesta seção, a FIGURA 16 apresenta um exemplo de como obter as concentrações de um ponto representado no diagrama.

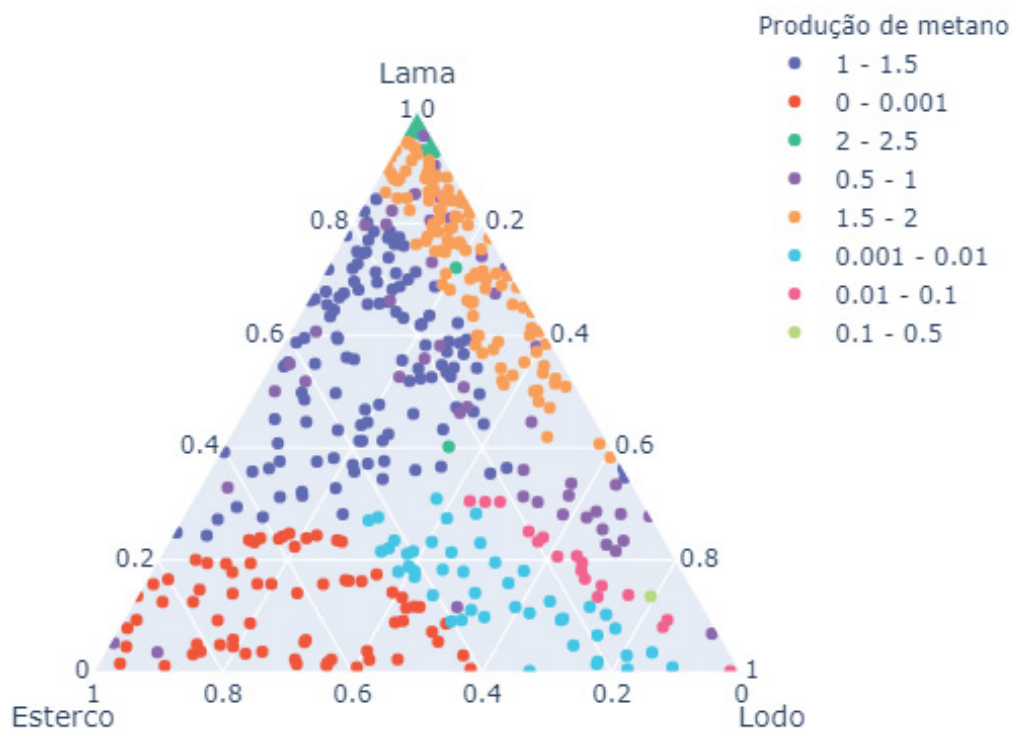
FIGURA 16 - EXEMPLO DE LEITURA DOS PONTOS EM UM DIAGRAMA TERNÁRIO



FONTE: A autora (2021).

Os pontos correspondentes às 500 misturas foram plotados nos diagramas ternários apresentados nas FIGURAS 17 e 18.

FIGURA 17 - DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A PRODUÇÃO DE METANO DAS MISTURAS CONTENDO TRÊS COMPONENTES

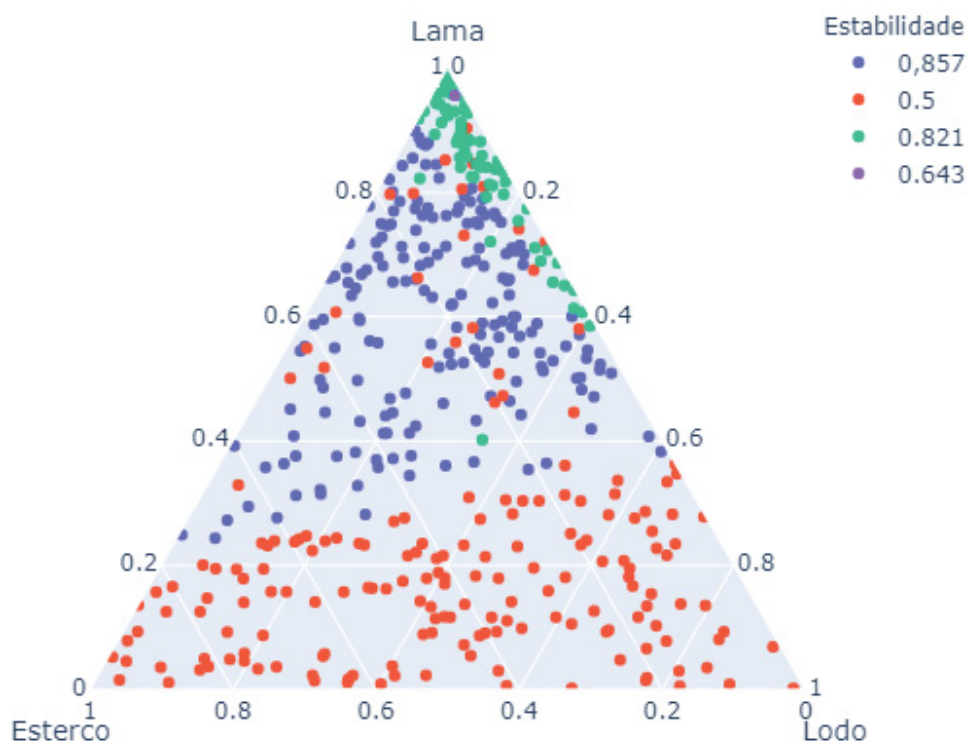


FONTE: A autora (2021).

Pela análise da FIGURA 17, verifica-se que em geral produção de metano é:

- Muito alta para misturas compostas por, aproximadamente, mais de 92% de lama e menos de 1% de esterco;
- Alta para misturas compostas por em torno de 1% a 60% de lodo, 40 a 90% de lama e menos de 12% de esterco;
- Média para misturas contendo cerca de 30 a 80% de lama, menos de 80% de lodo e mais de 20% de esterco;
- Baixa para misturas com menos de 30% de lama;

FIGURA 18 - DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A ESTABILIDADE DAS MISTURAS CONTENDO TRÊS COMPONENTES



FONTE: A autora (2021).

Pela análise da FIGURA 18, verifica-se que em geral a estabilidade é:

- Muito alta para misturas contendo entre de 40 e 90% de lama;
- Alta para misturas com mais de 60% de lama, menos de 40% de lodo e menos de 7% esterco;
- Baixa para misturas com menos de 20% de lama, ou com entre 20 e 40% de lama e mais de 30% de lodo.

Na TABELA 19, encontram-se detalhadas as proporções das misturas com os melhores valores para produção de metano e estabilidade.

TABELA 19 - MISTURAS COM OS MELHORES INDICADORES

%Lama - %Esterco - %Lodo	Produção de metano	Estabilidade
0,91 - 0,09 - 0	1,6382	0,857
0,995 - 0,005 - 0	2,3286	0,821
0,995 - 0 - 0,005	2,3357	0,821
0,455 - 0 - 0,545	1,6010	0,857
0 - 0,9 - 0,1	0,5882	0,5
0,9988 - 1,68E-05 - 0,001	2,3390	0,821
0,7900 - 0,0557 - 0,1543	1,6324	0,857

FONTE: A autora (2021).

Dessa forma, nota-se um aumento na estabilidade e na produção de metano conforme a porcentagem de lama na mistura aumenta. Com relação às proporções dos outros componentes, uma proporção predominante de lodo resulta em uma maior produção de metano do que uma proporção predominante de esterco.

Pode-se concluir que no caso estudado a mistura dos componentes não é vantajosa quando o objetivo principal é gerar metano. Porém, proporções corretas na mistura de lama, esterco e lodo produzem melhores resultados do que a utilização destes dois últimos componentes isoladamente, logo, consiste em uma boa alternativa para melhorar o tratamento destes resíduos. Além disso, não foi possível obter uma produção máxima de metano conjuntamente com a maior estabilidade, constatação semelhante é feita em relação ao desempenho do tratamento termofílico em relação ao mesofílico (vide seção 2.4.2). No entanto, não há evidência de que um aumento na produção de metano sempre resultará em uma diminuição da estabilidade, SAMBUSITI et al. (2013), por exemplo, conseguiu melhorar ambos parâmetros realizando um pré-tratamento dos substratos com hidróxido de sódio.

7.3 OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO NSGA-II

A população foi iniciada com dez indivíduos e o algoritmo foi executado até que se atingissem cinco gerações, o que foi suficiente para alcançar a convergência em todas as misturas. Os resultados da otimização são apresentados na TABELA 20.

TABELA 20 - RESULTADO DO NSGA-II PARA A MISTURA

Mistura	Fronteira ótima de Pareto			
	<u>Proporções na mistura</u>	<u>Metano</u> (kg.COD.m ⁻³)	<u>Estabilidade</u> (%)	<u>Tempo de execução (s)</u>
Lama e esterco	(0,8719 – 0,1281)	1,5173	0,8571	1993
	(0,9800 - 0,0200)	2,2597	0,8214	
Lama e lodo	(0,4577- 0,5423)	1,6014	0,8571	1940
	(0,9883 – 0,0117)	2,3292	0,8214	
Esterco e Lodo	(0,0172 – 0,9828)	0,0322	0,5	756
Lama, esterco e lodo	(0,9833 – 0,0157 – 0,001)	2,3344	0,8214	2511
	(0,8893 – 0,0835 - 0,0272)	1,6378	0,8571	

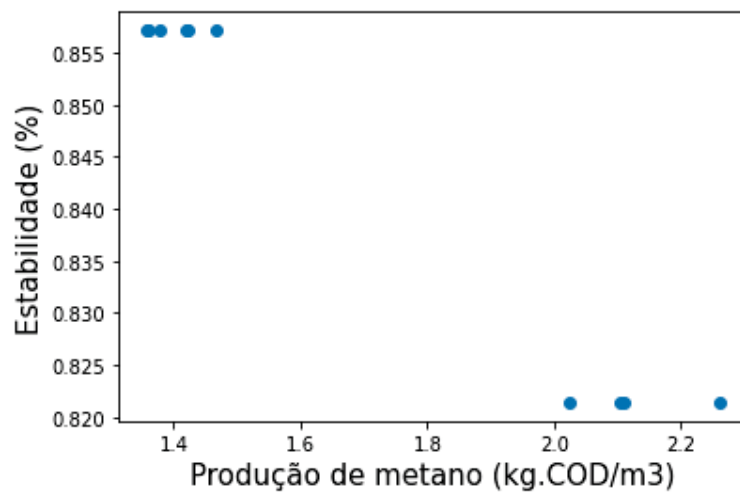
FONTE: A autora (2021).

A partir da análise da TABELA 20 é possível verificar:

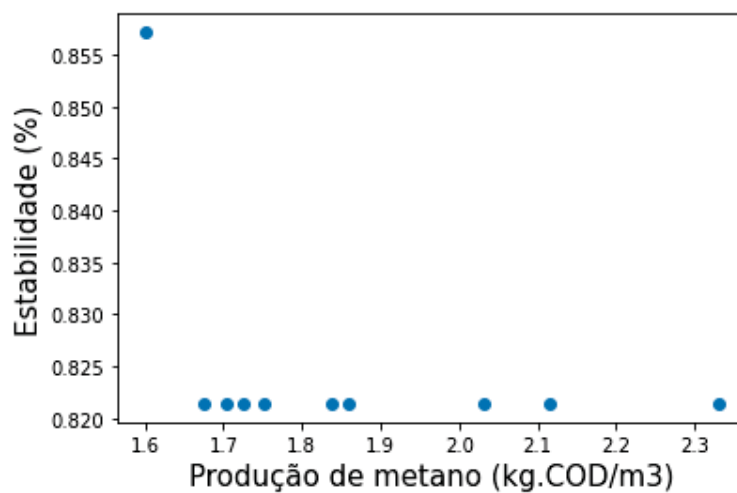
- Os resultados da mistura de lama e esterco ficaram próximos aos valores ótimos encontrados na seção 7.2;
- Os resultados da mistura de lama e lodo estão condizentes com os apresentados nos gráficos da FIGURA 14 onde nota-se uma elevação da estabilidade para razões de lama na mistura em torno de 0,4 e uma maior produção de metano conforme a proporção de lama se aproxima de um.
- Os resultados para a mistura de esterco e lodo indicam que o algoritmo não conseguiu escapar do máximo local de produção de metano (região onde a proporção de lodo na mistura é maior que 90% conforme a FIGURA 15). No entanto, devemos levar em conta que o pico no gráfico corresponde a um único ponto, o que dificulta sua localização;
- Para a mistura dos três componentes, os valores retornados pelo NSGA-II ficaram muito próximos dos ótimos encontrados na seção 7.2.

A lista dos gráficos que apresentam todas as soluções obtidas para cada mistura é apresentada na FIGURA 19, onde cada ponto representa uma solução obtida pelo algoritmo e os eixos do gráfico correspondem aos valores de estabilidade e de produção de metano de cada solução.

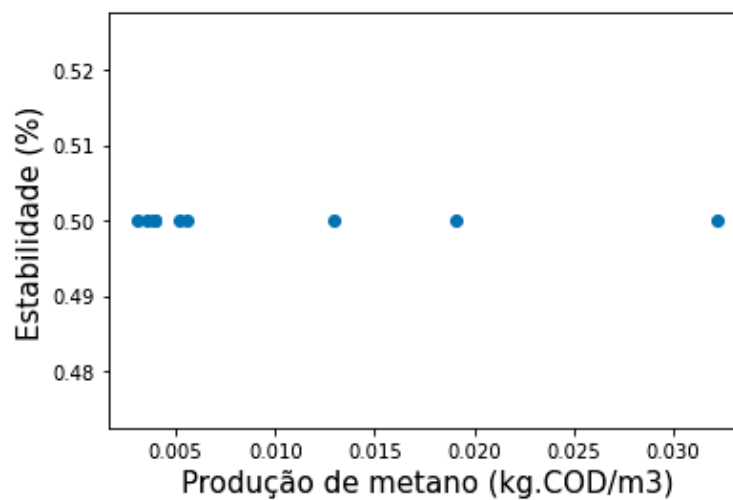
FIGURA 19 – SOLUÇÕES OBTIDAS PARA CADA MISTURA



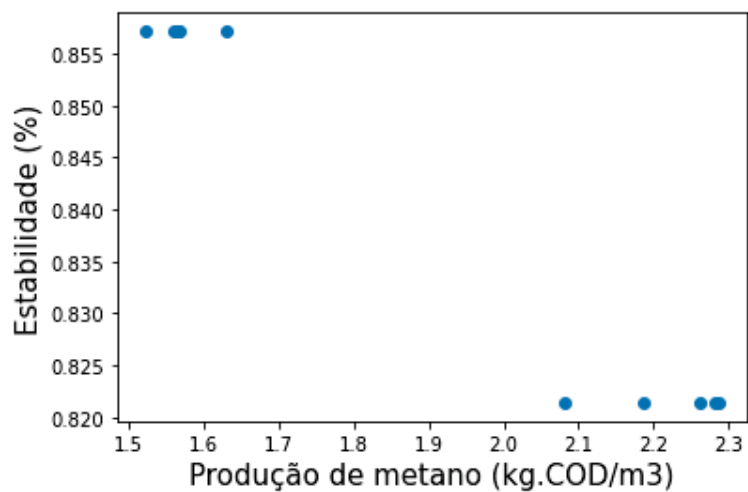
(a) Lama e esterco



(b) Lama e lodo



(c) Esterco e lodo



(d) Lama, esterco e lodo

FONTE: A autora (2021).

Por fim, é possível concluir que o NSGA-II apresentou uma performance satisfatória, a despeito da não linearidade do problema e das inúmeras oscilações apresentadas geradas na simulação com o ADM1.

8 CONCLUSÃO

Este trabalho analisou a aplicação do método NSGA-II, associado ao modelo de simulação ADM1, na resolução do problema de encontrar a proporção ideal de cada componente em uma mistura que irá alimentar um co-digestor.

Para simular a co-digestão anaeróbia, foram feitas adaptações ao modelo matemático do ADM1. As modificações foram bem sucedidas, obtendo resultados iguais ao da mono-digestão quando utilizado o mesmo componente na forma de fracionada.

A análise do comportamento da produção de metano e da estabilidade mediante a variação das proporções dos componentes revelou que altas porcentagens de lama na mistura levam a uma maior produção de metano e que é possível melhorar a estabilidade da digestão da lama adicionando-se esterco e/ou lodo. Contudo, existe um balanço entre a estabilidade e a produção de metano, pois não foi possível encontrar uma mistura que obtivesse valores máximos para ambos indicadores.

O NSGA-II convergiu para a solução final dentro do intervalo de cinco gerações, sendo capaz de encontrar proporções de mistura com boa produção de metano, bons indicadores de estabilidade e com valores condizentes com os da análise detalhada do comportamento das misturas.

Em trabalhos futuros podem ser realizados testes com misturas formadas por componentes diferentes dos estudados. Além disso, é imprescindível a análise de outras implementações do método de resolução do sistema de equações diferenciais, de forma a obter uma simulação mais precisa da co-digestão. Também poderia ser investigada a aplicação do NSGA-II com outros mecanismos de mutação, seleção e crossover. Por fim, empregar as misturas encontradas pelo NSGA-II na alimentação de um reator em escala laboratorial poderia servir como forma de validação experimental da metodologia desenvolvida neste trabalho.

Espera-se que este trabalho tenha contribuído para a ampliação do conhecimento sobre os complexos mecanismos por trás da co-digestão anaeróbia e que a possibilidade de otimização deste método sirva como fomento para a ampliação de sua aplicação no tratamento de resíduos e na produção de energia renovável, de forma a tornar possível o desenvolvimento sustentável e o bem estar ambiental e socioeconômico das gerações futuras.

REFERÊNCIAS

- ABBASS, Hussein A.; SARKER, Ruhul. The Pareto differential evolution algorithm. **International Journal on Artificial Intelligence Tools**, v. 11, n. 04, p. 531-552, 2002.
- AHRING, Birgitte Kiær; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, Irini. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 43, n. 3, p. 559-565, 1995.
- ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource technology**, v. 101, n. 4, p. 1153-1158, 2010.
- ANGELIDAKI, Irini; ELLEGAARD, Lars; AHRING, Birgitte Kiær. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. **Biotechnology and bioengineering**, v. 42, n. 2, p. 159-166, 1993.
- ANGELIDAKI, Irini; ELLEGAARD, Lars; AHRING, Birgitte K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. **Biotechnology and bioengineering**, v. 63, n. 3, p. 363-372, 1999.
- ANDERSON, G., SALLISP, P., UYANIK, S. Anaerobic treatment processes. In **Handbook of Water and Wastewater Microbiology**, pp. 391-426. London: Academic Press, 2003.
- ANDREWS, John F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 707-723, 1968.
- ARENA. **Biogas – time to start cooking with renewable gas?** 1 jul. 2019. Australian Government. Australian Renewable Energy Agency – ARENA. Disponível em: < <https://arena.gov.au/blog/biogas-time-to-start-cooking-with-renewable-gas/> > Acesso em: 22 mar. 2020.
- ASTALS, S. et al. Co-digestion of pig manure and glycerine: experimental and modelling study. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 4, p. 1091-1096, 2011.
- BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.
- BATSTONE, Damien J. et al. The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). **Water Science and technology**, v. 45, n. 10, p. 65-73, 2002.
- BELTRAMO, Tetyana et al. Artificial neural network prediction of the biogas flow rate optimised with an ant colony algorithm. **Biosystems Engineering**, v. 143, p. 68-78, 2016.
- BENATO, Alberto; MACOR, Alarico. Italian biogas plants: Trend, subsidies, cost, biogas composition and engine emissions. **Energies**, v. 12, n. 6, p. 979, 2019.
- BENATO, Alberto; MACOR, Alarico. Biogas engine waste heat recovery using organic Rankine cycle. **Energies**, v. 10, n. 3, p. 327, 2017.
- BRASIL. Lei Nº 10.438, de 26 de abril de 2002. Brasília, DF, 26 de abril de 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2002/L10438.htm>. Acesso em: 22 mar. 2020.
- BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Brasília, DF, 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 22 mar. 2020.

- BRASIL. Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Brasília, DF, 31 de agosto de 1981. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm>. Acesso em: 22 mar. 2020.
- BRUNO, Joan Carles; ORTEGA-LÓPEZ, Víctor; CORONAS, Alberto. Integration of absorption cooling systems into micro gas turbine trigeneration systems using biogas: case study of a sewage treatment plant. **Applied energy**, v. 86, n. 6, p. 837-847, 2009.
- CECCHI, F., TRAVERSO, P., PAVAN, P., BOLZONELLA, D. INNOCENTI, L. Characteristics of the OFMSW and Behavior of the Anaerobic Digestion Process. **ChemInform**, 34, 2003.
- CHEN, Ye; CHENG, Jay J.; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.
- CHERNICHARO, C.A. **Anaerobic reactors**. New Delhi: IWA publishing, 2007.
- CHO, Si-Kyung et al. Statistical optimization of mixture ratio and particle size for dry co-digestion of food waste and manure by response surface methodology. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 7, p. 1493-1496, 2013.
- CHOI, Angelo Earvin Sy; PARK, Hung Suck. Fuzzy multi-objective optimization case study based on an anaerobic co-digestion process of food waste leachate and piggery wastewater. **Journal of environmental management**, v. 223, p. 314-323, 2018.
- COELLO, Carlos A. Coello; CORTÉS, Nareli Cruz. Solving multiobjective optimization problems using an artificial immune system. **Genetic programming and evolvable machines**, v. 6, n. 2, p. 163-190, 2005.
- COLDEBELLA, Anderson et al. Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bonivocultura de leite. **Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.
- CONAMA. Resolução Nº 375, de 29 de agosto de 2006. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>> Acesso em: 28 mar. 2020.
- COOK, Sherri M. et al. A stability assessment tool for anaerobic codigestion. **Water research**, v. 112, p. 19-28, 2017.
- CORNELL. John A. **A primer on experiments with mixtures**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 372p.
- CORNELL, John A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. 3. Ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 680p.
- DEB, Kalyanmoy et al. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II. **IEEE transactions on evolutionary computation**, v. 6, n. 2, p. 182-197, 2002.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- DOS SANTOS, Ivan Felipe Silva et al. Assessment of potential biogas production from multiple organic wastes in Brazil: Impact on energy generation, use, and emissions abatement. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 131, p. 54-63, 2018.
- ENITAN, Abimbola M. et al. Optimization of biogas generation using anaerobic digestion models and computational intelligence approaches. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 309-335, 2017.
- EASTMAN, John A.; FERGUSON, John F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. **Water Pollution Control Federation**, p. 352-366, 1981.

- FERRER, Iveta; VÁZQUEZ, Felicitas; FONT, Xavier. Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. **Bioresource technology**, v. 101, n. 9, p. 2972-2980, 2010.
- FISGATIVA, Henry et al. Comprehensive determination of input state variables dataset required for anaerobic digestion modelling (ADM1) based on characterisation of organic substrates. **Data in brief**, v. 29, p. 105212, 2020.
- FOGLER, Scott H. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009, 851 p.
- FRICKE, Klaus et al. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. **Waste Management**, v. 27, n. 1, p. 30-43, 2007.
- GARCÍA-GEN, Santiago; RODRÍGUEZ, Jorge; LEMA, Juan M. Optimisation of substrate blends in anaerobic co-digestion using adaptive linear programming. **Bioresource technology**, v. 173, p. 159-167, 2014.
- GILES JR, Harold F.; MOUNT III, Eldridge M.; WAGNER JR, John R. **Extrusion: the definitive processing guide and handbook**. William Andrew, 2004.
- GIRAULT, R. et al. A waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics. **Water Research**, v. 46, n. 13, p. 4099-4110, 2012.
- GÜLLÜ, Hamza; GIRISKEN, Serkan. Performance of fine-grained soil treated with industrial wastewater sludge. **ENVIRONMENTAL earth sciences**, v. 70, n. 2, p. 777-788, 2013.
- GHAZAWI, Z.I. A. D.; KHEDAYWI, TAISIR; GOUNEEM, Alaa. Pollution reduction and reuse of sludge waste in asphalt paving mixtures. In: **Proceedings of the 4th International Conference on Energy Systems, Environment, Entrepreneurship and Innovation (ICESEEI'15), February**. 2015. p. 22-24.
- GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LOVE, N.G., FILIPE, C.D.M. **Biological Wastewater Treatment**, 3. ed. IWA Publishing and Alliance House: London, 2011.
- HAGOS, Kiros et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485-1496, 2017.
- HANAKI, Keisuke; MATSUO, Tomonori; NAGASE, Michihiko. Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. **Biotechnology and bioengineering**, v. 23, n. 7, p. 1591-1610, 1981.
- HILL, D. T.; BARTH, C. L. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 2129-2143, 1977.
- HILL, D. T.; COBB, S. A.; BOLTE, J. P. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. **Transactions of the ASAE**, v. 30, n. 2, p. 496-0501, 1987.
- HUETE, E. et al. ADM1-based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 157-166, 2006.
- ISSAH, Abdul-Aziz; KABERA, Telesphore; KEMAUSUOR, Francis. Biogas optimisation processes and effluent quality: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 133, p. 105449, 2020.
- JACOB, Samuel; BANERJEE, Rintu. Modeling and optimization of anaerobic codigestion of potato waste and aquatic weed by response surface methodology and artificial neural network coupled genetic algorithm. **Bioresource technology**, v. 214, p. 386-395, 2016.
- JORDÃO, Eduardo P. e PESSÔA, Constantino A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

- KASHI, Sima et al. Application of a mixture design to identify the effects of substrates ratios and interactions on anaerobic co-digestion of municipal sludge, grease trap waste, and meat processing waste. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 6, p. 6156-6164, 2017.
- KHALID, Azeem et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste management**, v. 31, n. 8, p. 1737-1744, 2011.
- KUSOWSKI, Jonathan. Anaerobic Co-Digestion Planning and Research for Green Bay, WI. 2013.
- LEE, Beom et al. Maximizing biogas production by pretreatment and by optimizing the mixture ratio of co-digestion with organic wastes. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 4, p. 662-669, 2019.
- LETINGA, G., HULSHOFF, P.L., ZEEMAN, G. **Biological Wastewater Treatment**. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, 1996.
- LISOWYJ, Michal; WRIGHT, Mark Mba. A review of biogas and an assessment of its economic impact and future role as a renewable energy source. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 401-421, 2020.
- MAO, Chunlan et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.
- MARA, NDRC. **National 13th five-year plan for rural biogas development**. Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Development and Reform Commission of the People's Republic of China; 2017.
- MCCARTY, P.L. **Anaerobic waste treatment fundamentals**. Public Works – Parts 1,2,3 and 4. 1964.
- MEEGODA, Jay N. et al. A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 10, p. 2224, 2018.
- METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2016.
- MOMČILOVIĆ, Ana J. et al. The organic waste fractions ratio optimization in the anaerobic co-digestion process for the increase of biogas yield. **Thermal Science**, v. 22, n. Suppl. 5, p. 1525-1534, 2018.
- MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, n. 8-9, p. 209-232, 1983.
- MURTO, Marika; BJÖRNSSON, Lovisa; MATTIASSON, Bo. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. **Journal of environmental management**, v. 70, n. 2, p. 101-107, 2004.
- NEVES, L.; OLIVEIRA, Rosário; ALVES, M. M. Fate of LCFA in the co-digestion of cow manure, food waste and discontinuous addition of oil. **Water research**, v. 43, n. 20, p. 5142-5150, 2009.
- NGUYEN, H.H. **Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus**. Tese de Doutorado. University of Southampton, Southampton, Inglaterra, 2014.
- PARAMESWARAN, Prathap; RITTMANN, Bruce E. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. **Bioresource technology**, v. 124, p. 163-168, 2012.
- PARANÁ. Resolução CEMA 76, de 30 de novembro de 2009. Curitiba, PR, 30 de novembro de 2009. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=144181> >. Acesso em: 22 mar. 2020.

- PARKIN, Gene F.; OWEN, William F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of environmental engineering**, v. 112, n. 5, p. 867-920, 1986.
- PARETO, V. **Cours d'économie politique** (Vol. 1). Librairie Droz, 1964.
- PIÑAS, Jean Agustin Velásquez et al. Technical assessment of mono-digestion and co-digestion systems for the production of biogas from anaerobic digestion in Brazil. **Renewable Energy**, v. 117, p. 447-458, 2018.
- POSTAWA, Karol; SZCZYGIĘŁ, Jerzy; KUŁAŻYŃSKI, Marek. A comprehensive comparison of ODE solvers for biochemical problems. **Renewable Energy**, 2020.
- POURMOVAHED, Ahmad; OPPERMAN, Terance; LEMKE, Brenda. Performance and efficiency of a biogas CHP system utilizing a Stirling engine. In: **Proceedings of International Conference on Renewable Energies and Power Quality**, Las Palmas de Gran Canaria, Spain. 2011.
- RAHMAN, Md Anisur et al. Anaerobic co-digestions of agro-industrial waste blends using mixture design. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 156-164, 2019.
- RAO, P. Venkateswara; BARAL, Saroj S. Experimental design of mixture for the anaerobic co-digestion of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2-3, p. 977-986, 2011.
- ROSÉN, Christian; JEPPSSON, Ulf. Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework. Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Lund, Sweden, p. 1-35, 2006.
- SAGHOURI, Mohsen et al. Modeling and optimization of biomethane production from solid-state anaerobic co-digestion of organic fraction municipal solid waste and other co-substrates. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1-17, 2020.
- SAHOO, Prasanta; BARMAN, Tapan Kr. **ANN modelling of fractal dimension in machining**. In: *Mechatronics and Manufacturing Engineering*. Woodhead Publishing, 2012. p. 159-226.
- SALMINEN, E. et al. Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 33-41, 2000.
- SAMBUSITI, Cécilia et al. Benefit of sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage on the anaerobic reactor stability and methane production. **Bioresource technology**, v. 144, p. 149-155, 2013.
- SCHEFFE, Henry. Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 20, n. 02, p. 344-360, 1958.
- SCHEFFE, Henry. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 25, n. 02, p. 235-263, 1963.
- SCHMID, Christopher et al. Biogas Upgrading: A Review of National Biomethane Strategies and Support Policies in Selected Countries. **Energies**, v. 12, n. 19, p. 3803, 2019.
- SIMON, M.J. **Concrete Mixture Optimization Using Statistical Methods**. FHWA, 2003.
- SRINIVAS, Nidamarthi; DEB, Kalyanmoy. Multiobjective optimization using nondominated sorting in genetic algorithms. **Evolutionary computation**, v. 2, n. 3, p. 221-248, 1994.
- SÜLI, Endre; MAYERS, David F. **An introduction to numerical analysis**. Cambridge university press, 2003.
- TALBI, El-Ghazali. **Metaheuristics: from design to implementation**. John Wiley & Sons, 2009.

- TCHOBANOGLIOUS, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4. ed. McGraw Hill: New York, 2003.
- URANGA-SOTO, Manuel Alejandro et al. Optimizing feedstock mixtures of livestock farming wastes to enhance methane yield in biogas production by co-digestion. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, p. 053105, 2018.
- VAN HAANDEL, A.C, LETTINGA, G. **Anaerobic Sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. John Wiley and Sons, 1994.
- VAN LIER, Jules B.; REBAC, Salih; LETTINGA, Gatzel. High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. **Water science and technology**, v. 35, n. 10, p. 199-206, 1997.
- VALCKE, D.; VERSTRAETE, W. A practical method to estimate the acetoclastic methanogenic biomass in anaerobic sludges. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 1191-1195, 1983.
- VICH, D.V. **Comunidade microbiana e produção de metano em reator anaeróbio em batelada com metilamina como fonte de carbono**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2010.
- VON SPERLING, Marcos. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos** (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; vol. 1). 2.ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1995.
- WANG, Xiaojiao et al. Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design. **Bioresource technology**, v. 131, p. 172-178, 2013.
- WANG, Xiaojiao et al. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource technology**, v. 120, p. 78-83, 2012.
- WEILAND, P. **Fundamentals of Methanisation – Biology and Substrates**. Biogas als regenerative Energie – Stand und Perspektiven, Hrsg, 2001.
- WOLF, Christian; MCLOONE, Sean; BONGARDS, Michael. Biogas plant optimization using genetic algorithms and particle swarm optimization. 2008.
- WOLF, Christian; MCLOONE, Sean; BONGARDS, Michael. Biogas Plant Control and Optimization Using Computational Intelligence Methods. **Biogasanlagenregelung und-optimierung mit Computational Intelligence Methoden. at-Automatisierungstechnik Methoden und Anwendungen der Steuerungs-, Regelungs-und Informationstechnik**, v. 57, n. 12, p. 638-649, 2009.
- YANG, Shang-Tian; OKOS, M. R. Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. **Biotechnology and bioengineering**, v. 30, n. 5, p. 661-667, 1987.
- ZAHER, Usama et al. GISCOD: general integrated solid waste co-digestion model. **Water research**, v. 43, n. 10, p. 2717-2727, 2009.