

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**Guilherme Ferreira Resende**

**Modelagem da influência do pH sobre a produção de  
ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir de vinhaça de  
cana-de-açúcar**

**São Carlos**

**2023**

**Guilherme Ferreira Resende**

**Modelagem da influência do pH sobre a produção de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir de vinhaça de cana-de-açúcar**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientadora: Dra. Pâmela Couto

**São Carlos  
2023**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R433m Resende, Guilherme Ferreira  
Modelagem da influência do pH sobre a produção  
de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir de  
vinhaça de cana-de-açúcar / Guilherme Ferreira Resende;  
orientadora Pâmela Talita Couto. São Carlos, 2023.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2023.

1. Reator acidogênico. 2. Vinhaça de  
cana-de-açúcar. 3. Reator em batelada. 4. ADM1. 5.  
Modelagem. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Guilherme Ferreira Resende**

Data da Defesa: 24/11/2023

Comissão Julgadora:

**Pâmela Talita do Couto (Orientador(a))**

Resultado:

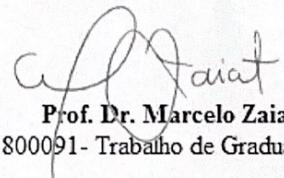
APROVADO

**Lucas Tadeu Fuess**

Aprovado

**Felipe Eng Sanchez**

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação



*Dedico este trabalho à minha família, meus amigos e a todos os professores que  
participaram de minha formação.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo apoio em toda minha jornada universitária, desde o ingresso no curso de Química até a decisão de mudança para a Engenharia Ambiental, onde finalmente me encontrei.

À minha segunda família: os moradores e agregados da já finada Rep. Lula: Ana, Davi, Maradona, Miçanga, Mozão, Cintia, Tigrinha, Donatello, Sardeli, Giovanna, Dora. Compartilhar os primeiros anos de graduação com vocês foi a melhor época da minha vida e eu tive plena consciência disso enquanto vivia.

Aos meus amigos da 019 da Ambiental, destacando os que estiveram mais próximos nesses anos: Crea, Acerola, Milagre, Gira, Batata, Pepper, Milena, Euro, Jeri, Drei, Nelson, Alan. A convivência diária com vocês é e sempre foi um conforto. Já sinto falta da nossa rotina de cafés e de truco no Campus 2.

Aos meus amigos Limeirenses de infância, que continuam próximos até hoje: André, Rodrigo, Marquinho, Júlia, Lucca.

À minha orientadora Pâmela Couto, pela extrema e admirável paciência durante todo o processo desse trabalho, desde toda a compreensão teórica até a confecção final da monografia. Obrigado pela confiança depositada em mim.

Ao Dr. Felipe Eng Sánchez, por ter fornecido os dados experimentais utilizados no trabalho.

Aos professores da Engenharia Ambiental da EESC-USP, por proporcionarem um curso interdisciplinar de extrema qualidade e inovador.

*“You lose, you learn - one day you'll win - Gabriel 'Fallen' Toledo”*

## RESUMO

RESENDE, G.F. **Modelagem da influência do pH sobre a produção de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir de vinhaça de cana-de-açúcar**. 2023. 64p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A modelagem matemática de reatores anaeróbios tem sido objeto de estudo nas últimas décadas por proporcionar a simulação de processos de tratamento de águas residuárias, sem que haja o gasto de recursos financeiros e de tempo na realização de ensaios laboratoriais. O modelo utilizado amplamente nas simulações de digestão anaeróbia é o *Anaerobic Digestion Model 1* (ADM1), que apresenta uma série de equações que descrevem diversas etapas do processo, como hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Além do modelo, ferramentas estatísticas e computacionais também são utilizadas para avaliar confiabilidade do modelo e determinar seus parâmetros livres. Quando aplicado, um modelo deve se adequar às particularidades de cada sistema, como o tipo de reator e as características da água residuária específica. Neste trabalho, foi estudada a influência do pH inicial na digestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar com concentração inicial de aproximadamente  $15\text{kgDQOm}^{-3}$  via reator em batelada acidogênico, a fim de verificar quais produtos são favorecidos em cada condição inicial e se o modelo utilizado atende às condições experimentais. Para a simulação, foi adotado um modelo, baseado no ADM1, adaptado para reator em batelada acidogênico usado no processamento de vinhaça de cana-de-açúcar. Neste modelo foram estabelecidos como parâmetros livres os coeficientes de rendimento de catabolismo de produtos a partir de substrato (açúcar), haja visto que o pH altera o espectro de formação de ácidos graxos voláteis e hidrogênio no reator. Assim, foi possível observar a tendência de geração de cada produto para cada pH inicial, além de verificar a fidedignidade do modelo aplicado aos dados experimentais. A partir dos resultados, verificou-se que o ADM1 modificado para a condição atendeu de forma satisfatória o comportamento da produção dos ácidos para os diferentes valores de pH inicial testados. Finalmente, concluiu-se que o modelo foi capaz de descrever que para o pH inicial 5,0 houve um favorecimento da produção de  $\text{H}_2$ , enquanto os demais pH ( $\geq 6,0$ ) tenderam a uma maior produção de ácidos graxos voláteis, principalmente ácido butírico e ácido acético.

**Palavras-chave:** Reator acidogênico, Vinhaça de cana-de-açúcar, Reator em batelada, ADM1.

## ABSTRACT

RESENDE, G.F. **Modelagem da influência do pH sobre a produção de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir de vinhaça de cana-de-açúcar**. 2023. 64p. Monograph (Conclusion Course Paper) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The mathematical modeling of anaerobic reactors has been a subject of study in recent decades, enabling the simulation of wastewater treatment processes without spending financial and time resources to conduct laboratory experiments. The widely used model in anaerobic digestion simulations is the Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1), which comprises a series of equations describing various stages of the process, such as hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, and methanogenesis. In addition to the model, statistical and computational tools are also employed to assess the model's reliability and determine its free parameters. When applied, a model must adapt to the specific characteristics of each system, including the reactor type and the features of the specific wastewater. In this study, the influence of the initial pH on the anaerobic digestion of sugarcane vinasse with an initial concentration of approximately  $15 \text{ kgCOD.m}^{-3}$  via an acidogenic batch reactor was investigated, in order to verify which products are favored under each initial condition and if the model used meets the experimental conditions. For simulation purposes, a model based on ADM1 was adopted and adapted for an acidogenic batch reactor used in sugarcane vinasse processing. The catabolism yield coefficients of products from the substrate (sugar) were established as free parameters in this model, considering that pH alters the spectrum of volatile fatty acid and hydrogen formation in the reactor. Thus, the study aimed to observe the product generation trend for each initial pH and verify the reliability of the model applied to experimental data. From the results, it was observed that the modified ADM1 for the condition satisfactorily captured the behavior of acid production for the different tested initial pH values. In conclusion, it was found that the model effectively described an optimization of  $\text{H}_2$  production at an initial pH of 5.0, while other pH values ( $\geq 6.0$ ) tended to result in a higher production of volatile fatty acids, especially butyric acid and acetic acid.

**Keywords:** Acidogenic reactor, sugarcane vinasse, batch reactor, ADM1.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da digestão anaeróbia completa considerada para a degradação de carboidratos. Sendo: HPr - Ácido propiônico, HBu - Ácido butírico, HVa - Ácido valérico . . . . .	24
Figura 2 – Rotas metabólicas consideradas no modelo de reator acidogênico. Sendo: $X_i$ microrganismos consumidores do composto $i$ e $S_i$ concentração do composto $i$ , sendo i: $Su$ - açúcar, $Gl$ - glicerol, $HPr$ - ácido propiônico, $HAc$ - ácido acético, $HLa$ - ácido lático, $HBu$ - ácido butírico, $c5$ - lactato e acetato, $NH_3$ - amônia, $NH_4^+$ - amônio, $H_2$ - hidrogênio e $CO_2$ - gás carbônico. . . . .	30
Figura 3 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste inicial de pH. . . . .	41
Figura 4 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 5,0$ . . . . .	43
Figura 5 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 6,0$ . . . . .	45
Figura 6 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 7,0$ . . . . .	47
Figura 7 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 8,8$ . . . . .	48
Figura 8 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 10,0$ . . . . .	50
Figura 9 – Gráfico de distribuição dos coeficientes estequiométricos $f_{prod,su}$ para cada valor de pH avaliado pelo ADM1 modificado para reator anaeróbio acidogênico. Sendo: $f_{bu,su}$ - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido butírico a partir do açúcar, $f_{lac,su}$ - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido lático a partir do açúcar, $f_{h2,su}$ - coeficiente de rendimento de catabolismo de hidrogênio a partir do açúcar e $f_{ac,su}$ - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido acético a partir do açúcar . . . . .	52



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações de inibição presentes no <i>ADM1</i> . . . . .	28
Tabela 2 – Fator de correlação utilizado para converter valores experimentais determinados em unidade mássica para DQO . . . . .	37
Tabela 3 – Parâmetros fixos utilizados nas simulações do ADM1 modificado para reatores acidogênicos em diferentes pHs e condição mesofílica. . . . .	38
Tabela 4 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de pH. . . . .	42
Tabela 5 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 5,0$ . . . . .	44
Tabela 6 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de $pH = 6,0$ . . . . .	46
Tabela 7 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de $pH = 7,0$ . . . . .	47
Tabela 8 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de $pH = 8,8$ . . . . .	49
Tabela 9 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de $pH = 10,0$ . . . . .	50
Tabela 10 – Matriz de correlação ADM1. (Continua) . . . . .	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model Number 1</i> - Modelo de digestão anaeróbia número 1
AGVs	Ácidos Graxos Voláteis
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio (DQOs - solúvel, DQOt - total)
DRAM	<i>Delayed rejection adaptive metropolis</i>
IWA	<i>International Water Association</i> - Associação Internacional de Águas
MCMC	Monte Carlo e Cadeia de Markov
NTK	Nitrogênio Total Kjedahl
PFR	<i>Plug flow reactor</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial ou frequênci
a	Área de transferênci específica entre fase líquida e gasosa
$a^-$	Anions
$c^+$	Cátions
$C_i$	Nível de Carbono no componente i
c4	Butirato e Valerato
c5	Lactato e Acetato
$Ea$	Energia de ativação
$f_{prod.,subs.}$	Coeficiente de rendimento de catabolismo de produtos a partir de substratos
HX	Fração não ionizada
$I_{inib,proc}$	Função de Inibição de um determinado inibidor em um processo
Inf	Infinito
k	Fator de regularização da covariânci no MCMC
$K_{a,acido,i}$	Coeficiente de Equilíbrio Ácido-Base
$k_{A/Bi}$	Parâmetro Cinético Ácido-Base
$k_{dec}$	Taxa de decaimento de Primeira Ordem
$K_H$	Coeficiente da Lei de Henry
$k_{I,inib,subs}$	50% da concentração de inibição
$k_{La}$	Coeficiente de transferênci Gás-Líquido
$k_{m,proc}$	Velocidade máxima específica de consumo de Monod
$k_{processo}$	Parâmetro de Primeira Ordem
$K_{r,caco3}$	Velocidade de precipitação do cálcio e do bicarbonato
$k_{S,proc}$	Valor de meia saturação

$lb$	Limite superior para o parâmetro x
$n$	Número de observações
$N$	Número de iterações
$N_i$	Nível de Nitrogênio no componente $i$
$p$	Número de parâmetros estimados
$p_{gas,i}$	Pressão do gás $i$
$P_{gas}$	Pressão total do gás
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$pH_{UL}$	Inibição pelo pH limite superior
$pH_{LL}$	Inibição pelo pH limite inferior
$pK_a$	Constante de equilíbrio
$q$	Vazão
$R$	Constante da Lei dos Gases
$S_i$	Componente solúvel $i$
$t_{res,X}$	Retenção prolongada de sólidos
$T$	Temperatura
$ub$	Limite superior para o parâmetro x
$V$	Volume
$Var_{ta}$	Variância no tempo A
$X_i$	Componente Particulado $i$
$X^-$	Fração ionizada
$y_A, y_B, y_C, y_D$	Valores experimentais
$y_i$	Todas as variáveis
$\hat{y}_A, \hat{y}_B, \hat{y}_C, \hat{y}_D$	Valores resultantes da simulação
$Y_{substrato}$	Coeficiente de rendimento de anabolismo do substrato
$Z$	Teste de convergência estatística Geweke

$\Delta G$	Energia Livre de Gibbs
$\Delta H$	Entalpia
$\mu_{max}$	Velocidade máxima específica de crescimento de Monod
$\theta$	Estado
$\theta'$	Novo estado
$\theta_j$	Todos os parâmetros
$\rho_j$	Velocidade do processo $j$
$v_{i,j}$	Coeficiente de velocidade para o componente $i$ no processo $j$
$aa$	Aminoácidos
$ac$	Acetato
$an$	Ânions
$bu$	Butirato
$ca$	Cálcio
$cat$	Cátions
$ch$	Carboidratos
$\text{CH}_4$	Metano
$EtOH$	Etanol
$fa$	Ácidos graxos
$\text{H}_2$	Hidrogênio
$\text{HAc}$	Ácido acético
$\text{HBu}$	Ácido butírico
$\text{HC}$	Ácido caproico
$\text{HCO}_3^-$	Bicarbonato
$\text{HCOO}^-$	Formiato
$\text{HIsoBu}$	Ácido isobutírico
$\text{HIsoVa}$	Ácido isovalérico

HLa	Ácido lático
HPr	Ácido propiônico
HVa	Ácido valérico
I	Inertes
IC	Carbono Inorgânico
in	Afluente
IN	Nitrogênio Inorgânico
lac	Lactato
lacf	Ácido lático da fermentação
laco	Ácido lático da oxidação
li	Lipídeos
ms	Monossacarídeos
NH <sub>3</sub>	Amônia livre
out	Efluente
pr	Proteínas
pro	Propionato
su	Açúcar
va	Valerato
xc	Compósitos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Contextualização Ambiental</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Princípios da Digestão Anaeróbia</b>	<b>22</b>
<b>2.3</b>	<b>Modelos de Reatores Utilizados no Processamento Anaeróbio de Vinhaça</b>	<b>25</b>
<b>2.4</b>	<b>Modelagem da Digestão Anaeróbia - ADM1</b>	<b>26</b>
<b>2.5</b>	<b>ADM1 modificado para reator anaeróbio acidogênico</b>	<b>29</b>
<b>2.6</b>	<b>Métodos Numéricos e Estatísticos</b>	<b>31</b>
<b>2.6.1</b>	Minimização Box-Drapper	32
<b>2.6.2</b>	Solver <i>fmincon</i>	32
<b>2.6.3</b>	Solver <i>ode15s</i>	33
<b>2.6.4</b>	Monte Carlo Cadeia de Markov	33
<b>2.6.5</b>	Método de Convergência Geweke	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivos Gerais</b>	<b>35</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Fase experimental</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Fase de modelagem matemática</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>40</b>
<b>5.1</b>	<b>Simulações do Modelo para Diferentes Valores de pH</b>	<b>40</b>
<b>5.1.1</b>	Resultados da modelagem sem ajuste de pH	40
<b>5.1.2</b>	Resultados da modelagem para pH = 5,0	42
<b>5.1.3</b>	Resultados da modelagem para pH = 6,0	44
<b>5.1.4</b>	Resultados da modelagem para pH = 7,0	46
<b>5.1.5</b>	Resultados da modelagem para pH = 8,8	48
<b>5.1.6</b>	Resultados da modelagem para pH = 10,0	49
<b>5.2</b>	<b>Avaliação dos coeficientes estequiométricos para diferentes valores de pH</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>54</b>

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>55</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO A – ADM1</b>	<b>60</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O grande cultivo de cana-de-açúcar no Brasil, propulsionado pela crescente utilização de biocombustíveis como o etanol nas últimas décadas, é responsável pela geração da vinhaça, subproduto gerado em quantidades expressivas e sem destinação ambientalmente adequada.

A vinhaça de cana-de-açúcar gerada nas indústrias de álcool e açúcar é aplicada na fertirrigação das próprias lavouras de cana devido às suas propriedades físico-químicas. Porém, essa destinação deve ser feita de maneira controlada para não ocasionar acidificação do solo.<sup>1</sup>

Uma possibilidade de tratamento deste subproduto é via digestão anaeróbia, no entanto, ainda não é uma alternativa consolidada nas plantas de processamento. Nesse contexto, há um crescimento das pesquisas envolvendo a digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar, tratamento que possibilita a obtenção de produtos que possuem valor econômico e/ou energético, como os ácidos graxos voláteis (AGVs), o biohidrogênio e o gás metano.<sup>2</sup>

A fermentação da vinhaça, portanto, tem obtido maior atenção no cenário da produção sustentável de biocombustíveis e na gestão ambiental de resíduos agroindustriais. A busca por alternativas mais eficientes e sustentáveis na transformação da vinhaça tem levado a um aprimoramento das condições operacionais da fermentação. As principais variáveis, como temperatura, pH e concentração de nutrientes, têm sido otimizadas para favorecer o crescimento microbiano desejado e condicionar o sistema à geração do produto de interesse.

Nesse sentido, são cada vez mais presentes os estudos a respeito da modelagem matemática de reatores anaeróbios, visto que a simulação é capaz de caracterizar o comportamento do reator e quantificar os produtos gerados durante a digestão anaeróbia, reduzindo o gasto de recursos financeiros e de tempo em experimentos laboratoriais.<sup>3</sup>

No entanto, ao empregar um modelo matemático, é essencial adaptar as equações conforme a água residuária a ser analisada, suas características físico-químicas e o tipo de reator utilizado, pois as rotas metabólicas são impactadas por esses fatores.<sup>3</sup>

Portanto, o presente estudo destina-se a realizar adaptações em um modelo matemático usado na simulação de reator anaeróbio acidogênico para avaliar a produção de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir da vinhaça de cana-de-açúcar.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresenta informações obtidas e consultadas na literatura, abordando temas pertinentes ao trabalho executado. Os temas selecionados foram julgados relevantes para a contextualização do trabalho, servindo de base para a metodologia, a discussão e as conclusões. A seguir, estão listados os principais tópicos abordados.

- Contextualização ambiental, com os aspectos gerais da produção de etanol e geração de cana-de-açúcar no Brasil, assim como seu potencial poluente e alternativas de gerenciamento dessa água residuária;
- Princípios gerais da digestão anaeróbia aplicada ao tratamento de efluentes orgânicos em biorreatores;
- Modelos de reatores utilizados no processamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar;
- Utilização do ADM1 e suas modificações como modelo matemático que descreva a digestão anaeróbia da água residuária de interesse em biorreatores;
- Métodos numéricos e estatísticos que validam o modelo utilizado.

### 2.1 Contextualização Ambiental

A cultura de cana-de-açúcar possui grande relevância econômica no cenário nacional, por ser usada na produção de etanol e açúcar, assim como outros produtos em menor escala. Na safra 2022-2023, estimou-se a produção de cana-de-açúcar no Brasil em 610,1 milhões de toneladas, um crescimento de 5,4% em relação à temporada anterior, configurando-a como uma das principais matrizes agrícolas do país.<sup>4</sup> O etanol é um biocombustível interessante na perspectiva ambiental, visto que sua utilização substitui combustíveis fósseis e, consequentemente, reduz o aumento nos níveis de gases de efeito estufa na atmosfera. No entanto, o processo de produção deste biocombustível gera grandes volumes de águas residuárias, especialmente a vinhaça.<sup>5</sup>

A vinhaça, resíduo derivado do processo de destilação do caldo da cana-de-açúcar, é uma das principais preocupações do setor sucroalcooleiro. Estima-se que, para cada litro de etanol produzido, geram-se de 10 a 15 litros de vinhaça.<sup>6</sup> Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, em 2022 o Brasil produziu um total de 30,7 bilhões de litros de etanol,<sup>7</sup> assim, sendo gerados mais de 307 bilhões de litros de vinhaça no ano.

---

A vinhaça é caracterizada como um resíduo de altas concentrações de matéria orgânica, sólidos suspensos, potássio, nitrogênio, fósforo, sulfato, além do baixo pH (elevada corrosividade) e forte odor.<sup>2</sup>

Devido ao seu potencial fertilizante, a disposição final da vinhaça de cana-de-açúcar no Brasil é o solo, a fim de proporcionar a fertirrigação de plantações, como a da própria cana-de-açúcar. Da Silva et al. (2007)<sup>1</sup> verificaram que, apesar de aumentar a disponibilidade de nutrientes para as plantas, a vinhaça modifica as propriedades físicas do solo se sua destinação não for realizada de forma controlada, podendo ocasionar a contaminação de águas subterrâneas quando em concentrações elevadas, contaminação de mananciais quando há escoamento superficial em solos de baixa taxa de infiltração, além da acidificação do solo devido ao baixo pH do efluente.

O tratamento físico-químico da vinhaça normalmente é caro, como os baseados em evaporação natural em lagoas ou em oxidação química, visto que demanda um alto gasto energético para separar a água (cerca de 95%) da fração de interesse.<sup>8</sup> Como alternativa, o processamento anaeróbio da vinhaça oferece a possibilidade de recuperação de dois gases de alto valor energético: metano e hidrogênio, dependendo da abordagem de tratamento adotada. Em um sistema de uma única fase, o resultado é um biogás com um teor elevado de metano, enquanto um sistema de duas fases produz duas correntes de biogás distintas. Na primeira fase, tem-se um biogás constituído principalmente por hidrogênio, enquanto na segunda fase, o biogás possui alto teor de metano. Portanto, a primeira fase consiste em um reator acidogênico, e a segunda fase envolve um reator metanogênico, com os ácidos gerados no primeiro reator sendo convertidos a metano.<sup>2</sup> Entretanto, caso seja operado somente o reator acidogênico, há a recuperação de ácidos graxos voláteis (AGVs) e H<sub>2</sub>.

Portanto, o tratamento da vinhaça por digestão anaeróbia se enquadra no conceito de biorrefinaria, em que os resíduos são processados de forma sustentável em um espectro de produtos com valor comercial e/ou energia, além de mitigar os danos ambientais do processo.<sup>9</sup>

## 2.2 Princípios da Digestão Anaeróbia

Para compreender os princípios da digestão anaeróbia e seu funcionamento, primeiramente faz-se necessário entender como os microrganismos realizam suas funções metabólicas.

Na natureza, a energia para atividades vitais das células é obtida a partir de três fontes: luz, compostos químicos orgânicos e compostos químicos inorgânicos. Os microrganismos fototróficos são os que utilizam a energia solar para sintetizar a adenosina trifosfato (ATP), composto que libera energia quando oxidado. Os organismos que obtêm energia a partir de compostos químicos orgânicos são denominados quimiorganotróficos, enquanto

---

os que obtêm energia via compostos inorgânicos são denominados quimiolitolotróficos.<sup>10</sup>

O carbono é um elemento necessário para constituição de todas as células. As células microbianas que requerem um ou mais compostos orgânicos como fonte de carbono são definidas como heterotróficas, já as que utilizam carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) como fonte de carbono são denominadas autotróficas. Assim, organismos quimior ganotróficos são necessariamente heterotróficos, enquanto a maioria dos quimiolitolotróficos e praticamente todos os fototróficos são autotróficos.<sup>10</sup>

A energia para crescimento e manutenção celular dos microrganismos é obtida a partir de reações de oxirredução. Estas reações envolvem sempre um doador e um receptor de elétron, sendo o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) o mais comum receptor de elétrons em condições aeróbias. Entretanto, bactérias que executam a respiração anaeróbia, isto é, em condições de ausência de oxigênio, utilizam receptores de elétrons diferentes de  $\text{O}_2$ , como os nitratos, os sulfatos e o dióxido de carbono<sup>11</sup>.

No processo de digestão anaeróbia completo, a matéria orgânica é decomposta gradualmente até moléculas mais simples, como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (na presença de sulfatos no meio).<sup>12</sup> Condições anaeróbias ocorrem frequentemente e de forma natural em ambientes como solos, sedimentos, águas subterrâneas e aterros sanitários.<sup>13,14</sup> Essa decomposição ocorre por uma série de reações bioquímicas catalisadas por microrganismos acidogênicos/acetogênicos (bactérias) e metanogênicos (arqueias). Inicialmente ocorre a hidrólise, na qual a matéria orgânica particulada (proteínas, carboidratos e lipídeos) é transformada em monômeros orgânicos (aminoácidos, açúcar e ácidos graxos de cadeia longa). Em seguida, tem-se a etapa de acidogênese, em que as bactérias acidogênicas degradam monômeros a formas mais simples, como os ácidos graxos voláteis (ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico), álcoois (etanol e butanol),  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ .<sup>15</sup> A Figura 1 ilustra as etapas da digestão anaeróbia completa e seus produtos para a degradação de carboidratos.

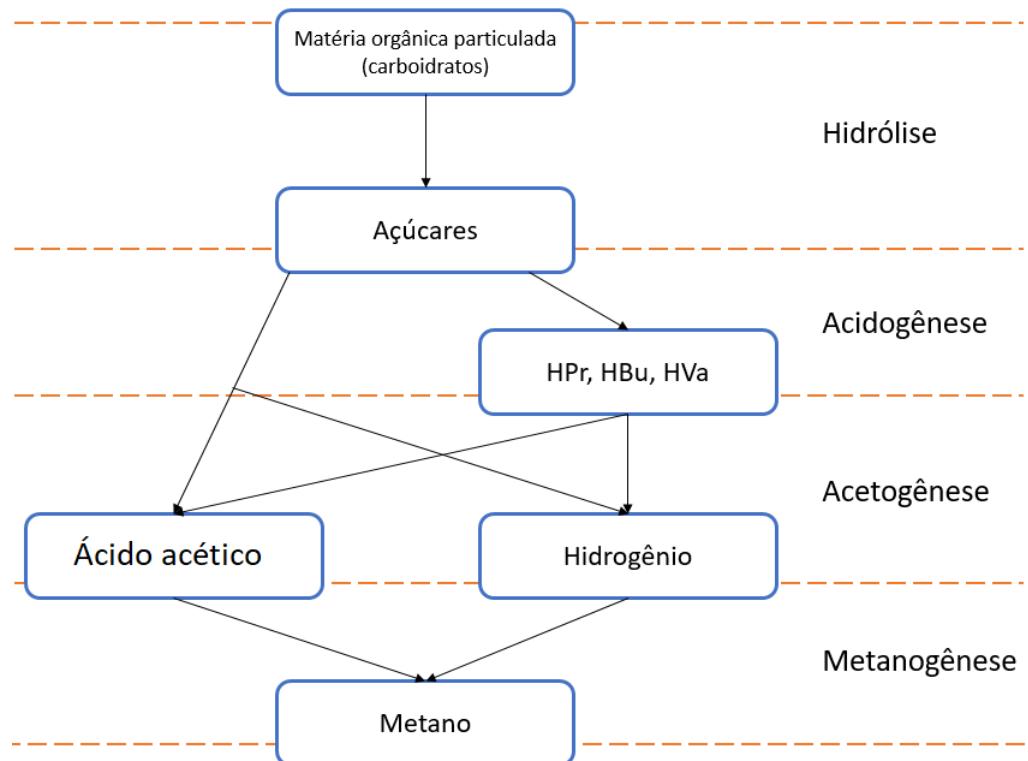


Figura 1 – Etapas da digestão anaeróbia completa considerada para a degradação de carboidratos. Sendo: HPr - Ácido propiônico, HBu - Ácido butírico, HVa - Ácido valérico

Posteriormente, os ácidos graxos de cadeia longa e os ácidos graxos voláteis (ácido butírico, propiônico, valérico) são convertidos em ácido acético, pelas bactérias acetogênicas, etapa conhecida como acetogênese. Na última fase (metanogênese), as arqueias metanogênicas transformam o ácido acético (metanogênese acetoclástica) ou hidrogênio (metanogênese hidrogenotrófica) em metano, gás com alto potencial energético.<sup>16</sup>

Em reatores acidogênicos, onde não há a produção final de metano e sim a produção de hidrogênio e ácidos graxos voláteis, o processo é conhecido por digestão anaeróbia incompleta, devido à ausência da metanogênese. As condições operacionais determinam diretamente o sucesso ou fracasso do processo almejado. Dentre estas condições está a escolha do inóculo, o pH do meio, a temperatura, o tempo de detenção hidráulica (TDH), dentre outros.<sup>16</sup>

Cada microrganismo apresenta uma faixa de pH favorável ao crescimento, normalmente havendo um pH ótimo bem definido. As reações metabólicas de microrganismos podem gerar variação de pH, visto que durante o crescimento são consumidas ou produzidas substâncias ácidas ou básicas. Por esse motivo, tampões podem ser adicionados aos meios de cultura microbianos, a fim de manter o pH numa faixa relativamente constante.<sup>11</sup>

A atividade dos microrganismos é afetada pelo pH do sistema visto que a maioria das enzimas não tolera meios elevadamente ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) ou alcalinos ( $\text{pH} > 12$ ).<sup>17</sup>

O pH impacta na comunidade microbiana e, por consequência, no espectro de produtos gerados durante a fermentação.<sup>18</sup> No entanto, para valores de pH neutros, o pH não é um forte fator de pressão seletiva no sistema, com outros fatores sendo mais relevantes.<sup>18</sup> Neyens et al. (2004)<sup>19</sup> verificaram que, durante a fermentação de restos de alimentos, o pH influenciou não apenas na hidrólise, como também na etapa acidogênica. Sanchez et al. (2021) constataram a dependência do sistema anaeróbio ao pH, com padrões de acidificação melhorados em condições neutras a alcalinas ( $pH \geq 6,0$ ), que favorecem a fermentação com produção de ácido butírico.<sup>20</sup>

### 2.3 Modelos de Reatores Utilizados no Processamento Anaeróbio de Vinhaça

Os reatores utilizados no processamento anaeróbio da vinhaça recebem muitas classificações. Para modelos matemáticos, inicialmente utiliza-se a abordagem de reatores ideais, ou seja, sistemas com modelos de escoamento simples que simplificam o equacionamento matemático, sendo divididos em: batelada (descontínuo), escoamento pistonado e mistura completa (ambos de operação contínua). Em relação ao tipo de leito, os reatores podem ser de leito fixo, onde os microorganismos estão aderidos a um meio suporte ou a biomassa pode estar suspensa na fase líquida.<sup>21</sup>

Em um reator ideal do tipo batelada (*batch reactor*), carrega-se um tanque com os substratos, onde são bem misturados e reagem por um determinado período de tempo. Após a reação, a mistura resultante é descarregada. Esta operação ocorre de forma descontínua, com a composição uniforme em qualquer posição interna do reator, mas variando conforme o tempo.<sup>21</sup> Este tipo de reator possui maior aplicabilidade em operações de escala laboratorial para o desenvolvimento de novos processos, assim como na fabricação de produtos caros e em processos de difícil conversão sob condições contínuas.<sup>22</sup>

Um dos reatores contínuos ideais é o reator com escoamento pistonado ou *plug flow reactor* (PFR), também sendo referido como *slug flow*, *piston flow*, *ideal tubular flow* e reator com escoamento sem mistura (*unmixed flow*). O escoamento de fluido através deste reator é ordenado, não havendo mistura ou difusão ao longo do caminho percorrido pelo fluido.<sup>22</sup>

O reator ideal contínuo de mistura completa, referido comumente como CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*), é caracterizado por ter seu conteúdo bem agitado e uniforme em todo o interior do reator, o que implica a vazão de saída possuir a mesma composição do fluido no interior do reator.<sup>21</sup>

O reator de leito fixo, ou AFBR (*Anaerobic Fixed Bed Reactor*), é um tipo de reator utilizado em processos de tratamento de águas residuárias e/ou na produção de biogás por digestão anaeróbia. Nesse tipo de reator, os microrganismos responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia estão imobilizados em um suporte sólido, formando um

leito fixo. A matéria orgânica a ser tratada passa através desse leito fixo, onde ocorre a degradação anaeróbia.<sup>22</sup> Os reatores reais não apresentam o escoamento precisamente descritos como os reatores ideais, no entanto, são projetados para que se aproximem de algum dos modelos de reatores ideais abordados anteriormente.

Outra classificação utilizada durante o estudo distingue os reatores quanto ao seu processamento, como descrito anteriormente: metanogênico, acidogênico e acidogênico-metanogênico. Nos reatores metanogênicos tem-se a realização integral da digestão anaeróbia, em que substâncias complexas são decompostas, produzindo metano. Nos reatores acidogênicos, por outro lado, observa-se um processo de digestão anaeróbia incompleta, culminando na geração de ácidos orgânicos e biohidrogênio como produtos finais. Quando configurado um sistema de duas fases com um reator acidogênico e um metanogênico, define-se o conjunto como um sistema acidogênico-metanogênico, havendo tanto a recuperação de biohidrogênio na primeira etapa acidogênica, quanto a produção de metano na segunda etapa metanogênica.<sup>23</sup>

## 2.4 Modelagem da Digestão Anaeróbia - ADM1

A partir da compreensão do funcionamento de reatores anaeróbios no processamento da vinhaça de cana-de-açúcar, a modelagem matemática do sistema pode ser desenvolvida, permitindo uma compreensão mais profunda de como as interações entre os grupos de microrganismos e as condições operacionais influenciam a produção de biogás. A elaboração de modelos permite otimizar processos e simular diferentes cenários sem a necessidade de se investir em custosos experimentos de longa duração, além de fundamentar a tomada de decisão de gestores.

O Modelo de Digestão Anaeróbia número 1 (ADM1), desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da *International Water Association* (IWA), foi introduzido pela primeira vez em 1997. O objetivo principal deste modelo matemático foi servir como uma representação abrangente capaz de descrever e simular tanto os aspectos bioquímicos quanto os físicos-químicos envolvidos nos processos de digestão anaeróbia de efluentes orgânicos.<sup>24</sup>

O ADM1 auxilia na avaliação prévia de cenários de tratamento anaeróbio de diversos efluentes em diferentes condições, sendo uma etapa que reduz os custos de implementação e operação de reatores.<sup>3</sup> Assim, a simulação auxilia tanto na validação e formulação de hipóteses quanto na interpretação dos processos biológicos que ocorrem no reator estudado.

As etapas de digestão presentes no ADM1, descritas por equações cinéticas, são: desintegração e hidrólise, acidogênese (açúcares e/ou aminoácidos), acetogênese e metanogênese (hidrogenotrófica e acetoclástica).<sup>24</sup> A etapa de desintegração é descrita pela Equação 2.1, enquanto as etapas de hidrólise para carboidratos, proteínas e lipídeos são

descritas, respectivamente, pelas equações de primeira ordem 2.2, 2.3 e 2.4.

$$\rho_1 = k_{dis} X_c \quad (2.1)$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} X_{ch} \quad (2.2)$$

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} X_{pr} \quad (2.3)$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li} X_{li} \quad (2.4)$$

Em que  $\rho_i$  representa a velocidade do processo;  $k_i$  a constante de desintegração e hidrólise e  $X_i$  a concentração de particulado complexo ( $X_c$ ), carboidratos (ch), proteínas (pr) e lipídeos (li).

A etapa de acidogênese de açúcares, em que a glicose é considerada o monômero base no ADM1, é descrita pelo modelo cinético de Monod, em que a equação para consumo de açúcar é representada pela Equação 2.5.

$$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S_{su}} + S_{su}} X_{su} I_5 \quad (2.5)$$

Em que  $\rho_5$  simboliza a velocidade de consumo de açúcar;  $k_{m,su}$  a velocidade máxima de consumo de açúcar;  $S_{su}$  a concentração de açúcar;  $K_{S_{su}}$  a concentração de açúcar referente a metade da velocidade máxima de consumo;  $X_{su}$  a concentração de biomassa e  $I_5$  o fator de inibição.

A Equação 2.6 descreve a velocidade de decaimento de biomassa em função do tempo, em cinética de primeira ordem.

$$\rho_{13} = k_{dec,X_{su}} X_{su} \quad (2.6)$$

Em que  $\rho_{13}$  simboliza a velocidade de decaimento de biomassa consumidora de açúcar;  $k_{dec,X_{su}}$  a constante de morte celular da biomassa consumidora de açúcar;  $X_{su}$  a concentração de biomassa consumidora de açúcar.

As equações de Monod (Equação 2.5) e equação de decaimento de biomassa (Equação 2.6) também foram utilizadas de forma análoga na descrição matemática das etapas de acetogênese e metanogênese (consumo de ácidos graxos voláteis, ácidos graxos de cadeia longa e hidrogênio).<sup>24</sup>

No ADM1 as inibições foram incluídas, assumindo a inibição não-competitiva, inibição empírica por pH superior e inferior, inibição empírica por pH somente inferior, inibição competitiva e inibição por substrato, como mostrado na Tabela 1.<sup>24</sup>

Tabela 1 – Equações de inibição presentes no *ADM1*.

Descrição	Equação
Inibição não-competitiva	$I = \frac{1}{1+S_I/K_I}$
Inibição por substrato	$I = \frac{S_I}{S_I+K_I}$
Inibição empírica por pH (inferior)	$I = \frac{1+2*10^{0,5(pH_{LL}-pH_{UL})}}{1+10^{(pH-pH_{UL})}+10^{(pH_{LL}-pH)}}$
Inibição empírica por pH (superior e inferior)	$I = \exp\left(-3\left(\frac{pH-pH_{UL}}{pH_{UL}-pH_{LL}}\right)^2\right)$

A influência da temperatura sobre os microrganismos e sua consequência nas reações químicas e enzimáticas no interior celular também foram consideradas no ADM1. A equação de Arrhenius (Equação 2.7) avalia a dependência da temperatura nas velocidades das reações de hidrólise e desintegração, exceto para lipídeos, por suas características físico-químicas. Já na acidogênese e acetogênese, as reações afetadas pela temperatura seguem a Equação de Van't Hoff (Equação 2.8).<sup>24</sup>

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.7)$$

Em que  $k$  é a constante cinética relacionada à velocidade de reação em uma dada temperatura,  $A$  é o fator pré-exponencial ou de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases ideais e  $T$  é a temperatura absoluta.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.8)$$

Em que  $K$  é o coeficiente de equilíbrio,  $T$  é a temperatura,  $\Delta H^\circ$  é a variação de entalpia padrão e  $R$  é a constante universal dos gases ideais.

A Equação 2.9 descreve o equilíbrio ácido-base, implementado como equação diferencial, para o ácido butírico. As demais equações para os demais compostos são descritas de forma análoga.

$$\rho_{A,i} = k_{A,B_{bu}}(S_{bu} - (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}S_{bu}) \quad (2.9)$$

Por fim, processos físico-químicos que ocorrem em reatores anaeróbios são descritos por equações de transferência líquido-líquido, transferência líquido-gás e transferência sólido-líquido.<sup>24</sup>

As fases gasosa e líquida interagem de modo estacionário devido ao contato entre elas. Quando a fase líquida se encontra em alta diluição, a lei de Henry (Equação 2.10)

descreve o equilíbrio entre a concentração do gás na fase líquida e a pressão parcial do gás na fase gasosa.

$$K_H p_{gás,i,ss} - S_{liq,i,ss} = 0 \quad (2.10)$$

Em que  $K_H [M \cdot bar^{-1}]$  é o coeficiente da Lei de Henry,  $p_{gas,i,ss}$  [bar] é a pressão parcial do gás  $i$  na fase gasosa em estado estacionário e  $S_{liq,i,ss} [M]$  é a concentração do componente  $i$  na fase líquida no estado estacionário. A matriz de correlação de todas as equações presentes no ADM1 pode ser visualizada no Anexo A.<sup>24</sup>

A estruturação do ADM1 se baseia no princípio da conservação de massa, sendo o balanço de massa deste sistema descrito pelas Equações 2.11 e 2.12, para compostos solúveis e microrganismos particulados.

$$\frac{dS_{i,liq}}{dt} = \frac{q_{in}S_{i,in} - q_{out}S_{i,liq}}{V_{liq}} + \sum \rho_j v_{i,j} \quad (2.11)$$

$$\frac{dX_{i,liq}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{i,in} - X_{i,liq}) + \sum \rho_j v_{i,j} \quad (2.12)$$

Em que  $V_{liq}$  é o volume de líquido no reator;  $q_{in}$  e  $q_{out}$  são as vazões de entrada e de saída, respectivamente;  $S_{liq}$  e  $S_{in}$  são as concentrações das espécies químicas no líquido e na entrada, respectivamente, e  $\sum \rho_j v_i, j$  refere-se à soma das velocidades específicas dos processos  $j$  multiplicados por  $v_{i,j}$ , que é o coeficiente de velocidade do componente  $i$  no processo  $j$ .

Se tratando de um reator batelada, não há vazão de entrada e saída, de forma que os termos  $q_{in}$  e  $q_{out}$  são nulos, com a Equação 2.11 sendo apresentada na forma da Equação 2.13.

$$\frac{dS_{i,liq}}{dt} = \sum \rho_j v_{i,j} \quad (2.13)$$

Batstone et al. (2006)<sup>25</sup> posteriormente adicionaram uma extensão a fim de abordar a competição entre sulfetogênese e metanogênese, aperfeiçoando o modelo. Barrera et al. (2015)<sup>26</sup> propuseram uma extensão para o ADM1 para águas resíduárias ricas em sulfato, incluindo a competição de bactérias redutoras de sulfato com as bactérias acidogênicas, acetogênicas e as arqueias metanogênicas, possibilitando a aplicação do modelo ao processo de digestão anaeróbia da vinhaça. Couto et. al. (2022)<sup>27</sup> por sua vez, modificaram o ADM1 para digestão anaeróbia incompleta da vinhaça, como será descrito com mais detalhes a seguir.

## 2.5 ADM1 modificado para reator anaeróbio acidogênico

A fim de possibilitar a aplicação do ADM1 para a biodigestão de vinhaça de cana-de-açúcar em reator acidogênico em batelada, Couto et al. (2022) propuseram um modelo

que adiciona rotas metabólicas relacionadas às etapas de acidogênese e homoacetogênese. As hipóteses de rotas metabólicas consideradas no modelo são apresentadas na Figura 2.<sup>27</sup>

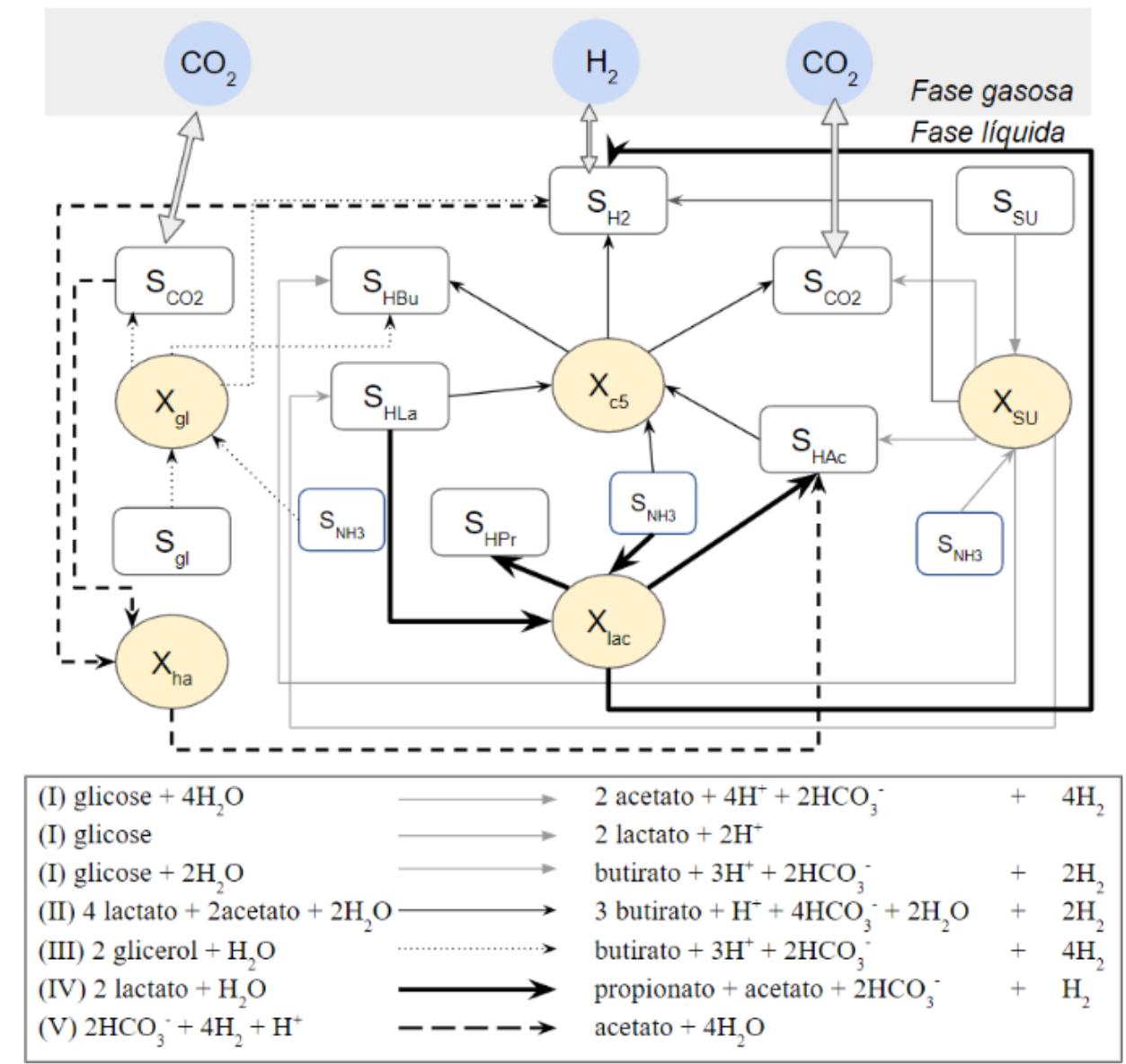


Figura 2 – Rotas metabólicas consideradas no modelo de reator acidogênico. Sendo:  $X_i$  microrganismos consumidores do composto  $i$  e  $S_i$  concentração do composto  $i$ , sendo  $i$ :  $Su$  - açúcar,  $Gl$  - glicerol,  $HPr$  - ácido propionílico,  $HAc$  - ácido acético,  $HLa$  - ácido lático,  $HBu$  - ácido butírico,  $c5$  - lactato e acetato,  $NH_3$  - amônia,  $NH_4^+$  - amônio,  $H_2$  - hidrogênio e  $CO_2$  - gás carbônico.

Fonte: Couto et al.(2020); Couto et al.(2022)<sup>27,28</sup>

O modelo foi construído baseado no tipo de reator (acidogênico), no qual não foram identificadas metanogênese e acetogênese, de forma que não foram consideradas essas

rotas metabólicas no ADM1. Outras rotas foram adicionadas baseadas nos substratos e produtos formados a partir de vinhaça (rota do glicerol e lactato). Além disso, para baixas concentrações foi incorporado ao modelo a homoacetogênese.<sup>27</sup> É válido ressaltar que os compostos representados no fluxograma da Figura 2 também estão presentes em suas formas iônicas, como representados nas reações químicas, devido à dissociação iônica e o equilíbrio químico estabelecido no reator.

As equações diferenciais para a fase solúvel em reator batelada são descritas pela Equação 2.13. As equações que foram alteradas para esse modelo são apresentadas a seguir (Equações 2.14-2.20).

$$\frac{dS_{su}}{dt} = -\rho_{su} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{bu}}{dt} = & (1 - Y_{c5})f_{bu,c5}\rho_{c5} + (1 - Y_{gl})f_{bu,gl}\rho_{gl} \\ & +(1 - Y_{su})f_{bu,su}\rho_{su} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\frac{dS_{gl}}{dt} = -\rho_{gl} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ac}}{dt} = & (1 - Y_{su})f_{ac,su}\rho_{su} - (1 - Y_{c5})f_{ac,c5}\rho_{c5} + \\ & (1 - Y_{lac})f_{ac,lac}\rho_{lac} + (1 - Y_{ha})f_{ac,h2}\rho_{h2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{H_2}}{dt} = & (1 - Y_{su})f_{h2,su}\rho_{su} - \rho_{T8} + (1 - Y_{c5})f_{h2,c5}\rho_{c5} + \\ & (1 - Y_{gl})f_{h2,gl}\rho_{gl} + (1 - Y_{lac})f_{h2,lac}\rho_{lac} - \rho_{h2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\frac{dS_{lac}}{dt} = (1 - Y_{su})f_{lac,su}\rho_{su} - \rho_{c5} - \rho_{lac} \quad (2.19)$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = (1 - Y_{lac})f_{pro,lac}\rho_{lac} \quad (2.20)$$

Após estruturado, o ADM1 modificado foi implementado por Couto et al. (2022)<sup>27</sup> no *software* MATLAB por meio de códigos matemáticos e funções na linguagem própria do ambiente, de forma a possibilitar a determinação e otimização de parâmetros livres. Além da implementação, também foram feitas validações estatísticas, para determinar numericamente se a modelagem foi fidedigna ao descrever o conjunto de dados experimentais.

## 2.6 Métodos Numéricos e Estatísticos

A estatística desempenha um papel fundamental na validação de modelos em diversas áreas. A validação de modelos é essencial para garantir que essas representações matemáticas e/ou computacionais sejam precisas e confiáveis em relação aos dados experimentais que pretendem descrever. Os métodos matemáticos adotados no presente estudo são abordados nos itens a seguir.

### 2.6.1 Minimização Box-Draper

O método Box-Draper foi desenvolvido com o objetivo de fornecer as estimativas de máxima verossimilhança dos parâmetros do modelo, a partir da minimização da matriz de variância e covariância da diferença entre dados experimentais e simulados. Este método é particularmente atrativo por não ser restrito apenas a modelos lineares, haja vista que o ADM1 trata-se de um modelo não-linear. A estimação é independente de transformações lineares das observações e da escala.<sup>29</sup>

A matriz de minimização é ordenada pelas somas das funções quadradas e a covariância entre as respostas. Como exemplo, uma reação da forma A → B + C → D, com quatro respostas mensuradas, é determinada pela matriz de Box-Draper a seguir.

$$\min|V| = \begin{vmatrix} \sum(y_A - \hat{y}_A)^2 & \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_B - \hat{y}_B) & \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_D - \hat{y}_D) \\ \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_B - \hat{y}_B) & \sum(y_B - \hat{y}_B)^2 & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_D - \hat{y}_D) \\ \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_C - \hat{y}_C) & \sum(y_C - \hat{y}_C)^2 & \sum(y_C - \hat{y}_C)(y_D - \hat{y}_D) \\ \sum(y_A - \hat{y}_A)(y_D - \hat{y}_D) & \sum(y_B - \hat{y}_B)(y_D - \hat{y}_D) & \sum(y_C - \hat{y}_C)(y_D - \hat{y}_D) & \sum(y_D - \hat{y}_D)^2 \end{vmatrix}$$

Na Matriz (V),  $y_A$ ,  $y_B$  e  $y_C$  são as respostas mensuradas, enquanto  $\hat{y}_A$ ,  $\hat{y}_B$  e  $\hat{y}_C$  são os valores resultantes da simulação. O somatório indica a soma de todas as diferenças entre observações e simulações, e assume-se que cada resposta mensurada foi medida um mesmo número de vezes.<sup>29</sup>

Os elementos da diagonal da matriz correspondem à soma da diferença (erro) entre o valor medido e o valor resultante da simulação, enquanto os termos fora da diagonal se referem à correlação entre as diferentes respostas. Caso os erros das diferentes respostas sejam nulos entre si, os valores dos termos fora das diagonais serão zero, com a otimização do parâmetro sendo simplificada a:

$$\min|V| = \sum(y_A - \hat{y}_A)^2 + \sum(y_B - \hat{y}_B)^2 + \sum(y_C - \hat{y}_C)^2$$

### 2.6.2 Solver *fmincon*

A função ‘*fmincon*’ do MATLAB é um *solver* (solucionador) de otimização com o propósito de encontrar o mínimo de uma função objetivo, que neste caso é a matriz de covariância do Método Box-Draper, sujeita a restrições de igualdade e desigualdade. Sua principal aplicação é resolver problemas de otimização envolvendo sistemas não-lineares com restrições, nos quais se deseja obter os valores dos parâmetros que minimizam uma função.<sup>30</sup>

As restrições aos parâmetros são incorporadas da seguinte forma:

$$\min f(x) \begin{cases} A.x \leq b \\ A_{eq}.x = b_{eq} \\ lb \leq x \leq ub \end{cases}$$

Em que  $A$  e  $A_{eq}$  são matrizes,  $B$  e  $b_{eq}$  são vetores e  $f(x)$  é uma função que retorna um escalar;  $x$ ,  $lb$  e  $ub$  podem ser tanto matrizes quanto vetores.

Os elementos  $A$  e  $b$  determinam se há restrições lineares no modelo; caso não haja,  $A_{eq}$  e  $b_{eq}$  são definidos como uma matriz vazia ( $A_{eq} = []$ ;  $b_{eq} = []$ ). Os elementos  $lb$  e  $ub$  definem, respectivamente, os limites inferiores e superiores que o parâmetro  $x$  pode assumir.<sup>30</sup>

### 2.6.3 Solver ode15s

A função *ode15s* é um *solver* disponível no MATLAB para solucionar sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) que se fazem presentes em muitos campos da ciência e engenharia. Especificamente, o *ode15s* é um solver projetado para resolver sistemas de EDOs *stiff* (rigorosas), que são sistemas caracterizados por serem mais desafiadores de se resolver com métodos explícitos, pois algumas de suas variáveis se alteram rapidamente, enquanto outras de forma lenta.

O solver é baseado em um método de integração numérica implícito, podendo lidar bem com sistemas *stiff*, já que não requer um passo de tempo muito pequeno para garantir a estabilidade.<sup>31</sup>

### 2.6.4 Monte Carlo Cadeia de Markov

Os métodos de Monte Carlo Cadeia de Markov (MCMC) tem, por objetivo, obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais de características desta distribuição. Para isso, são utilizadas técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov, de forma que os valores gerados não serão independentes. Trata-se, portanto, de um método de otimização para determinação dos parâmetros livres de um modelo matemático.<sup>32</sup>

A cadeia de Markov é um processo estocástico, ou seja, de variáveis aleatórias indexadas ao tempo ou a eventos  $\{X_0, X_1, \dots\}$ , em que a distribuição de  $X_t$  a partir de valores anteriores  $X_0, \dots, X_{t-1}$  depende apenas do valor  $X_{t-1}$ .<sup>32</sup> A expressão que define matematicamente a cadeia de Markov é apresentada a seguir.

$$P(X_t \in A | X_0, \dots, X_{t-1}) = P(X_t \in A | X_{t-1}) \quad (2.21)$$

Para qualquer subconjunto A.

Na aplicação do método MCMC, a cadeia ainda deve ser homogênea (probabilidade de transição de um estado para o outro não varia), irreduzível (cada estado pode ser

atingido a partir de qualquer outro, em um número finito de iterações), aperiódica (sem estados absorventes).<sup>32</sup> Para a implementação do MCMC, foi utilizado o algoritmo DRAM, melhorando a eficiência na construção da cadeia.<sup>33</sup>

Portanto, após a minimização dos parâmetros livres do modelo pelo Método Box-Draper estes são otimizados pelo MCMC.

#### 2.6.5 Método de Convergência Geweke

O Método de Convergência Geweke é uma técnica estatística frequentemente usada para avaliar a convergência de uma cadeia de Markov em análise bayesiana. Seu objetivo é determinar se o MCMC alcançou a convergência, verificando se as amostras geradas pela cadeia são representativas da distribuição alvo.<sup>34</sup>

A ideia básica do Método de Convergência Geweke é comparar duas médias, uma calculada a partir da primeira metade dos dados simulados pelo MCMC e outra calculada a partir da segunda metade. Se a cadeia convergiu, essas duas médias devem ser estatisticamente semelhantes.<sup>34</sup>

$$Z = \frac{t_a - t_b}{\sqrt{Var(t_a) + Var(t_b)}}$$

Os valores (Z) do método retornados computacionalmente devem estar próximos de 1 (mas nunca igual), indicando boa convergência.<sup>34</sup>

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho é realizar a modelagem matemática da influência do pH sobre a produção de ácidos graxos voláteis e hidrogênio a partir da vinhaça de cana-de-açúcar, utilizando a plataforma *Anaerobic Digestion Model Number 1* adaptada para reatores acidogênicos.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Calibrar o modelo para diferentes valores de pH, assumindo como parâmetros livres os rendimentos estequiométricos;
- Minimizar e otimizar os parâmetros livres do modelo usando os Métodos Box-Draper e Monte Carlo Cadeia de Markov, respectivamente;
- Identificar para quais valores de pH estudados experimentalmente há a maior produção de ácidos graxos voláteis e de hidrogênio.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Fase experimental

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram extraídos do estudo de Sánchez et al. (2021),<sup>20</sup> no qual os autores processaram a vinhaça de cana-de-açúcar em reatores em batelada mesofílicos acidogênicos, com a temperatura fixada em 40°C, em seis diferentes pH iniciais: 5,0 (sem ajuste); 5,0; 6,0; 7,0; 8,8; 10. Esta temperatura foi otimizada nos estudos de Sanchez et. al (2021)<sup>20</sup> por ter apresentado melhores resultados no processo fermentativo da vinhaça na produção de AGV e hidrogênio.

O consórcio microbiano foi obtido pela própria fermentação natural de vinhaça de cana-de-açúcar, em um procedimento em que são obtidas estritamente populações acidogênicas, visto que a queda de pH resultante do acúmulo progressivo de AGVs dificulta o crescimento de populações metanogênicas. Os valores de pH iniciais foram ajustados para o nível desejado utilizando soluções de 6 M HCl e/ou NaOH 50% (m/V) apenas depois de misturar a vinhaça diluída com o inóculo, ou seja, nenhum ajuste adicional de pH foi realizado durante o período de incubação.<sup>20</sup>

Foi utilizado um frasco Duran® de 500 mL de volume como reator batelada em escala de bancada. O meio de cultura foi preparado a partir de um volume de 15 mL de inóculo somado a 235 mL de vinhaça diluída (DQO de 10 g.L<sup>-1</sup>), resultando em 250 mL de inóculo e substrato. Amostras foram coletadas por 12 dias.<sup>20</sup>

O desempenho da fermentação foi monitorado por meio da coleta periódica de alíquotas de 2 mL do conteúdo do reator. Foram feitas análises de monitoramento de pH, condutividade elétrica,  $DQO_t$ ,  $DQO_s$ ,  $DBO$ , Carbono Orgânico Total (COT), NTK, fósforo e sulfato, além de AGVs e solventes (acetona, metanol, etanol e n-butanol).<sup>20</sup>

Observou-se a ausência de medições experimentais relevantes para a modelagem, como as concentrações de carboidratos e glicerol (substrato) e DQO iniciais. Para superar tal entrave, considerou-se os valores utilizados no estudo de Couto et al. (2022), visto que as vinhaças utilizadas nos ensaios de ambos os estudos foram coletadas na mesma usina e em períodos próximos, implicando em condições experimentais e concentrações iniciais de vinhaça semelhantes.<sup>27</sup>

### 4.2 Fase de modelagem matemática

O ADM1 utiliza como unidade básica a DQO dos compostos orgânicos, visando facilitar a comparação e relação entre estudos de maneira direta. Como as concentrações medidas nos ensaios experimentais por Sánchez et al. (2021)<sup>20</sup> foram dadas em

mg/L, necessitou-se transformá-las para a base DQO, utilizando os fatores de correlação apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Fator de correlação utilizado para converter valores experimentais determinados em unidade mássica para DQO

	<b>Fator de correlação</b>
<b>Ácido acético</b>	$1,07 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HAc}$
<b>Ácido propiônico</b>	$1,51 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HPro}$
<b>Ácido butírico</b>	$1,82 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HBu}$
<b>Ácido lático</b>	$1,07 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HLa}$
<b>Ácido isovalélico</b>	$2,04 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HiVa}$
<b>Ácido valérico</b>	$2,04 \text{ kgDQO} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HVa}$

Para a simulação do sistema a partir dos dados experimentais, adotou-se o ADM1 adaptado por Couto et al. (2022)<sup>27</sup> para o processamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar em reator batelada de escala de bancada, que contempla as rotas acidogênicas e homoacetogênicas, apresentadas na Figura 2.

O ADM1 modificado por Couto et. al. (2022)<sup>27</sup> foi inicialmente proposto para uma temperatura de 55°C (termofílico) e pH inicial sem correção externa. Neste modelo foi realizada a otimização dos parâmetros livres  $k_{m,su}, k_{m,ha}$  e  $K_{I,H_2,lac,ac}$ , os quais foram fixados no presente estudo conforme os resultados de modelagem obtidos por Couto et al. (2022),<sup>27</sup> na condição de DQO total inicial de 15 kgDQO.m<sup>-3</sup>.<sup>27</sup>

Ademais, modificações nos parâmetros de equilíbrio ácido-base foram realizadas, os quais estão presentes na Tabela 3, a fim de refinar o modelo para as condições em que o experimento esteve submetido.  $K_{a,va}, K_{a,ac}, K_{a,bu}$  e  $K_{a,pro}$  são os coeficientes de equilíbrio ácido-base dos ácidos valérico, acético, butírico e propiônico, respectivamente. Tais valores foram adotados por estarem em faixa mesofílica (35°C), próximos da temperatura fixada para os dados (40°C).

Partindo da premissa que a variação de pH altera o coeficiente de rendimento de catabolismo de produtos a partir do açúcar ( $f_{prod.,subs.}$ ), como observado por Sanchez et al. (2021),<sup>20</sup> Shi et al. (2016),<sup>36</sup> Temudo et al. (2007),<sup>37</sup> Temudo et al. (2008)<sup>38</sup> e Huang et al. (2018),<sup>39</sup> o presente estudo adotou os coeficientes estequiométricos  $f_{bu,su}, f_{pro,su}, f_{ac,su}$  e  $f_{h2,su}$  como parâmetros livres no modelo, assim como os trabalhos de Shi et al. (2016)<sup>36</sup> e Huang et al. (2018).<sup>39</sup> Os demais  $f_{prod.,subs.}$ , que correspondem ao coeficiente estequiométrico de produtos a partir de lactato, glicerol e hidrogênio, foram mantidos fixos e estão apresentados na Tabela 3. É válido ressaltar que a vinhaça, por ser um substrato complexo, apresenta diversos tipos de polissacarídeos, o que torna o parâmetro estequiométrico, de formação de produtos a partir destes açúcares, variável.

Os demais parâmetros fixos do modelo foram adotados conforme o estudo de Rosén e Jeppsson (2006).<sup>35</sup>

Tabela 3 – Parâmetros fixos utilizados nas simulações do ADM1 modificado para reatores acidogênicos em diferentes pHs e condição mesofílica.

Parâmetro	Valor	Unidade	Propriedade	Fonte
$k_{m,su}$	17,798	$d^{-1}$	Bioquímica	Couto et al. (2022) <sup>27</sup>
$k_{m,ha}$	13,774	$d^{-1}$	Bioquímica	Couto et al. (2022) <sup>27</sup>
$K_{I,h2,lac,ac}$	0,0081	$kgDQO.m^{-3}$	Cinética	Couto et al. (2022) <sup>27</sup>
$K_{a,va}$	$10^{-4,86}$	M	Físico-química	Rosén & Jeppsson (2006) <sup>35</sup>
$K_{a,bu}$	$10^{-4,82}$	M	Físico-química	Rosén & Jeppsson (2006) <sup>35</sup>
$K_{a,pro}$	$10^{-4,88}$	M	Físico-química	Rosén & Jeppsson (2006) <sup>35</sup>
$K_{a,ac}$	$10^{-4,76}$	M	Físico-química	Rosén & Jeppsson (2006) <sup>35</sup>
$f_{ac,lac}$	0,333	-	Estequiométrico	Couto et al. (2020) <sup>28</sup>
$f_{pro,lac}$	0,583	-	Estequiométrico	Couto et al. (2020) <sup>28</sup>
$f_{h2,lac}$	0,084	-	Estequiométrico	Couto et al. (2020) <sup>28</sup>
$f_{bu,gl}$	0,713	-	Estequiométrico	Couto et al. (2020) <sup>28</sup>
$f_{h2,gl}$	0,287	-	Estequiométrico	Couto et al. (2020) <sup>28</sup>
$f_{ac,h2}$	1	-	Estequiométrico	Couto et al. (2022) <sup>27</sup>

Os parâmetros estequiométricos  $f_{bu,su}$ ,  $f_{pro,su}$ ,  $f_{ac,su}$  e  $f_{h2,su}$  foram estimados a partir da minimização da matriz de covariância do Método Box-Draper e posterior otimização com o MCMC, assumindo a seguinte restrição apresentada na Equação 4.1, além dos limites inferiores e superiores para cada parâmetro definidos como 0 e 1, respectivamente. Tal restrição determina matematicamente que a quantidade de produtos formados a partir de um substrato sempre deve ser inferior a 1, atendendo então o princípio de conservação de massa.

$$f_{bu,su} + f_{pro,su} + f_{ac,su} + f_{h2,su} \leq 1 \quad (4.1)$$

O método Box-Draper, utilizado para proporcionar a minimização dos parâmetros livres a partir da inferência da menor variabilidade entre dados experimentais e simulação, foi implementado da seguinte forma, utilizando as observações experimentais disponíveis:

$$\min|V| = \begin{vmatrix} A & a & b & c \\ a & B & d & e \\ b & d & C & f \\ c & e & f & D \end{vmatrix}$$

Em que:

$$\begin{aligned} A &= \sum(S_{ac,obs} - S_{ac,model})^2 \\ a &= \sum(S_{ac,obs} - S_{ac,model})(S_{pro,obs} - S_{pro,model}) \\ b &= \sum(S_{ac,obs} - S_{ac,model})(S_{bu,obs} - S_{bu,model}) \\ c &= \sum(S_{ac,obs} - S_{ac,model})(S_{lac,obs} - S_{lac,model}) \\ B &= \sum(S_{pro,obs} - S_{pro,model})^2 \\ d &= \sum(S_{pro,obs} - S_{pro,model})(S_{bu,obs} - S_{bu,model}) \\ e &= \sum(S_{pro,obs} - S_{pro,model})(S_{lac,obs} - S_{lac,model}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C &= \sum (S_{bu,obs} - S_{bu,model})^2 \\
 f &= \sum (S_{bu,obs} - S_{bu,model})(S_{lac,obs} - S_{lac,model}) \\
 D &= \sum (S_{lac,obs} - S_{lac,model})^2
 \end{aligned}$$

De modo que  $S_{ac}$ ,  $S_{pro}$ ,  $S_{bu}$  e  $S_{lac}$  são, respectivamente, as concentrações de ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e ácido lático, tanto experimentais (*obs*) quanto resultantes da simulação do ADM1 (*model*).

Por fim, a alteração do pH no modelo foi feita inserindo de forma direta seu valor inicial na variável, que anteriormente era regida pela Equação 4.2. Assim, o pH foi fixado para cada condição inicial, variando conforme a produção de ácidos ao longo do tempo.

$$pH = -\log[S_{H^+}] \quad (4.2)$$

Em que  $S_{H^+}$  é a concentração de  $H^+$  solubilizado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos pelas simulações do modelo anteriormente descrito para diferentes valores iniciais de pH, bem como os resultados dos coeficientes de rendimento estequiométrico estimados como parâmetros livres.

### 5.1 Simulações do Modelo para Diferentes Valores de pH

#### 5.1.1 Resultados da modelagem sem ajuste de pH

Apesar de não haver ajuste inicial de pH neste experimento, este foi igual a 5, devido à acumulação de ácidos orgânicos resultantes do processo de fermentação natural da vinhaça.

Neste cenário, houve uma taxa menor de hidrólise, com cerca de 61,5% da conversão do açúcar para os produtos conforme a simulação, verificada pela somatória dos parâmetros livres na Tabela 4. Assim, a produção de AGVs foi, de modo geral, menor nesta condição, visto que nem todo carboidrato foi transformado em produto.

A Figura 3 apresenta os resultados da simulação de AGV usando o ADM1 modificado para reatores acidogênicos para a condição sem ajuste de pH inicial. Os parâmetros livres calibrados, bem como o erro do MCMC e resultados do método Geweke estão presentes na Tabela 4.

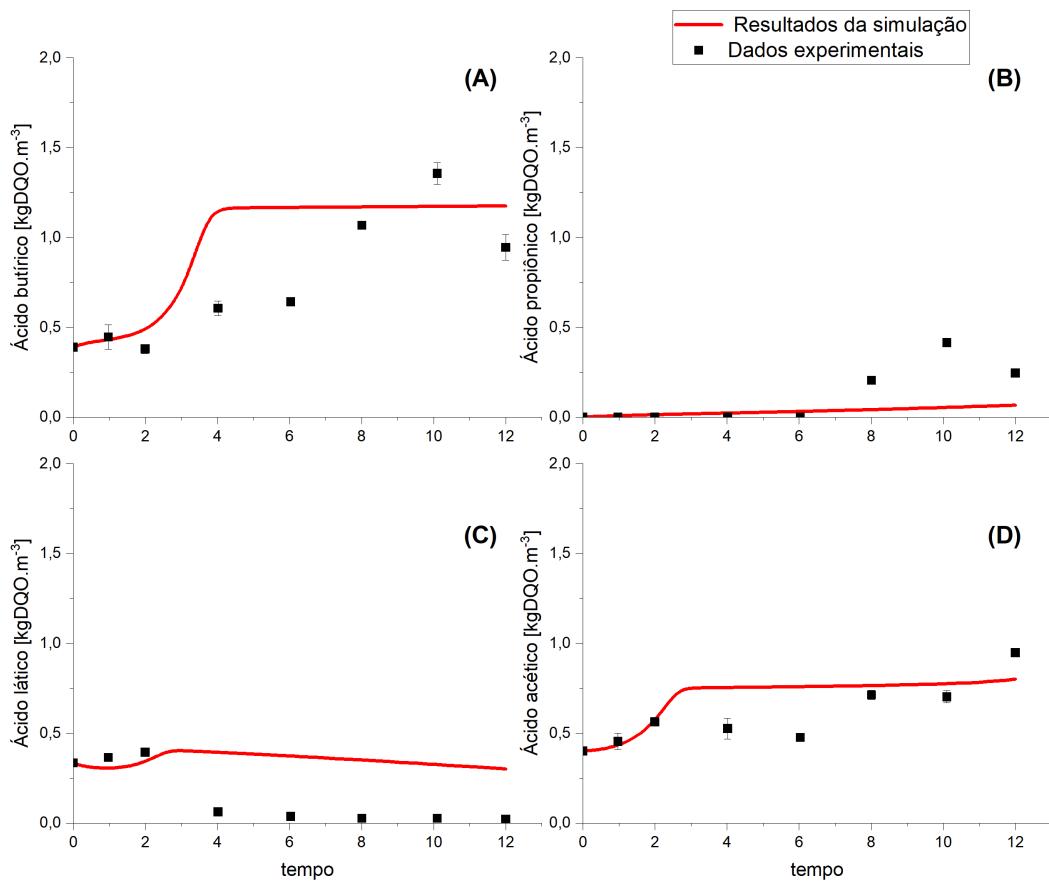


Figura 3 – Comparaç $\mathbf{\acute{a}}$ o dos resultados simulados e dos dados experimentais de  $\mathbf{\acute{a}}$ cidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste inicial de pH.

Como observado na Figura 3, o modelo não descreveu de forma fidedigna esta condição, apresentando variabilidades significativas para o  $\mathbf{\acute{a}}$ cido butírico, propiônico e lático. Em relação ao  $\mathbf{\acute{a}}$ cido acético o modelo descreveu seu comportamento, porém para maiores precisões, o coeficiente de inibição por hidrogênio  $K_{I,h2,lac,ac}$  deve ser calibrado (foi adotado o mesmo de Couto et. al. (2022)<sup>27</sup> como apresentado na Tabela 3), devido à inibição por excesso deste produto em baixos valores de pH reportados em outros estudos. Shi et. al. (2019)<sup>40</sup> verificaram que o aumento da pressão parcial de hidrogênio está diretamente relacionado com a redução dos parâmetros estequiométricos.

Tabela 4 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de pH.

Parâmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,029 \pm 0,021$	0,00088	0,885
$f_{lac,su}$	$0,073 \pm 0,022$	0,00129	0,949
$f_{h2,su}$	$0,333 \pm 0,112$	0,00490	0,884
$f_{ac,su}$	$0,180 \pm 0,076$	0,00500	0,909
Soma	0,615		

Ao analisar os parâmetros livres calibrados, verifica-se que esta condição favoreceu a produção de hidrogênio em detrimento da produção de AGVs, uma vez que o  $f_{h2,su}$  apresentou o maior valor.

Com relação aos métodos utilizados para otimização dos parâmetros livres, verifica-se que foi satisfatório, uma vez que o erro do MCMC foi baixo e houve uma alta convergência da cadeia de Markov ( $>88\%$ ) avaliada pelo método estatístico Geweke, Tabela 4.

### 5.1.2 Resultados da modelagem para pH = 5,0

Apesar de apresentar as mesmas condições iniciais, os resultados experimentais da análise para pH inicial 5,0 não se aproximaram dos dados coletados para a condição sem ajuste de pH. Tal diferença pode ser justificada por erros experimentais e/ou incertezas na medição dos AGVs, bem como a inibição por excesso de hidrogênio também nesta condição, evidenciado pela queda na produção de ácido butírico, Figura 4A.

Zhou et al. (2018)<sup>41</sup> verificaram que, nesta condição de pH, o acetato foi o produto dominante, seguido pelo butirato, propionato e valerato. Portanto, seria necessário estudar e adicionar outras rotas ao modelo para aperfeiçoá-lo nesta condição de pH.

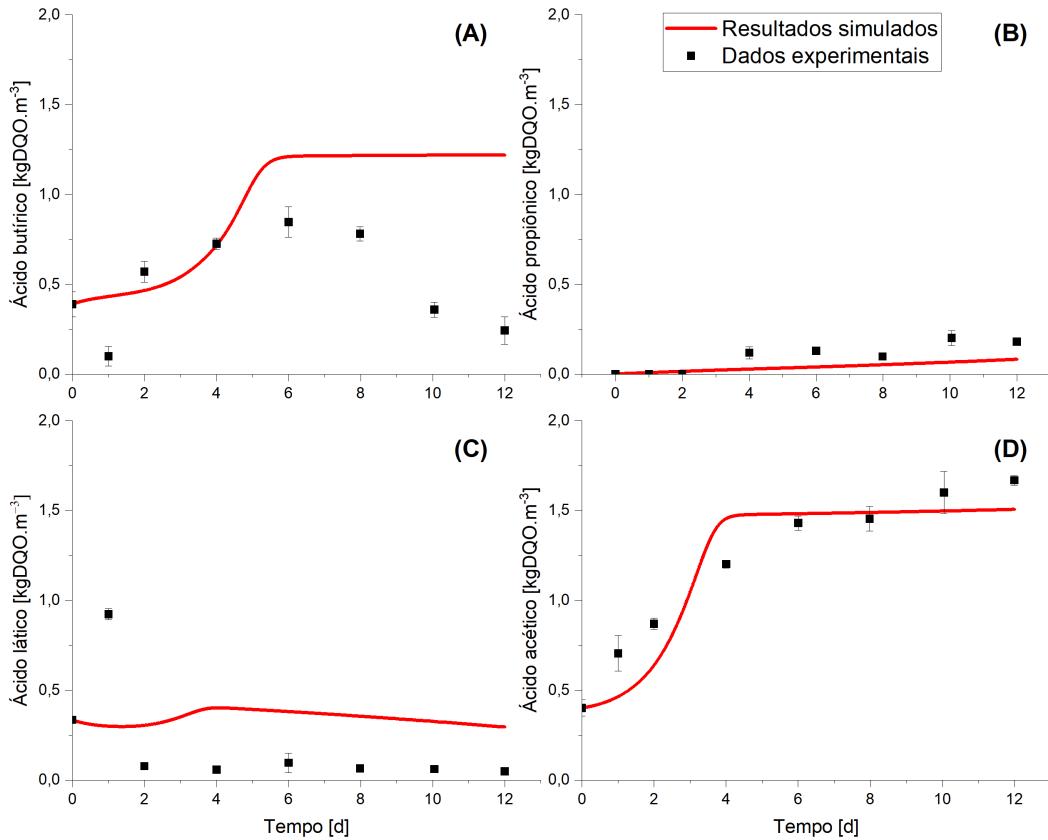


Figura 4 – Comparaç $\mathbf{\acute{a}}$ o dos resultados simulados e dos dados experimentais de  $\mathbf{\acute{a}}$ cidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 5,0$ .

Observa-se que os dados experimentais indicaram uma degradação do  $\mathbf{\acute{a}}$ cido butírico a partir do dia 6, diminuindo sua concentração. Tal comportamento não é previsto por rotas metabólicas presentes no modelo utilizado, como visto na Figura 4A, exigindo estudos mais aprofundados.

Apesar dos resultados simulados de  $\mathbf{\acute{a}}$ cido butírico e  $\mathbf{\acute{a}}$ cido lático não seguirem o comportamento dos dados experimentais, o modelo descreveu de forma satisfatória as produções de  $\mathbf{\acute{a}}$ cido acético e  $\mathbf{\acute{a}}$ cido propiônico.

Tabela 5 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 5,0$ .

Parâmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,048 \pm 0,028$	0,00099	0,953
$f_{lac,su}$	$0,090 \pm 0,064$	0,00244	0,964
$f_{h2,su}$	$0,310 \pm 0,169$	0,00663	0,860
$f_{ac,su}$	$0,542 \pm 0,082$	0,00285	0,971
Soma	0,990		

Com relação aos métodos utilizados para otimização dos parâmetros livres, verifica-se que foi satisfatório, uma vez que o erro do MCMC foi baixo e houve uma alta convergência da cadeia de Markov ( $>86\%$ ) avaliada pelo método estatístico Geweke, Tabela 5.

### 5.1.3 Resultados da modelagem para $pH = 6,0$

O modelo descreveu de forma satisfatória o comportamento da produção dos ácidos para este pH inicial, conforme apresentado na Figura 5, mesmo que tenha havido um leve subdimensionamento do ácido propiônico e superdimensionamento do ácido lático (Figura 5 B e C, respectivamente).

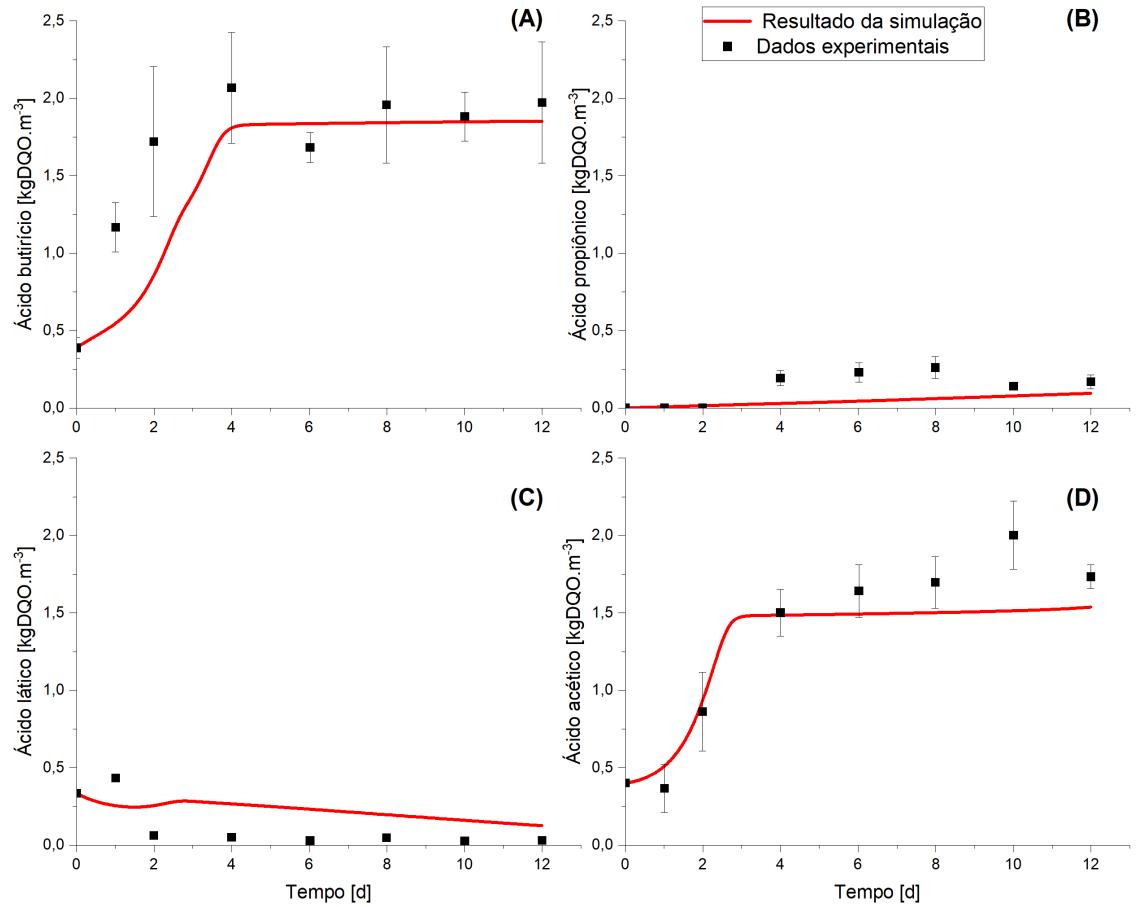


Figura 5 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 6,0$ .

De acordo com a Figura 5, nota-se que a formação do ácido butírico é a mais favorecida neste pH, seguido pelo ácido acético, ácido lático e ácido propiônico. Essa ordem de produção também foi verificada nas demais simulações de pH 7,0, 8,8 e 10,0, como abordado nos próximos subtópicos.

Tabela 6 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de  $pH = 6,0$ .

Parâmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,325 \pm 0,062$	0,00265	0,988
$f_{lac,su}$	$0,053 \pm 0,053$	0,02616	0,893
$f_{h2,su}$	$0,037 \pm 0,023$	0,00110	0,763
$f_{ac,su}$	$0,556 \pm 0,042$	0,00181	0,999
Soma	0,971		

O resultado da simulação atendeu ao perfil constatado por Sanchez et al. (2021),<sup>20</sup> que observaram a dependência do sistema anaeróbio ao pH, com padrões de acidificação melhorados em condições neutras a alcalinas ( $pH \geq 6,0$ ), favorecendo a fermentação com produção de ácido butírico. O teste estatístico Geweke apresentou convergência acima de 89% para três parâmetros livres estimados pelo MCMC (Tabela 6). No entanto, a convergência para o parâmetro  $f_{h2,su}$  não obteve o mesmo êxito, com apenas 76%.

#### 5.1.4 Resultados da modelagem para pH = 7,0

Para a condição inicial de pH = 7,0, o modelo se ajustou conforme os dados experimentais, como observado na Figura 6.

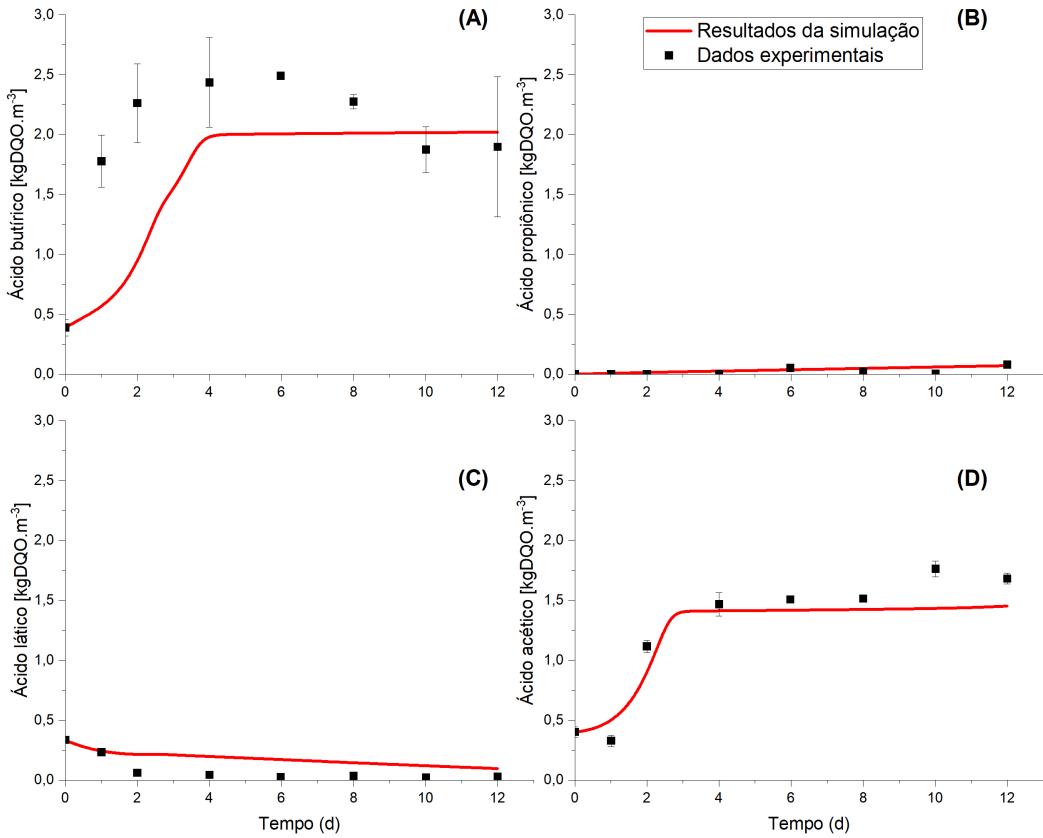


Figura 6 – Comparaçāo dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de pH = 7,0.

Constatou-se que o ácido butírico permaneceu sendo o principal produto, seguido pelos ácidos acético, propioníco e láctico. Apesar do subdimensionamento da curva do ácido butírico em relação aos dados de ensaio, os valores finais se estabeleceram próximos.

Tabela 7 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de pH  $pH = 7,0$ .

Parâmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,408 \pm 0,150$	0,00585	0,927
$f_{lac,su}$	$0,019 \pm 0,0140$	0,00064	0,912
$f_{h2,su}$	$0,028 \pm 0,022$	0,00082	0,876
$f_{ac,su}$	$0,516 \pm 0,090$	0,00280	0,973
Soma	0,971		

Com relação aos métodos utilizados para otimização dos parâmetros livres, verifica-se que foi satisfatório, uma vez que o erro do MCMC foi baixo e houve uma alta convergência da cadeia de Markov ( $>87\%$ ) avaliada pelo método estatístico Geweke, Tabela 7.

### 5.1.5 Resultados da modelagem para $pH = 8,8$

A simulação para o pH 8,8 obteve resposta muito próxima à simulação para pH 7,0.

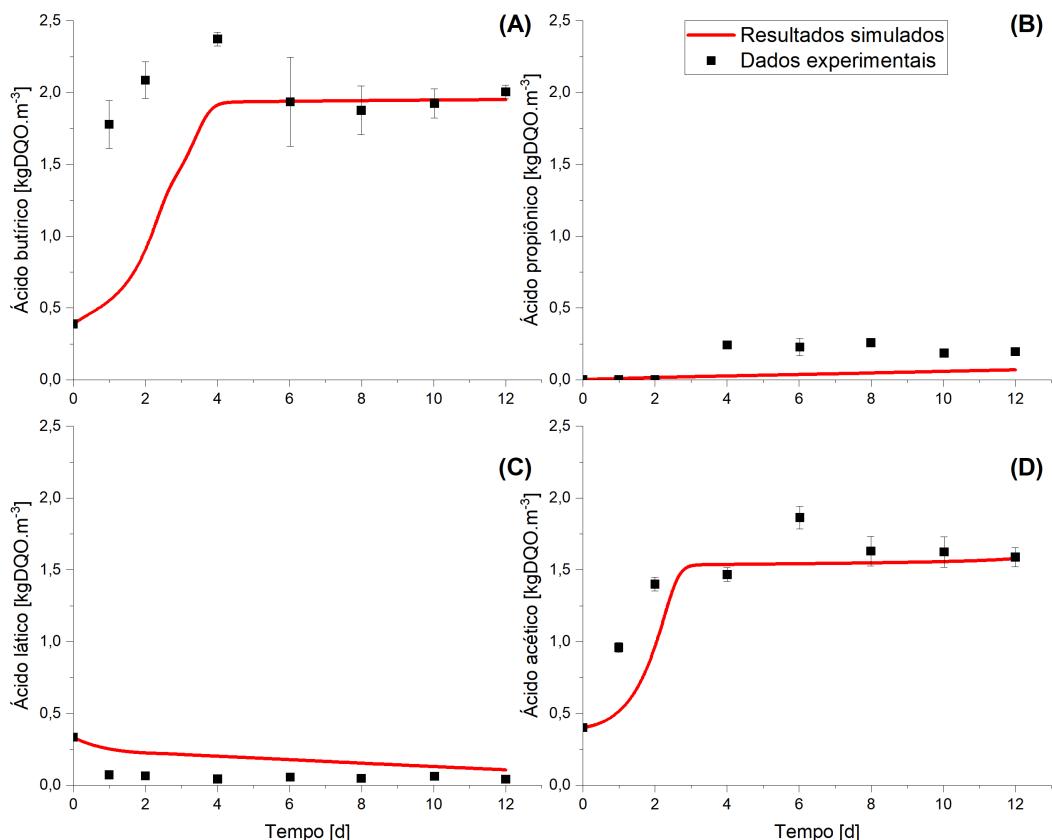


Figura 7 – Comparação dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 8,8$ .

Kim et al. (2011) relataram uma produção máxima de butirato na fermentação de restos de alimento na condição de pH 8,0, comparando com pHs 6,0, 7,0 e 9,0.<sup>42</sup> Como não foi feita a análise experimental para a degradação da vinhaça em pH inicial 8,0, não foi possível verificar se o cenário seria semelhante. Entretanto, notou-se que as concentrações de ácidos simuladas para pH 8,8 foram muito próximas às de pH 7,0.

Tabela 8 – Parâmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição sem ajuste de  $pH = 8,8$ .

Parâmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,385 \pm 0,015$	0,00094	0,991
$f_{lac,su}$	$0,007 \pm 0,002$	0,00011	0,881
$f_{h2,su}$	$0,053 \pm 0,007$	0,00037	0,939
$f_{ac,su}$	$0,579 \pm 0,024$	0,00107	0,999
Soma	1,024		

Com relação aos métodos utilizados para otimização dos parâmetros livres, verifica-se que foi novamente satisfatório, uma vez que o erro do MCMC foi baixo e houve uma alta convergência da cadeia de Markov ( $>88\%$ ) avaliada pelo método estatístico Geweke, Tabela 8.

#### 5.1.6 Resultados da modelagem para $pH = 10,0$

Na condição de  $pH 10,0$ , observou-se pontos experimentais significativamente maiores para o ácido butírico (Figura 8A). Nestes casos, foi feito um balanço de massas com os dados medidos, constatando que a soma das concentrações de ácidos nestes pontos estava maior que o valor de DQO inicial de carboidrato, glicerol e ácidos assumidos.

Uma hipótese para tal comportamento é a de haver, em meio de forte alcalinidade, a hidrólise de outros substratos além do açúcar, não previstos no modelo. Outra hipótese é a de erros experimentais, visto que os demais pontos coincidem com o resultado simulado, tornando os outros pontos *outliers*.

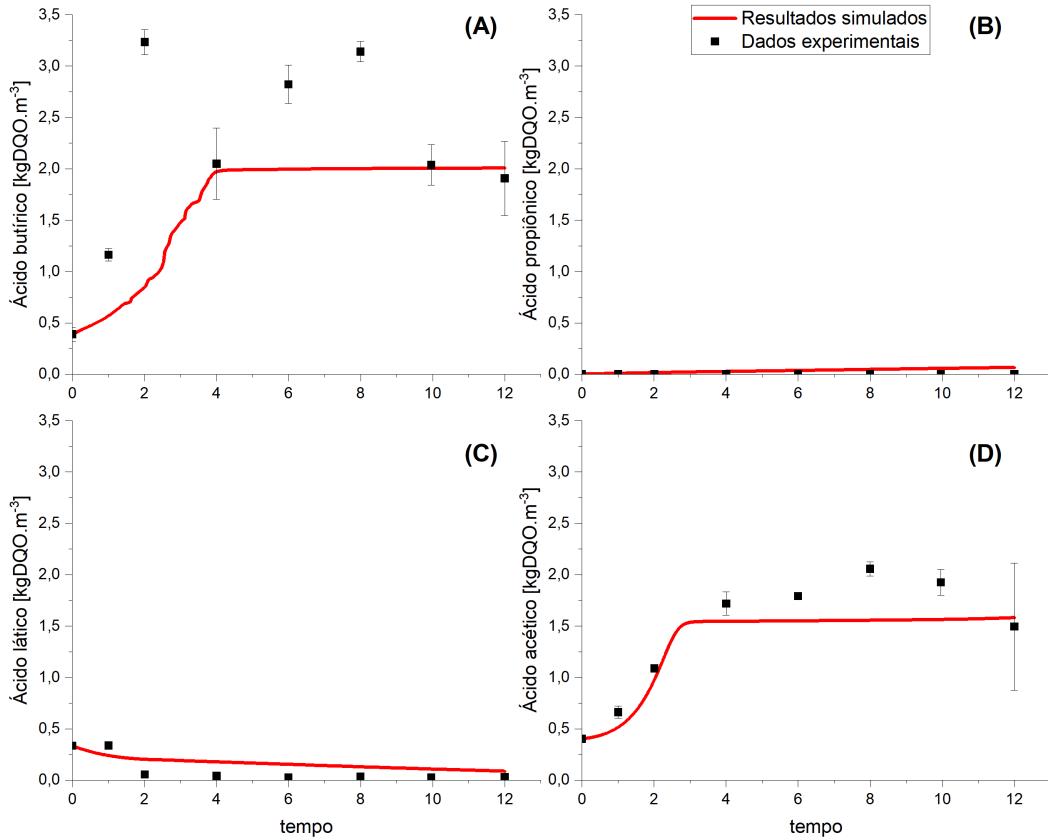


Figura 8 – Comparaçāo dos resultados simulados e dos dados experimentais de ácidos graxos voláteis usando o ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 10,0$ .

Ainda que há a discrepância entre a simulação e algumas concentrações de ácido butírico coletadas experimentalmente, o comportamento dos demais ácidos pelo modelo seguiu de forma satisfatória os valores medidos (Figura 8B-D).

Tabela 9 – Parāmetros livres determinados pelo método MCMC para o modelo ADM1 modificado para reator batelada acidogênico para a condição de  $pH = 10,0$ .

Parāmetro	Valor	MCMC erro	Teste Geweke
$f_{bu,su}$	$0,389 \pm 0,114$	0,00382	0,977
$f_{lac,su}$	$0,010 \pm 0,008$	0,00025	0,884
$f_{h2,su}$	$0,018 \pm 0,013$	0,00060	0,856
$f_{ac,su}$	$0,590 \pm 0,089$	0,00334	0,997
Soma	1,007		

Com relação aos métodos utilizados para otimização dos parāmetros livres, verifica-

---

se mais uma vez que o erro do MCMC foi baixo e houve uma alta convergência da cadeia de Markov (>85%) avaliada pelo método estatístico Geweke, Tabela 9.

## 5.2 Avaliação dos coeficientes estequiométricos para diferentes valores de pH

A partir dos valores dos parâmetros livres determinados pelo método MCMC, foi possível verificar a influência do pH na distribuição de produtos da digestão anaeróbia incompleta, hidrogênio e AGV, como observado na Figura 9.

Observou-se que, nas condições de pH inicial equivalente a 5 (sem ajuste e pH = 5,0), o coeficiente estequiométrico de produção de  $H_2$  a partir de açúcar ( $f_{H_2,su}$ ) foi significativamente maior que nos outros valores de pH. Por consequência, a produção de  $H_2$  foi maior para a condição inicial de pH = 5,0.

Também pôde ser constatada a baixa influência do pH inicial na produção de AGVs e biohidrogênio na faixa de 6,0 a 10,0, não variando de forma significativa os coeficientes estequiométricos de formação de produtos a partir de carboidratos.

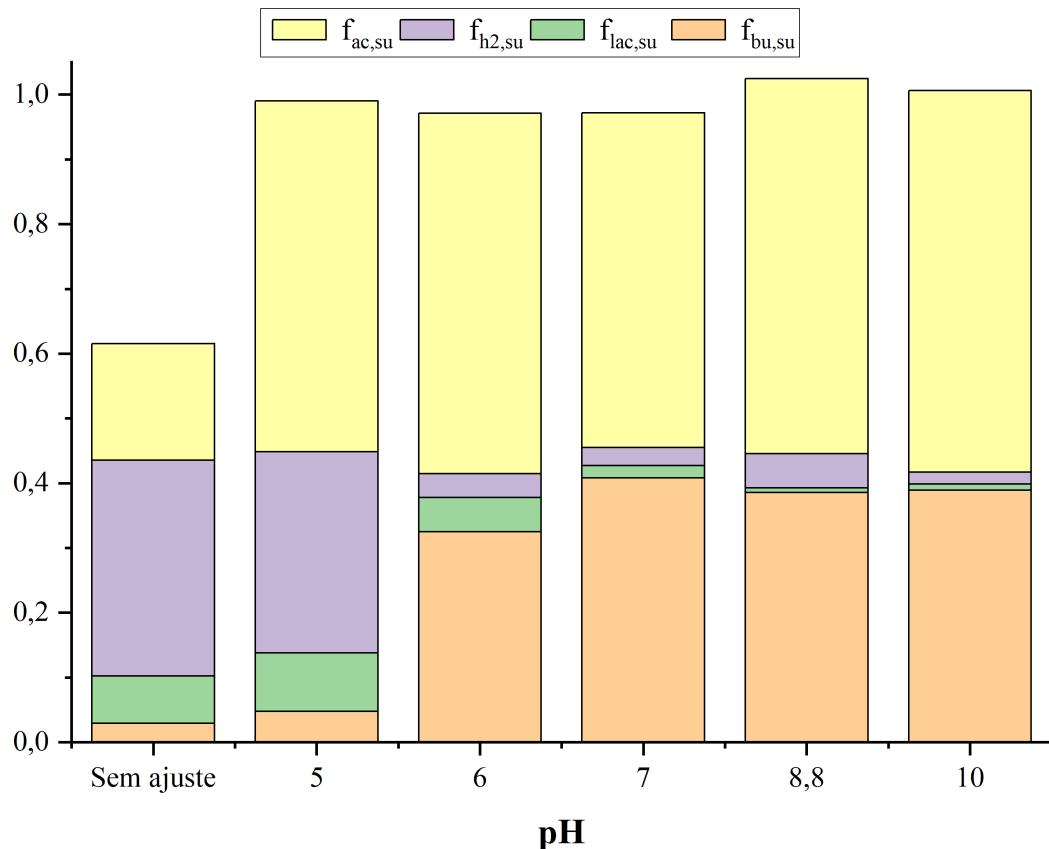


Figura 9 – Gráfico de distribuição dos coeficientes estequiométricos  $f_{prod,su}$  para cada valor de pH avaliado pelo ADM1 modificado para reator anaeróbio acidogênico. Sendo:  $f_{bu,su}$  - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido butírico a partir do açúcar,  $f_{lac,su}$  - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido láctico a partir do açúcar,  $f_{h2,su}$  - coeficiente de rendimento de catabolismo de hidrogênio a partir do açúcar e  $f_{ac,su}$  - coeficiente de rendimento de catabolismo de ácido acético a partir do açúcar

A partir dos resultados das simulações, foi feita a plotagem da concentração de  $H_2$  no reator em função do tempo para cada um dos pH iniciais estudados (Figura 10). Apesar de não haver dados experimentais de monitoramento da produção de hidrogênio, os resultados simulados confirmaram a maior produção de  $H_2$  quando o pH inicial foi 5,0, sendo aproximadamente três vezes maior que a produção em valores de pH iniciais mais alcalinos ( $\geq 6,0$ ). Na faixa de pH entre 6,0 e 10,0, não houve diferença relevante na produção de gás hidrogênio, implicando que a produção não esteve atrelada estreitamente à acidez/alcalinidade do meio. Estes resultados reforçam, pois, a premissa de maiores inibições por excesso de hidrogênio em pHs  $< 6$ . Com o aumento do pH, e menores produções de hidrogênio (Figura 9 e 10), a inibição é minimizada.<sup>40</sup>

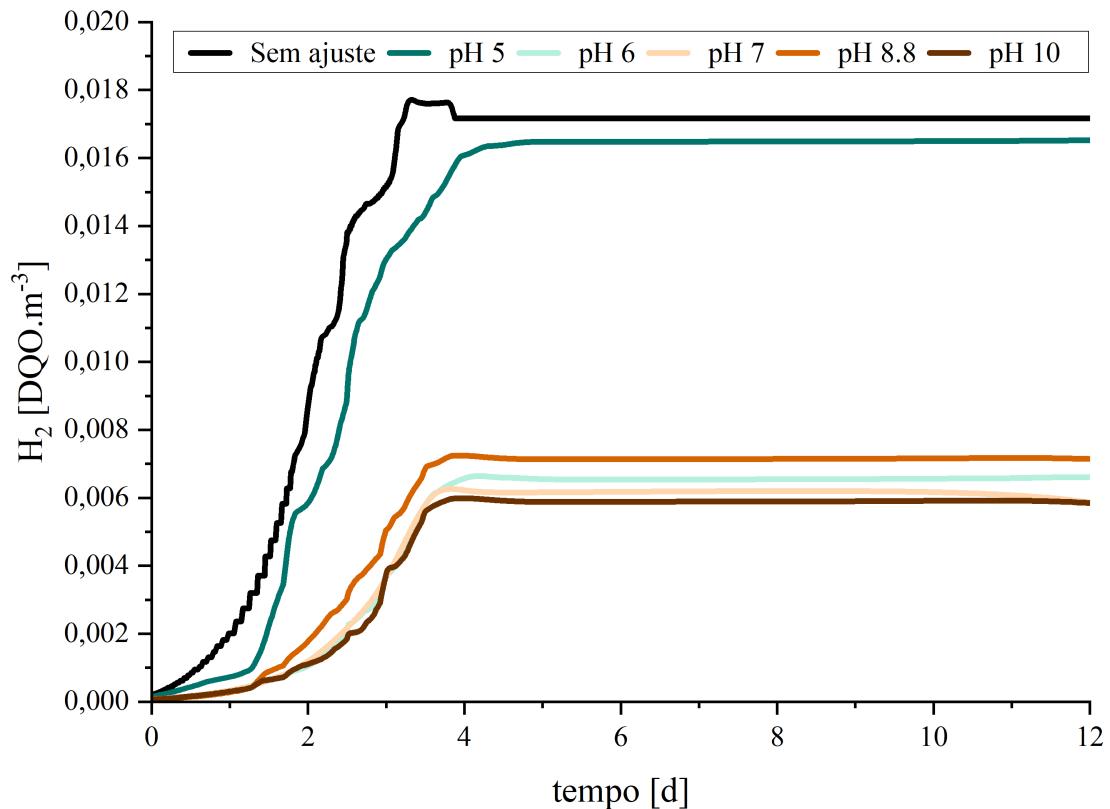


Figura 10 – Gráfico da produção de  $\text{H}_2$  simulada para cada pH avaliado pelo ADM1 modificado para reator anaeróbio acidogênico.

O pH trata-se de um parâmetro que influencia diretamente na seleção dos microrganismos e consequentemente na formação de produtos no reator. Isso ocorre porque o pH favorece a presença da forma dissociada e não-dissociada dos compostos orgânicos dissolvidos no reator. Em pH baixos há um favorecimento da forma não-dissociada, enquanto que em pHs maiores um favorecimento da forma dissociada.<sup>18</sup> De acordo com Infantes et al. (2011),<sup>43</sup> a forma não-dissociada permeia mais facilmente a membrana celular e inibe a função normal da célula, justificando, pois, a hipótese da inibição em pH mais baixos. Além disso, de acordo com Temudo et al. (2007),<sup>37</sup> com o aumento do pH há uma redução da produção de hidrogênio relacionado com o aumento da produção de formiato.

Portanto, os reatores anaeróbios acidogênicos em que se objetiva otimizar a produção de gás hidrogênio devem ser operados em  $\text{pH} < 6$ . Já reatores que objetivam uma maior produção de AGVs devem ser operados em  $\text{pH} > 6$ , visto que outras populações microbianas têm o metabolismo favorecido, consumindo o  $\text{H}_2$  produzido.

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o presente estudo, que determinou os coeficientes estequiométricos da produção de AGV e hidrogênio em reator anaeróbio acidogênico a partir da vinhaça, foi possível concluir que as simulações computacionais de produção de ácidos graxos voláteis para diferentes pHs iniciais seguiram o comportamento dos dados experimentais, a partir da estimativa dos coeficientes estequiométricos. Além disso, observou-se que, para pH inicial 5,0, a produção de  $H_2$  é otimizada em comparação à pHs maiores que, por sua vez, tendem a uma maior produção de AGVs, principalmente ácido butírico e ácido acético.

Para um conhecimento mais aprofundado desta pesquisa, em trabalhos futuros sugere-se:

- Avaliar se para diferentes concentrações de vinhaça os rendimentos estequiométricos determinados serão os mesmos nos respectivos valores de pH;
- Elucidar a produção de metabólitos em diferentes valores de pH via termodinâmica, correlacionando os fatores de rendimento encontrados ao cálculo da energia livre de Gibbs;
- Calibração do coeficiente de inibição por hidrogênio em diferentes valores de pH;
- Utilizar outros substratos processados em biorreatores anaeróbios na simulação.

Além disso, o resumo deste trabalho será enviado ao congresso: *18th IWA World Conference on Anaerobic Digestion: Bridging waste to value through anaerobic digestion June 2-6, 2024 / Istanbul, Türkiye.* Posteriormente, também será elaborado um artigo a partir deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Departamento de Engenharia Agrícola - UFCG, v. 11, n. 1, p. 108–114, Jan 2007. ISSN 1415-4366. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1415-43662007000100014>.
- 2 JR., A. F. Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo. **Tese(Doutorado)** — Universidade de São Paulo, 2013.
- 3 DANIELSSON, O. **Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas**. 2014. Dissertação (Mestrado) — Chalmers University of Technology, Sweden, Department of Physics Engineering Physics, 2014.
- 4 CONAB. **Produção de cana chega a 610,1 milhões de toneladas na safra 2022/23 com melhora na produtividade nas lavouras**. 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4977-producao-de-cana-chega-a-610-1-milhoes-de-toneladas-na-safra-2022-23/-com-melhora-na-produtividade-nas-lavouras>. Acesso em: 12 out. 2023.
- 5 MORAES, B.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.
- 6 HAANDEL, A. van. Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. **Water Science & Technology**, v. 52, 2005.
- 7 ANP. **ANP divulga dados nacionais consolidados do setor regulado no ano de 2022**. 2023. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-divulga-dados-nacionais-consolidados-do-setor-regulado-no-ano-de-2022](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-divulga-dados-nacionais-consolidados-do-setor-regulado-no-ano-de-2022). Acesso em: 12 out. 2023.
- 8 CAMPOS, C. R. *et al.* Efficiency of physicochemical and biological treatments of vinasse and their influence on indigenous microbiota for disposal into the environment. **Waste Management**, v. 34, p. 2036–2046, 2014.
- 9 IEA. **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels**. [S.l.], 2010.
- 10 MADIGAN, M. T. *et al.* **Microbiologia de Brock**. 12. ed. São Paulo: Artmed, 2010.
- 11 RITTMAN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. [S.l.: s.n.]: McGraw-Hill Education, 1996.
- 12 ZHANG, X. *et al.* Tolerance of anaerobic digestion sludge to heavy metals: Cod removal, biogas production, and microbial variation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 55, p. 104157, 2023. ISSN 2214-7144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714423006773>.

- 13 BETHKE, C. *et al.* The thermodynamic ladder in geomicrobiology. **American Journal of Science**, Yale University, v. 311, n. 3, p. 183–210, 2011. ISSN 0002-9599.
- 14 ZHANG, C.; BENNETT, G. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. **Appl Microbiol Biotechnol**, n. 67, p. 600–618, 2005.
- 15 STAMS, A. J. M. *et al.* Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. **Environmental Microbiology**, v. 8, n. 3, p. 371–382, 2006. Disponível em: <https://ami-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1462-2920.2006.00989.x>.
- 16 STAMS, A. *et al.* Syntrophic degradation of fatty acids by methanogenic communities. Springer, Germany, p. 127–142, 2012.
- 17 LIU, H. *et al.* Acidogenic fermentation of proteinaceous sewage sludge: Effect of pH. **Water Research**, v. 46, n. 3, p. 799–807, 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411007391>.
- 18 TEMUDO, M. F. *et al.* Diversity of microbial communities in open mixed culture fermentations: impact of the ph and carbon source. **Environmental Biotechnology**, 2008.
- 19 NEYENS, E. *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2, p. 83–92, 2004. ISSN 0304-3894. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389403004321>.
- 20 SANCHEZ, F. E. *et al.* Value-added soluble metabolite production from sugarcane vinasse within the carboxylate platform: An application of the anaerobic biorefinery beyond biogas production. **Fuel**, n. 286, 2021.
- 21 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3rd. ed. [S.l.: s.n.], 1999.
- 22 FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores - O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**. [S.l.: s.n.], 2014. ISBN 9788521621621, 8521621620.
- 23 COUTO, P. T. do. **Estudo da utilização do ADM1 como plataforma de modelagem para reatores em batelada empregados no processamento anaeróbio da vinhaça de cana-de-açúcar**. 2021. Tese (mathesis) — Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.
- 24 BATSTONE, D. J. *et al.* The IWA Anaerobic Digestion Model no 1 (ADM1). **Water Science Technology**, 2002.
- 25 BATSTONE, D.; KELLER, J.; STEYER, J.-P. A review of adm1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 54, p. 1–10, 02 2006.
- 26 BARRERA, E. L. *et al.* Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: extension of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. **Water Research**, v. 71, p. 42–54, 2015.

- 27 COUTO, P. *et al.* Modeling of hydrogen and organic acid production using different concentrations of sugarcane vinasse under thermophilic conditions and a link with microbial community 16S rRNA gene sequencing data. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–15, 2022.
- 28 COUTO, P. *et al.* Modelling sugarcane vinasse processing in an acidogenic reactor to produce hydrogen with an adm1-based model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 6217–6230, 2020. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920300094>.
- 29 BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. **Statistics for Environmental Engineers**. 2. ed. [S.l.: s.n.]: Lewis Publishers, 2002.
- 30 MATLAB. **MATLAB fmincon - Nonlinear Optimization**. 2023. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>. Acesso em: 12 out. 2023.
- 31 MATLAB. **variable order method - MATLAB ode15s**. 2023. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode15s.html>. Acesso em: 12 out. 2023.
- 32 EHLERS, R.; JUSTINIANO, P. **Introdução a Inferência Bayesiana**. 2003. Online. Disponível em: <http://www.leg.ufpr.br/~paulojus/CE227/ce227/node5.html>. Acesso em: 31 out. 2023.
- 33 HAARIO, H. *et al.* Dram: Efficient adaptive mcmc. **Statistics and Computing**, v. 16, p. 339–354, 2006.
- 34 GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of posterior moments. **Federal Reserve Bank of Minneapolis and University of Minnesota**, 1991.
- 35 ROSEN, C.; JEPSSON, U. Aspects on adm1 implementation within the bsm2 framework. **Dept. of Industrial Electrical Engineering and Automation**, 2006.
- 36 SHI, E. *et al.* Modeling the dynamic volatile fatty acids profiles with ph and hydraulic retention time in an anaerobic baffled reactor during the startup period. **Bioresource Technology**, n. 222, p. 49–58, 2016.
- 37 TEMUDO, M. F.; KLEEREBEZEM, R.; LOOSDRECHT, M. van. Influence of the pH on (open) mixed culture fermentation of glucose: A chemostat study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 98, n. 1, p. 69–79, set. 2007.
- 38 TEMUDO, M. F. *et al.* Diversity of microbial communities in open mixed culture fermentations: impact of the pH and carbon source. **Appl Microbiol Biotechnol**, 2008.
- 39 HUANG, L. *et al.* Modeling of acetate-type fermentation of sugar-containing wastewater under acidic ph conditions. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 148–155, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417309756>.
- 40 SHI, E.; LI, J.; ZHANG, M. Application of iwa anaerobic digestion model no. 1 to simulate butyric acid, propionic acid, mixed acid, and ethanol type fermentative systems using a variable acidogenic stoichiometric approach. **Water Research**, v. 161, p. 242–250, 2019. ISSN 0043-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135419304890>.

- 41 ZHOU, M. *et al.* Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 68–78, 2018. ISSN 0960-8524. Bioconversion of Food Wastes. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417310258>.
- 42 KIM, D.-H. *et al.* Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8646–8652, 2011. ISSN 0960-8524. Special Issue : Biofuels-III: Biohydrogen. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411003725>.
- 43 INFANTES, D. *et al.* Influence of ph, temperature and volatile fatty acids on hydrogen production by acidogenic fermentation. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 36, p. 15595–15601, 12 2011.

## **ANEXOS**

**ANEXO A – ADM1**

A Tabela 10 correlaciona as equações presentes na plataforma *Anaerobic Digestion Model Number 1* (ADM1):

Tabela 10 – Matriz de correlação ADM1. (Continua)

$j \downarrow$	Componente	$i \rightarrow 1$	2	3	4	5	6	7	$\rho_j [kgDQO\ mm^{-3}\ d^{-1}]$
1	Processo	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$k_{dis} X_c$
2	Desintegração								$k_{hyd, ch} X_{ch}$
3	Hidrólise de carboidratos	1							$k_{hyd, pr} X_{pr}$
4	Hidrólise de proteínas		1	$f_{fa,li}$					$k_{hyd,li} X_{li}$
5	Hidrólise de lipídios		$1 - f_{fa,li}$		$(1 - Y_{su})f_{bu,su}$	$(1 - Y_{su})f_{pro,su}$	$(1 - Y_{su})f_{ac,su}$		$k_{m,su} \frac{s_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Consumo de açúcar			-1	$(1 - Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{ac,aa}$	$k_{m,aa} \frac{s_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Consumo de aminoácidos				-1				$k_{m,fa} \frac{s_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Consumo de AGCL					-1			$k_{m,f} \frac{s_f}{K_s + S_f} X_{fa} I_2$
9	Consumo de valerato						$(1 - Y_{fa})0,7$		
10	Consumo de butirato						$(1 - Y_{fa})0,54$	$(1 - Y_{ca})0,31$	$k_{m,4} \frac{s_{ta}}{K_s + S_{ta}} X_{ca} I_1$
11	Consumo de propionato						$(1 - Y_{ca})0,8$	$(1 - Y_{ca})0,8$	$k_{m,4} \frac{s_{ta}}{K_s + S_{ta}} X_{ca} I_1$
12	Consumo de acetato						$(1 - Y_{pro})0,57$	$(1 - Y_{pro})0,57$	$k_{m,pr} \frac{s_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
13	Consumo de hidrogênio						$-1$	$-1$	$k_{m,ac} \frac{s_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
14	Decaimento de $X_{su}$								$k_{dec,su} X_{su}$
15	Decaimento de $X_{aa}$								$k_{dec,aa} X_{aa}$
16	Decaimento de $X_{fa}$								$k_{dec,fa} X_{fa}$
17	Decaimento de $X_{ca4}$								$k_{dec,ca4} X_{ca4}$
18	Decaimento de $X_{pro}$								$k_{dec,pro} X_{pro}$
19	Decaimento de $X_{ac}$								$k_{dec,Xac} X_{ac}$
20	Decaimento de $X_{h2}$								$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
21	Consumo de Lactato (fer.)						$(1 - Y_{ac,f})0,215$	$(1 - Y_{ac,f})0,215$	$k_{m, lacf} \frac{s_{lac}}{K_s + S_{lac}} X_{lacf} I$
22	Consumo de Lactato (ox.)						$(1 - Y_{ac,o})2/3$	$(1 - Y_{ac,o})2/3$	$k_{m, laco} \frac{s_{lac}}{K_s + S_{lac}} X_{laco} I_2$
23	Decaimento de $X_{lac,f}$								$k_{dec,Xlacf} X_{lacf}$
24	Decaimento de $X_{lac,o}$								$k_{dec,Xlaco} X_{laco}$
	Precipitação de cálcio								$k_{r,CaCO_3} (\sqrt{S_{ca}} \cdot S_{hco3} - \sqrt{K_{sp} CaCO_3})^2$

Fonte: Danielsson (2014)<sup>3</sup> e Batstone *et. al.* (2002a)<sup>24</sup>

Tabela 10: Matriz de correlação ADM1.(Continuação)

Componente		$i \rightarrow 8$	9	10	11	12	13	14	15	16	$\rho_j [kgDQO \text{ mm}^{-3} \text{ d}^{-1}]$
j $\downarrow$	Processo	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{IC}$	$S_{IN}$	$S_I$	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{li}$	$k_{dis} X_c$
1	Desintegração				$f_{si,xc}$	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$	-1	$k_{hyd,cl} X_{ch}$
2	Hidrólise de carboidratos										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
3	Hidrólise de proteínas										$k_{hyd,li} X_{li}$
4	Hidrólise de lipídios										$k_{hyd,ssu} X_{su} I_1$
5	Consumo de açúcar	$(1 - Y_{su}) f_{h2,ssu}$	$-\sum C_i v_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$	$N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}$	$k_{m,aa} K_{s+su}$	$X_{aa} I_1$				
6	Consumo de aminoácidos	$(1 - Y_{ao}) f_{h2,aa}$	$-\sum C_i v_{i,6}$	$-(Y_{fa}) N_{bac}$	$-(Y_{fa}) N_{bac}$	$k_{m,fa} K_{s+fa}$	$X_{fa} I_2$				
7	Consumo de AGCL	$(1 - Y_{fa}) 0,3$									
8	Consumo de valerato	$(1 - Y_{ca}) 0,15$									
9	Consumo de butirato	$(1 - Y_{ca}) 0,2$									
10	Consumo de propionato	$(1 - Y_{pro}) 0,43$	$-\sum C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$	$k_{m,pro} K_{s+pro}$	$X_{pro} I_2$				
11	Consumo de acetato	$(1 - Y_{ac})$	$-\sum C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$	$k_{m,ac} K_{s+ac}$	$X_{ac} I_3$				
12	Consumo de hidrogênio	-1	$(1 - Y_{h2})$	$-\sum C_i v_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$	$k_{m,h2} K_{s+h2}$	$X_{h2} I_1$				
13	Decaimento de $X_{su}$										$k_{dec} X_{su} X_{su}$
14	Decaimento de $X_{aa}$										$k_{dec} X_{aa} X_{aa}$
15	Decaimento de $X_{fa}$										$k_{dec} X_{fa} X_{fa}$
16	Decaimento de $X_{ca}$										$k_{dec} X_{ca} X_{ca}$
17	Decaimento de $X_{pro}$										$k_{dec} X_{pro} X_{pro}$
18	Decaimento de $X_{ac}$										$k_{dec} X_{ac} X_{ac}$
19	Decaimento de $X_{h2}$										$k_{dec} X_{h2} X_{h2}$
20	Consumo de Lactato (fer.)		$-\sum C_i v_{i,20}$	$-(Y_{lac,f}) N_{bac}$	$k_{m,lacf} K_{s+lac}$	$X_{lac,f} I$					
21	Consumo de Lactato (ox.)	$(1 - Y_{lac,o}) 1/3$	$-\sum C_i v_{i,21}$	$-(Y_{lac,o}) N_{bac}$	$k_{m,laco} K_{s+lac}$	$X_{laco} I_2$					
22	Decaimento de $X_{lac,f}$										$k_{dec} X_{lacf} X_{lacf}$
23	Decaimento de $X_{laco,o}$										$k_{dec} X_{laco} X_{laco}$
24	Precipitação de cálcio										$k_{r,CaCO_3} (\sqrt{S_{ca} \cdot S_{hco3}} - \sqrt{K_{sp} \cdot CaCO_3})^2$

Fonte: Danielsson (2014)<sup>3</sup> e Batstone *et. al.* (2002a)<sup>24</sup>

Tabela 10: Matriz de correlação ADM1.(Continuação)

$j \downarrow$	Componente	$i \rightarrow 17$	18	19	20	21	22	23	24	36	37	38	39	$\rho_j [kgDQO \text{ mm}^{-3} \text{ d}^{-1}]$
	Processo	$X_{su}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_I$	$S_{lac}$	$X_{lac,f}$	$X_{lac,o}$	$S_{ca}$		$k_{dis} X_c$
1	Desintegração								$f_{xi,xc}$					$k_{hyd,cb} X_{ch}$
2	Hidrólise de carboidratos													$k_{hyd,pr} X_{pr}$
3	Hidrólise de proteínas													$k_{hyd,li} X_{li}$
4	Hidrólise de lipídios													$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
5	Consumo de açúcar	$Y_{su}$												$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
6	Consumo de aminoácidos	$Y_{aa}$												$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
7	Consumo de AGCL		$Y_{fa}$											$k_{m,c4} \frac{S_{ua}}{K_s + S_{ua}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{ba} / S_{ua}} I$
8	Consumo de valerato			$Y_{c4}$										$k_{m,c4} \frac{S_{ba}}{K_s + S_{ba}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{ua} / S_{ba}} I$
9	Consumo de butirato			$Y_{c4}$										$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
10	Consumo de propionato				$Y_{pro}$									$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
11	Consumo de acetato					$Y_{ac}$								$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
12	Consumo de hidrogênio						$Y_{h2}$							$k_{dec,X_{su}} X_{su}$
13	Decaimento de $X_{su}$													$k_{dec,X_{aa}} X_{aa}$
14	Decaimento de $X_{aa}$													$k_{dec,X_{fa}} X_{fa}$
15	Decaimento de $X_{fa}$													$k_{dec,X_{c4}} X_{c4}$
16	Decaimento de $X_{c4}$													$k_{dec,X_{pro}} X_{pro}$
17	Decaimento de $X_{pro}$													$k_{dec,X_{ac}} X_{ac}$
18	Decaimento de $X_{ac}$													$k_{dec,X_{h2}} X_{h2}$
19	Decaimento de $X_{h2}$													$k_{m,laco} \frac{S_{lac}}{K_s + S_{lac}} X_{lac,f} I_1$
20	Consumo de Lactato (fer.)													$k_{m,laco} \frac{S_{lac}}{K_s + S_{lac}} X_{lac,f} I_2$
21	Consumo de Lactato (ox.)													$k_{dec,X_{lac,f}} X_{lac,f}$
22	Decaimento de $X_{lac,f}$													$k_{dec,X_{lac,o}} X_{lac,o}$
23	Decaimento de $X_{lac,o}$													$k_{r,CaCO_3} (\sqrt{S_{ca}} \cdot S_{hco3} - \sqrt{K_{sp} CaCO_3})^2$
24	Precipitação de cálcio													

Fonte: Danielsson (2014)<sup>3</sup> e Batstone *et. al.* (2002a)<sup>24</sup>

$$I_1 = I_{PH}^4 I_{LN}^4 I_{im}^4 I_{NH3}^2 X^{ac} \\ I_1^2 = I_{PH}^4 I_{LN}^4 I_{im}^4 I_{H2}^2$$

Fatores de imobilização:

## **ÍNDICE**

tabelas, 79, 81