

Jonatan Neitzel

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CODIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS E
LODO DE ESGOTO PRIMÁRIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr Hugo Moreira Soares.

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Neitzel, Jonatan

Potencial de Produção de Biogás da Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto Primário / Jonatan Neitzel ; orientador, Hugo Moreira Soares – Florianópolis, SC, 2015

87 p.

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. codigestão anaeróbia. 3. resíduos de frutas e verduras. 4. ADM1. 5. modelagem matemática. I. Soares, Hugo Moreira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Jonatan Neitzel

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CODIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS E
LODO DE ESGOTO PRIMÁRIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 30 de Setembro de 2015.

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Paulo Belli Filho
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Aos familiares, em especial meus pais, Moacir Neitzel, Carmen Marize Zickhur Neitzel e meu irmão, Thiago Neitzel pelo incentivo e motivação.

À minha esposa, Ericka Cirigo y Perez, pela paciência nos momentos de ausência e pelo incentivo.

Ao meu amigo Carlos Roberto Grippa pela compreensão, paciência e pelo esforço em administrar a Genau Ambiental em minha ausência durante a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao professor orientador Hugo Moreira Soares pela oportunidade, disponibilidade, confiança e orientação.

À Núbia Martins de Oliveira pelo seu auxílio e apoio para a aquisição de material de laboratório necessário para este trabalho.

Ao colega Felipe Spina pela sua disponibilidade e iniciativa em auxiliar com as leituras diárias durante os experimentos.

Ao colega Ricardo Luís Radis Steinmetz, por disponibilizar os eudiômetros, enviar o inóculo e pela assistência técnica durante todos os momentos de dificuldades.

RESUMO

As Centrais de Abastecimento (CEASA) constituem importantes locais geradores de resíduos de frutas e verduras (RFV), passíveis de serem tratados por processos de Digestão Anaeróbia (DA) objetivando a geração de biogás. Atualmente observa-se um aumento de interesse no processo de codigestão anaeróbia (coDA), digestão simultânea de dois ou mais substratos de diferentes origens devido à vantagens em relação à monodigestão anaeróbia como: melhorias na relação nutricional e na relação carbono/nitrogênio, diluição de compostos tóxicos e inibidores e maiores rendimentos na produção de biogás. Paralelamente, também observa-se um crescente interesse em modelagem matemática destes processos, visando a diminuição do número de ensaios necessários para testar as várias possibilidades de misturas de resíduos, sendo o *Anaerobic Digestion Model* n° 1 – ADM1 um dos modelos mais importantes no que tange a modelagem de digestão anaeróbia. O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial para a geração de biogás de RFV codigeridos com lodos de esgoto (LE) mediante ensaios de potencial de produção de biogás (PPB) e a utilização dos dados obtidos num modelo matemático de coDA destes resíduos baseado no ADM1. Os ensaios de PPB foram realizados em tubos eudiômetros que medem a variação volumétrica de gás gerado e o modelo ADM1 foi implantado no programa AQUASIM. O PPB, em função de sólidos voláteis alimentados, da monodigestão anaeróbia dos RFV e LE foram de 689,37 mL_N/g_{SV} e 389,97 mL_N/g_{SV} respectivamente. O ensaio de coDA na proporção em SV de 12,5:87,5 / RFV:LE, gerou um volume de biogás 7% superior em relação ao proporcional da monodigestão anaeróbia destes resíduos, em outras proporções de mistura avaliadas não foram observados crescimentos absolutos. Os ensaios mostraram que o aumento na geração de biogás é devido ao aumento da fração orgânica biodegradável proporcionada pelos resíduos de frutas e verduras. O modelo ADM1 utilizado para simular a coDA pôde ser calibrado mediante a metodologia proposta e reproduziu satisfatoriamente os resultados experimentais constituindo uma ferramenta que pode ser utilizada para estudos diversos como estudos de efeitos inibitórios e toxinas, controle e operação, estudos em regime dinâmico, comportamento do sistema perante oscilações, entre outros.

Palavras-chave: codigestão anaeróbia. resíduos de frutas e verduras. ADM1. modelagem matemática. potencial de produção de biogás. lodos de esgoto.

ABSTRACT

The Brazilian state-owned companies of distribution centres for vegetables and fruits, Centrais de Abastecimento - CEASA, are important generators of fruits and vegetable wastes (FVW), which can be treated by anaerobic digestion (AD) processes for biogas production. Currently there has been an increased interest in Anaerobic Co-digestion (AcoD) processes, the simultaneous digestion of two or more substrates from different sources because the existence of advantages in relation to anaerobic monodigestion like: improvements in nutritional ratio and the carbon/nitrogen ratio, dilution of toxic compounds and inhibitors and higher yields of biogas production. At the same time also exist a growing interest in mathematical modeling of these processes to reduce the number of tests needed to evaluate the various possibilities of combinations of wastes, and the Anaerobic Digestion Model 1 - ADM1 is one of the most widely used models regarding the modeling of anaerobic digestion. The objective of this study is to evaluate the biochemical biogas potential (BBP) of the co-digestion of FVW with sewage sludge (SS) by biogas potential tests and the use of data in a model of AcoD of these wastes based on ADM1. The BBP tests were performed in eudiometer tubes that measure the volumetric change of generated gas and ADM1 model was implemented in AQUASIM software. The BBP, based on volatile solids feeded, of the anaerobic monodigestion of FVW and SS was $689,37 \text{ mL}_n/\text{g}_{\text{VS}}$ and $389,97 \text{ mL}_n/\text{g}_{\text{VS}}$ respectively. The AcoD BBP test of the fraction 12.5: 87.5 / FFW:SS in VS basis, generated 7 % more biogas that the proportional obtained in anaerobic monodigestion. In the other trials were not observed absolute growth. The tests showed that the increase in biogas generation is due to the increase of the biodegradable organic fraction provided by FVW. The ADM1 model used to simulate the AcoD could be calibrated by the proposed methodology and satisfactorily reproduced the experimental results. The obtained model can be a tool for many future studies such as studies and inhibitory effects of toxins, control and operation studies dynamic system, system performance under oscillation and others.

Keywords: anaerobic co-digestion, fruit and vegetable wastes, ADM1, mathematical modeling, biochemical biogas potential, sewage sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma da degradação de matéria orgânica por DA.	28
Figura 2- Evolução do número de publicações sobre coDA.	30
Figura 3 - Visão esquemática da modelagem dinâmica de processos de Digestão Anaeróbia.	37
Figura 4 - Processos considerados no modelo ADM1.	45
Figura 5 - Esquema do reator considerado no ADM1.....	47
Figura 6 - Esquema do sistema experimental utilizado - Medição de Biogás formado por tubos Eudiômetros.	56
Figura 7 - Fotografia do Sistema experimental - Ensaios de Potencial de Produção de Biogás por Tubos Eudiômetros.	57
Figura 8 - Aquasim 2.0 programado com a versão original do ADM1.59	
Figura 9 - Diagrama das etapas do processo de simulação.	61
Figura 10 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Monodigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto.	63
Figura 11 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto nas proporções 50:50 e 75:25.	65
Figura 12 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto nas proporções 87,5:12,5 e 25:75.	67
Figura 13 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto na proporção 12,5:87,5.....	69
Figura 14 - Modelo ADM1 ajustado - Reprodução dos dados experimentais de monodigestão anaeróbia de Lodo de Esgoto e Resíduos de Frutas e Verduras. Simulação de potencial de biogás para codigestão anaeróbia na mistura 50:50.	74
Figura 15 - Modelo ADM1 ajustado - Reprodução dos dados experimentais de codigestão anaeróbia de Lodo de Esgoto e Resíduos de Frutas e Verduras nas misturas 50:50 e 75:25.....	76
Figura 16 - Simulação de Biodigestor Contínuo operando inicialmente com Lodo de Esgoto Codigerido com Resíduos de Frutas e Verduras.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição Aproximada do Biogás.....	27
Tabela 2 - Revisão de Estudos de Codigestão Anaeróbia utilizando Dejetos Animais como Substrato Base.	32
Tabela 3 - Revisão de Estudos de Codigestão Anaeróbia utilizando Dejetos Animais como Substrato Base.	50
Tabela 4 - Ensaio de Potencial de Produção de Biogás. Proporções de Misturas Avaliadas.....	57
Tabela 5 - Caracterização de Resíduos de Frutas e Verduras para Simulação.....	71
Tabela 6 - Caracterização de Lodo de Esgoto para Simulação.	71
Tabela 7 - Caracterização do Inóculo para Simulação.	72
Tabela 8 - Fracionamento DQO total para Resíduos de Frutas e Verduras.....	72
Tabela 9 - Fracionamento DQO total para Lodo de Esgoto.....	72
Tabela 10 - Fracionamento DQO total para o Inóculo.....	72
Tabela 11 - Constantes de Hidrólise de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto.	73
Tabela 12 - Velocidades de Decaimento Celular de RFV e LE.	74
Tabela 13 - Dados iniciais do Reator Contínuo Simulado	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA - Aminoácidos
ADM1 - Anaerobic Digestion Model n° 1
AGCL - Ácidos Graxos de Cadeia Longa
AGV - Ácidos Graxos Voláteis
CEASA - Centrais de Abastecimento
CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão
coDA - Codigestão Anaeróbia
CSTR - Reator de Tanque Agitado Contínuo
DA - Digestão Anaeróbia
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DQO_t - Demanda Química de Oxigênio Total
EDO - Equações Diferenciais Ordinárias
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário
FORSU - Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos
G-L - Gás-Líquido
Hva - Ácido Valérico
HBu - Ácido Butírico
LE - Lodos de Esgoto
MS - Monossacarídeos
PME - Potencial Metanogênico Específico
PPB - Potencial de Produção de Biogás
RFV - Resíduos de Frutas e Verduras
ST - Sólidos Totais
SV - Sólidos Voláteis Totais
SF - Sólidos Fixos
TCO - Taxa de Carregamento Orgânico
TRH - Tempo de Residência Hidráulico

LISTA DE SÍMBOLOS

- ξ - Vetor estado das variáveis como: concentração de componentes e biomassa ativa
- D- Tempo de retenção (d^{-1}): razão entre vazão volumétrica de alimento ($m^3 \cdot d^{-1}$) e volume do reator (m^3);
- K - Matriz de razão estequiométrica
- $r(\xi)$ - Matriz de velocidades de reação
- $F(\xi)$ - Dinâmica de transferência de massa. Interações gás-líquido
- μ - Velocidade específica de crescimento (d^{-1})
- μ_{max} - Velocidade específica máxima de crescimento (d^{-1})
- [S] - Concentração do substrato ($g \cdot L^{-1}$)
- [X] - Concentração de biomassa ($g \cdot L^{-1}$)
- K_s - Constante de saturação de substrato ($g \cdot L^{-1}$)
- K_I - Constante de inibição ($g \cdot L^{-1}$)
- $[H^+]$ - Concentração de íons hidrogênio ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[HCO_3^-]$ - Concentração de íons bicarbonato ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[VFA^-]$ - Concentração de íons de ácidos graxos voláteis ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[LCFA^-]$ - Concentração de íons de ácidos graxos voláteis de cadeia longa ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[OH^-]$ - Concentração de íons hidroxila ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[An^-]$ - Concentração de ânions ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[Cat^+]$ - Concentração de cátions ($mol \cdot L^{-1}$)
- $[NH_4^+]$ - Concentração de íons amônio ($mol \cdot L^{-1}$)
- r_{CO_2} - Velocidade de transferência de massa entre fases G-L para o CO_2 ($g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)
- $k_{L,a}$ - Coeficiente de transferência de massa (d^{-1})
- P_{CO_2} - Pressão parcial de CO_2 na fase gás (Pa)
- H_{CO_2} - Constante de Henry para o CO_2 (Pa/g.L⁻¹)
- $[CO_2]$ - Concentração de CO_2 na fase líquida ($g \cdot L^{-1}$)
- K_{SBK} - Constante de hidrólise em base superficial ($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)
- A - Área superficial disponível para a hidrólise (m^2)
- q - Vazão volumétrica ($m^3 \cdot d^{-1}$)
- V - Volume do reator (m^3)
- $S_{corrente,i}$ - Concentração do componente solúvel “i” ($kg \text{ DQO} \cdot m^{-3}$)
- $X_{corrente,i}$ - Concentração do componente particulado “i” ($kg \text{ DQO} \cdot m^{-3}$)
- i - Índice que representa o componente considerado
- ρ_j - Velocidade do processo “j” ($kg \text{ DQO} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$)
- $v_{i,j}$ - Coeficiente estequiométrico do componente “i” no processo “j”
- j - Índice que representa o processo biológico ou físico-químico considerado

V_o - Volume normalizado de biogás (mL)

V_b - Volume de biogás medido (mL)

p_1 - Pressão atmosférica no momento da leitura (mbar)

p_w - Pressão de vapor relativa à temperatura ambiente (mbar)

T_o - Temperatura normal (273 K)

p_o - Pressão normal (1013 mbar)

T - Temperatura ambiente (K)

Be_{monoDA} - Potencial de produção de biogás equivalente à Monodigestão Anaeróbia (mL_N/g_{SV})

$Bcel_A$ - Potencial de produção de biogás de Celulose Microcristalina no ensaio de Monodigestão Anaeróbia ($668 mL_N/g_{SV}$)

$Bcel_B$ - Potencial de produção de biogás de Celulose Microcristalina no ensaio de coDA (mL_N/g_{SV})

F_{RFV} - Fração, em base mássica de SV, de RFV no ensaio de coDA

F_{LE} - Fração, em base mássica de SV, de LE no ensaio de coDA

B_{RFV_monoDA} - Potencial de produção de biogás do ensaio de monodigestão anaeróbia para RFV ($689 mL_N/g_{SV}$)

B_{LE_monoDA} - Potencial de produção de biogás do ensaio de monodigestão anaeróbia para LE ($390 mL_N/g_{SV}$)

X_{pr} - Concentração de proteínas no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{li} - Concentração de lipídios no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{ch} - Concentração de carboidratos no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_I - Concentração de inertes particulados no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{su} - Concentração de bactérias consumidoras de monossacarídeos no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{aa} - Concentração de bactérias consumidoras de aminoácidos no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{fa} - Concentração de bactérias consumidoras de ácidos graxos no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{c4} - Concentração de bactérias consumidoras de valerato e butirato no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{pro} - Concentração de bactérias consumidoras de propionato no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{ac} - Concentração de bactérias consumidoras de acetato no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

X_{h2} - Concentração de bactérias consumidoras de hidrogênio no modelo ADM1 ($kg\ DQO \cdot m^{-3}$)

K_{hyd_ch} - Velocidade de hidrólise de carboidratos no modelo ADM1 (d^{-1})

Khyd_li - Velocidade de hidrólise de lipídios no modelo ADM1(d⁻¹)
Khyd_pr - Velocidade de hidrólise de proteínas no modelo ADM1(d⁻¹)
kdec - Velocidade de decaimento celular no modelo ADM1(d⁻¹)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Fundamentos da Digestão Anaeróbia.....	27
2.2 Codigestão Anaeróbia	29
2.2.1 Revisão Bibliográfica de Estudos de Codigestão Anaeróbia	31
2.3 Modelagem Matemática de Processos de Digestão Anaeróbia .	34
2.3.1 Etapas da Modelagem em Digestão Anaeróbia	36
2.3.2 Evolução dos Modelos de Digestão Anaeróbia	39
2.3.3 Anaerobic Digestion Model n° 1 (ADM1)	44
2.4 Revisão da simulação de processos de digestão e codigestão anaeróbia de resíduos sólidos utilizando adm1	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Ensaio de Potencial de Produção de Biogás	53
3.1.1 Características dos Resíduos Sólidos e Inóculo utilizados nos ensaios	53
3.1.1.1 Inóculo.....	53
3.1.1.2 Resíduos de Frutas e Verduras	53
3.1.1.3 Resíduos de Lodos de Esgoto Primários	54
3.1.2 Ensaio Analítico	54
3.1.3 Determinação de Potencial de Produção de Biogás	54
3.1.3.1 Tratamento dos dados.....	58
3.2 Modelagem Matemática: Implantação do Modelo ADM1	58
3.2.1 Aquasim 2.0	59
3.2.2 Implantação do ADM1 ao Estudo de Caso: Modificações, Estimativa de Parâmetros e Ajuste de Dados Experimentais ...	60

3.2.2.1 Parâmetros do Reator.....	60
3.2.2.2 Caracterização dos Substratos - RFV, LE e Inóculo	61
3.2.2.3 Parâmetros Biológicos	62
3.2.2.4 Demais parâmetros.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 Ensaio de Potencial de Produção de Biogás.....	63
4.1.1 Monodigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto	63
4.1.1 Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto	64
4.2 Modelagem Matemática: Calibração do Modelo ADM1	70
4.2.1 Caracterização dos Substratos: Resíduos de Frutas e Verduras, Lodo de Esgoto e Inóculo	70
4.2.2 Parâmetros Biológicos: Velocidades de Hidrólise e Velocidades de Decaimento Celular	73
4.2.3 Exemplo de Aplicação do Simulador: Simulação em Regime Contínuo de um Biodigestor Industrial.....	76
5 CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

As Centrais de Abastecimento (CEASA) e feiras livres constituem importantes focos geradores de resíduos sólidos orgânicos de frutas e verduras. Os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) informam que, em 2014, aproximadamente 16,2 milhões de toneladas de frutas e verduras foram comercializadas nos CEASA do Brasil e, conforme a CONAB, uma fração de 30% desta quantidade é descartada como resíduos sólidos. Isto representa, considerando os dados da CONAB de 2014, uma média de geração de resíduos sólidos de aproximadamente 8.300 toneladas mensais apenas no CEASA de São José, SC.

Os resíduos sólidos gerados nestes locais são passíveis de serem tratados por processos de digestão anaeróbia objetivando a geração de biogás. O biogás, gás combustível produzido pela digestão anaeróbia (DA) de materiais orgânicos, vem sendo estudado há décadas em decorrência das crescentes demandas globais por fontes de energia ecológicas, eficientes, duráveis, viáveis, que possam ser uma alternativa aos combustíveis fósseis e também como uma forma para tratamento de resíduos orgânicos de diversas origens e setores.

Nas recentes pesquisas, que vêm sendo realizadas nos últimos anos sobre processos de DA, têm-se observado um aumento de interesse naquelas relacionadas ao processo de codigestão anaeróbia (coDA), que consiste na digestão simultânea de dois ou mais substratos de diferentes origens. Conforme Mata Álvares et al. (2014), a coDA é uma forma viável para superar os inconvenientes encontrados na monodigestão anaeróbia e de melhorar a viabilidade econômica de plantas de DA. Entre as vantagens que se podem obter na codigestão estão: melhorias na relação nutricional e na relação carbono/nitrogênio, diluição de compostos tóxicos e inibidores e maiores rendimentos na produção de biogás em decorrência do aumento da fração orgânica biodegradável proporcionada pelos cosubstratos (GARCÍA-GEN et al., 2015). Cabbai et al. (2013) também citam a possibilidade de melhorar o rendimento de plantas de DA já existentes que tratam esgoto sanitário e/ou lodos de esgoto mediante a codigestão dos lodos com resíduos mais ricos em matéria orgânica.

Paralelamente aos recentes trabalhos sobre digestão e codigestão anaeróbia, também observa-se um crescente interesse em modelagem matemática destes processos devido à necessidade em aprofundar a pesquisa e extensão sobre o processo, incluindo uma compreensão mais fundamental dos mecanismos envolvidos juntamente com a

disponibilidade da modelagem matemática para propósitos de simulação e controle do processo (LAUWERS et al., 2013). A modelagem matemática é uma ferramenta importante para a avaliação destes bioprocessos, otimização dos sistemas biológicos e previsão de aspectos operacionais em escala piloto e industrial.

O *IWA Task Group on Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes* realizou um trabalho cujo objetivo foi convergir e padronizar a grande variedade de modelos disponíveis. A instituição desenvolveu o Anaerobic Digestion Model no 1 – ADM1, como sendo uma base unificada para modelagem de digestão anaeróbia (BATSTONE et al., 2002). O modelo ADM1, mesmo sendo criado em 2002, ainda é um dos mais utilizados no que tange a modelagem de digestão anaeróbia, sendo que uma série de trabalhos de pesquisa e extensão na área de modelagem de digestão anaeróbia atuais consistem em alterações do modelo ADM1, ajustando-o a substratos mais específicos ou na utilização direta do modelo para realizar estudos de caso. Como exemplo, podemos citar o trabalho realizado por Razaviarani e Buchanan (2015) que fez a calibração do modelo ADM1 para a codigestão anaeróbia de esgoto sanitário municipal e resíduos de caixa de gordura de restaurantes comerciais.

Considerando os aspectos citados anteriormente, este trabalho busca estudar a viabilidade do tratamento de resíduos sólidos de frutas e verduras mediante processo de codigestão anaeróbia com lodos de esgoto sanitário. Além disso, o trabalho visa adaptar e utilizar o modelo matemático ADM1 para o caso estudado, permitindo a simulação da codigestão anaeróbia destes resíduos para distintas condições, obtendo-se uma ferramenta que auxilie na avaliação de diversos aspectos do processo aplicado para o caso estudado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial para a geração de biogás de resíduos sólidos de frutas e verduras codigeridos com lodos primários de esgoto sanitário e obtenção de um modelo matemático de codigestão anaeróbia destes resíduos baseado no modelo ADM1.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar o Potencial de Produção de Biogás para a monodigestão anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras de CEASA e Lodo Primário de Esgoto;
- Determinar o Potencial de Produção de Biogás para a Codigestão Anaeróbia de distintas frações de mistura de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto buscando a aumentos absolutos na geração de biogás em comparação à monodigestão anaeróbia destes resíduos;
- Ajustar e simular um modelo matemático baseado no ADM1, o processo de Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto, utilizando os dados obtidos nos ensaios de Potencial de Produção de Biogás combinados com ensaios analíticos e dados bibliográficos para implantar e calibrar o modelo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A Digestão Anaeróbia (DA) é uma forma de decomposição de matéria orgânica mediante uma variedade de micro-organismos anaeróbios em atmosferas isentas de oxigênio. Os produtos finais da digestão anaeróbia incluem: uma fração gasosa denominada Biogás, cuja composição aproximada está representada na Tabela 1, e rejeitos sólidos, geralmente ricos em nitrogênio.

Tabela 1- Composição Aproximada do Biogás.

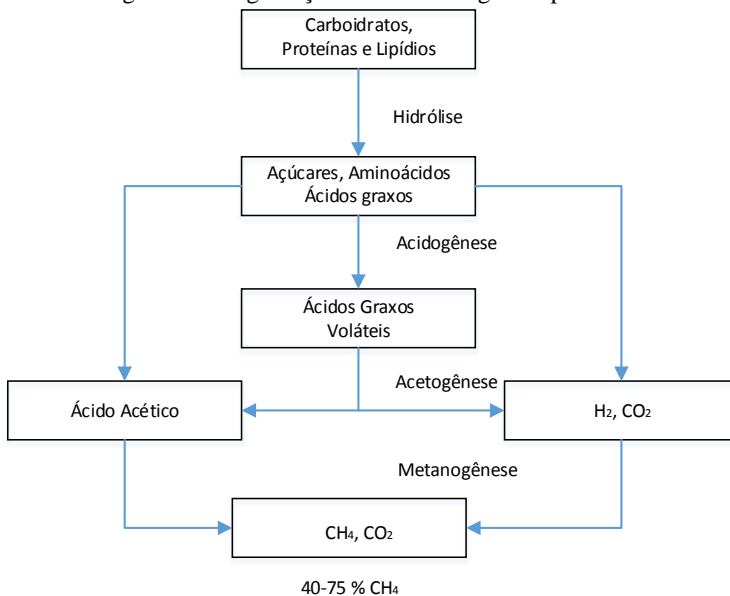
Componentes	Símbolo	Concentração (vol, %)
Metano	CH ₄	55-60 (50-75)
Dióxido de carbono	CO ₂	35-40 (25-45)
Água	H ₂ O	2 (20°C) - 7(40°C)
Ácido Sulfídrico	H ₂ S	20 - 20.000 ppm (2%)
Gás Nitrogênio	N ₂	< 2
Gás Oxigênio	O ₂	<2
Gás Hidrogênio	H ₂	<1

Fonte: Adaptado de J.Mata-Álvarez (2003).

A composição do biogás é variável e a composição final resultante de um processo em específico irá depender de uma série de fatores: a) do estado de oxidação do carbono no substrato; b) tempo de residência – que geralmente é positivamente relacionado com o teor de metano resultante; c) ajustes do reator – uma digestão contínua favorece menores teores de CO₂ devido á descarga de dióxido de carbono dissolvido na corrente líquida e d) temperatura, que interfere tanto na cinética do processo como na solubilidade dos gases formados.

O processo da DA é um processo sinérgico envolvendo um consórcio de micro-organismos que podem ser classificados juntamente suas respectivas séries de vias metabólicas. As principais reações do processo aparecem na Figura 1.

Figura 1- Fluxograma da degradação de matéria orgânica por DA.



Fonte: Adaptado de Appels et al.(2008).

Conforme a Figura 1, a primeira etapa do processo de decomposição por digestão anaeróbia é a hidrólise que reduz a matéria orgânica complexa particulada em moléculas simples e solúveis mediante enzimas extracelulares. Proteínas, lipídeos e carboidratos são hidrolizados a aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e açúcares respectivamente.

Os produtos da hidrólise sofrem uma etapa denominada acidogênese onde são reduzidos e convertidos por bactérias fermentativas numa mistura de ácidos graxos de cadeia curta, Ácidos Graxos Voláteis (AGV), e outros produtos menores como dióxido de carbono, gás hidrogênio e ácido acético.

Posteriormente, uma série de bactérias acetogênicas realizam a acetogênese e convertem os ácidos orgânicos principalmente em acetato, dióxido de carbono e/ou hidrogênio que são os substratos diretos para a produção de metano.

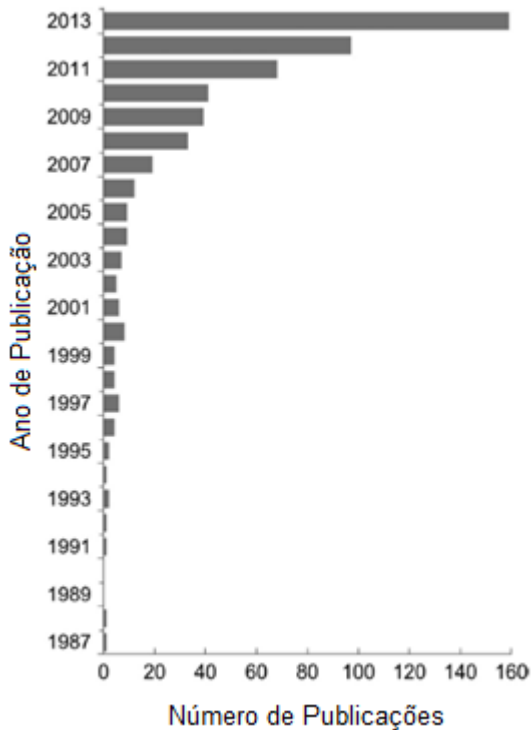
A etapa final da digestão anaeróbia é a metanogênese, onde duas variedades de bactérias metanogênicas (acetoclásticas e hidrogenotróficas) consomem acetato, dióxido de carbono e gás hidrogênio para produzir metano. A etapa de metanogênese é o foco da maior parte dos estudos de digestão anaeróbia devido à sensibilidade desta etapa frente a processos de inibição por intermediários ácidos (GERARDI, 2003).

2.2 CODIGESTÃO ANAERÓBIA

A Codigestão Anaeróbia (coDA) é uma melhoria da Digestão Anaeróbia convencional cujas aplicações iniciais se concentravam em aumentar os rendimentos do processo. A melhoria consiste no uso de combinações de resíduos de distintas fontes, também denominados cosubstratos, que na maior parte dos casos, aumenta o rendimento na produção de biogás devido à sinergismos positivos estabelecidos no meio de digestão. Outro efeito que contribui para a melhoria na eficácia é o suprimento de nutrientes faltantes pelos cosubstratos de forma individual. O uso do processo de coDA também é considerado nos casos em que um substrato por si só não possui potencial suficiente para ser submetido a digestão anaeróbia (PONSÁ; GEA; SÁNCHEZ, 2011). Adicionalmente ocorrem economias de processo devido ao compartilhamento de instalações. Mata Álvares (2000) aponta que algumas vezes o uso de um cosubstrato também contribui para alcançar a umidade desejada no meio. Outras vantagens incluem o gerenciamento facilitado de resíduos combinados, o uso de instalações comuns e o aproveitamento do fator economia de escala. Como aspectos negativos da codigestão anaeróbia podemos citar possíveis conflitos políticos e de legislação aplicadas a cada fonte geradora de resíduos (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

Na Figura 2 pode-se observar a evolução das publicações realizadas sobre o tema coDA ao longo do tempo.

Figura 2- Evolução do número de publicações sobre coDA.



Fonte: Adaptado de Mata-Alvarez et al.(2014).

Os autores Mata-Alvarez et al.(2014) realizaram uma revisão bibliográfica crítica dos trabalhos realizados em coDA no período 2010 a 2013, sendo que, deste estudo cabe destacar os seguintes aspectos:

- Inicialmente a perspectiva das pesquisas em codigestão anaeróbia focavam-se em combinações de substratos que favorecessem interações positivas como: Equilíbrio entre macro e micronutrientes, balanço de umidade e/ou diluição de componentes inibidores e/ou tóxicos. Sob estas circunstâncias um cenário do tipo "1+1>2" pode ser obtido, isto significa que a codigestão está produzindo mais metano que o produzido nas duas monodigestões anaeróbias separadamente;
- Atualmente, devido às perspectivas industriais e considerando que uma melhoria de produção de metano deve-se principalmente a um

aumento na fração orgânica biodegradável em vez de sinergias, todos os tipos de misturas são considerados e utilizados;

- Para aplicações industriais, o custo no transporte do ponto de geração do resíduo até a planta de DA é o principal critério de seleção. Apesar do exposto ainda é importante selecionar o melhor cosubstrato e proporção de mistura que favoreça aspectos positivos como: sinergias, diluição de compostos nocivos, otimizando a produção de metano;
- Os principais substratos base comumente estudados são: Dejetos animais (principalmente dejetos suínos e bovinos), lodos de esgotos (LE) e Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU). Já os principais cosubstratos ou substratos secundários estudados são: resíduos industriais, resíduos da agroindústria e resíduos sólidos urbanos.

Também é interessante mencionar o trabalho realizado por Krupp et al. (2005) que considera aspectos econômicos na aplicação industrial da coDA de FORSU e LE. O estudo conclui que a coDA anaeróbia destes substratos é uma solução mais rentável quando comparada as soluções existentes para cada substrato separadamente, ou seja, a monodigestão anaeróbia de LE e a compostagem de FORSU.

2.2.1 Revisão Bibliográfica de Estudos de Codigestão Anaeróbia

Este item objetiva agrupar estudos de interesse para este trabalho e que foram obtidos recentemente em estudos de coDA. Um compilado geral dos estudos de interesse avaliados bem como uma discussão sucinta dos resultados obtidos compõe a Tabela 2. Sobre a Tabela 2 cabe mencionar que alguns exemplos de estudos envolvendo dejetos animais como foram incluídos pelo fato destes serem os resíduos mais estudados em coDA (MATA-ALVAREZ et al., 2014). Entretanto, os estudos envolvendo LE e resíduos orgânicos, o segundo grupo mais estudado, são o objetivo principal desta revisão.

Observando os estudos e dados da Tabela 2, pode-se concluir que a maioria dos casos de coDA considerados, os aumentos na geração de biogás e/ou metano, se devem ao aumento da fração do resíduo sólido mais biodegradável na mistura, com exceção do trabalho realizado por Cabbai et. al (2013) que obteve um crescimento absoluto em relação aos substratos isolados, de 6,9 % para a coDA de RFV e LE na proporção 34:66 em massa (base SV).

Tabela 2 - Revisão de Estudos de Codigestão Anaeróbia utilizando Dejetos Animais como Substrato Base.

Substratos	Proporção ótima de mistura	T (°C)	PPB	Resultados	Autores
Dejetos Bovinos e Glicerina	90:10 em massa (base seca)	37	825,7 mL _N /g _{SV}	Teor de CH ₄ aumentou 14,3% em relação ao controle (dejetos bovinos)	(ROBRA et al., 2010)
Dejetos Bovinos e Soro de Queijo	50:50 em massa (base seca)	35	665,82 mL _N /g _{SV}	Volume de Biogás aumento 259% em relação ao controle (chorume bovino)	(COMINO; RIGGIO; ROSSO, 2012)
Dejetos Suínos e Óleo de Sardinha Residual	95:5 em volume (base úmida)	35 - 37	1,61 m ³ CH ₄ / m ³ reator	Volume de CH ₄ aumentou 374% em relação ao controle (dejetos suínos)	(FERREIRA; DUARTE; FIGUEIREDO, 2012)
FORSU e Resíduos de Óleos, graxas e gorduras	78:22 em massa (base seca)	55	490 mL _N CH ₄ /g _{SV}	Aumento em 52% no volume de Biogás e aumento de 36% na produção de CH ₄	(MARTÍN-GONZÁLEZ et al., 2011)
LE e FORSU	Faixa de 100:0 a 0:100	35	De 237 mL _N CH ₄ /g _{SV} a 465 mL _N CH ₄ /g _{SV}	Produção de Biogás aumentou proporcionalmente à adição de FORSU no reator. Para a fração 100:0 obteve-se 620 ml de CH ₄ e 954 ml de Biogás para cada SV removido. E para 0:100 obteve-se 540 mL de CH ₄ e 1.039 ml de Biogás para cada SV removido.	(DAI et al., 2013)
LE, Resíduos de	94:6 em volume	35	827	Aumento de biogás produzido	(TANDUKAR;

Óleos, graxas e gorduras e Resíduos de Indústria de Goma de Mascar	(base úmida)		mL/L.d	em relação ao controle (LE) que produziu 582 ml/L.d. Teor de CH ₄ aproximado de 65,3%.	PAVLOSTATHIS, 2015)
LE e várias fontes distintas de FORSU	34:66 em massa (base SV)	35	Aprox. 350 mL _{N,CH4} /g _{SV}	O controle (LE) gerou 248 mL _{N,CH4} /g _{SV} . A coDA representa um aumento absoluto, em relação aos substratos isolados, de 6,9 %	(CABBAI et al., 2013)
Dejetos animais e Resíduos de Frutas e Verduras (RFV)	25:75 em massa (base seca)	35	244 mL _{N,CH4} /g _{SV}	O controle (Dejetos Animais) produziu 111 mL _{N,CH4} /g _{SV} . O valor previsto considerando apenas o potencial individual de cada substrato é de 163,5 mL _{N,CH4} /g _{SV}	(MOLINUEVO-SALCES et al., 2013)
LE e RFV	Proporções que variam a Carregamento Orgânico (TCO) de 1,46 kg SV/m ³ .d a 2,1 kg SV/m ³ .d	35	430 mL _{N,CH4} /g _{SV}	A introdução de RFV em reator existente permitiu o aumento da TCO, e o potencial metanigênico aumentou de 90 para 430 mL _{N,CH4} /g _{SV} e permite reduzir o TRH.	(DIMARIA et al., 2014)
LE e RFV	22:78 em massa (base seca)	35	500 mL _N /g _{SV}	Controle (LE) produziu 300 mL _N /g _{SV} .	(GÓMEZ et al., 2006)

Fonte: O autor.

2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Juntamente com os recentes desenvolvimentos em pesquisa experimental da DA e coDA, um considerável empenho tem sido desenvolvido na Modelagem Matemática da DA. Há um entendimento na literatura disponível que os desenvolvimentos na modelagem matemática contribuem para uma melhor compreensão da dinâmica do processo, revelando oportunidades de otimização, sendo considerado pré-requisito fundamental para os aperfeiçoamentos no desempenho do processo (LAUWERS et al., 2013).

Em geral, os modelos podem ser classificados sob uma série de critérios.

Os modelos podem ser classificados como dinâmicos, quando são capazes de fazer previsões contínuas no tempo ou, pelo menos, em intervalos discretos regulares. Já os modelos não dinâmicos somente fazem previsões de variáveis independentes do tempo.

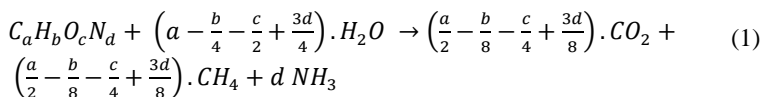
Outra classificação dos modelos pode ser em função da informação prévia do processo que está sendo considerada na construção do modelo. Nesta classificação podemos denominar:

- Modelos de caixa branca ou dedutivos: fazem uso de informação prévia e teórica para descrever as reações bioquímicas que ocorrem durante a DA. Os modelos dinâmicos de caixa branca visam descrever o processo dinâmico que ocorre durante a DA de forma precisa. Isto requer as medições dos componentes majoritários existentes no sistema, e como resultado, o uso de variáveis agrupadas não são suficientes para a descrição completa do sistema.

Devido à complexidade da DA, o número de variáveis e número associado de equações incluídas no modelo pode ser relativamente elevado, pois uma longa variedade de carboidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa, ácidos graxos voláteis, alcoóis, ésteres e aldeídos geralmente estão presentes. Na maioria dos casos é impraticável incluir todas as variáveis que influenciam na DA. Esta constatação justifica a inviabilidade deste tipo de modelos.

Modelos não dinâmicos do tipo caixa-branca vinculam o substrato aos produtos do processo em termos estequiométricos, geralmente estes podem ser calculados segundo a equação 1 para os elementos C, H, O e N. No entanto, a presença de biomassa não biodegradável e o crescimento de biomassa dificultam a

determinação desta aproximação estequiométrica, motivo pelo qual esta aproximação é pouco utilizada (LAUWERS et al., 2013);



- Modelos de caixa preta, ou direcionados a dados: vinculam os dados de entrada com os dados de saída sem que esteja incluído qualquer conhecimento das reações físicas e químicas que ocorrem no processo. Constituem uma classe específica de modelos baseados em dados experimentais, que são dependentes de uma extensa base de dados prévios, estes modelos possuem uma estrutura totalmente diferente dos típicos modelos de tipo caixa-branca, justamente pela necessidade desta grande quantidade de dados prévios, que expressam resultados experimentais, estes modelos podem ser denominados, orientado a dados;
- Modelos de caixa cinza: são aqueles nos quais os parâmetros possuem interpretação física, mas que são ajustáveis, por exemplo, para um procedimento de estimação de constantes paramétricas ou parâmetros. Esta tipologia geralmente é resultado de um procedimento de aproximação ou simplificação do processo. Devido ao fato da digestão anaeróbia ser um processo de significante complexidade a maior parte dos modelos dinâmicos desenvolvidos em digestão anaeróbia é deste tipo (LAUWERS et al., 2013).

Ao considerar os tipos de equações utilizadas em modelagem matemática do processo de DA observamos que, de forma generalizada, os modelos dinâmicos consistem numa série de Equações Diferenciais Ordinárias - EDO, baseadas em balanços de massa tendo como forma geral a equação 2 (BERNARD; BASTIN, 2005).

$$\frac{d\xi}{dt} = (\xi_{in} - \xi)D + Kr(\xi) - F(\xi) \quad (2)$$

Onde:

ξ : Vetor estado das variáveis como concentração de componentes e biomassa ativa; $D(d^{-1})$: Tempo de retenção, razão entre vazão volumétrica de alimento ($m^3 \cdot d^{-1}$) e volume líquido do reator (m^3); K : Matriz de razão estequiométrica; $r(\xi)$: Matriz da velocidade de reação; $F(\xi)$: Dinâmica de transferência de massa, interações gás-líquido.

Além das EDO, também são requeridas uma série de equações algébricas em grande parte dos modelos, que serão apresentadas mais adiante neste trabalho. Estas se originam a partir de balanços de massa ou carga ou de reações instantâneas (como por exemplo as reações de neutralização), vazões de componentes gasosos insolúveis, etc. Um exemplo é a própria equação 1 que pode ser integrada a um modelo baseado em equações diferenciais para, por exemplo, estimar a concentração de algum componente presente na Digestão Anaeróbia.

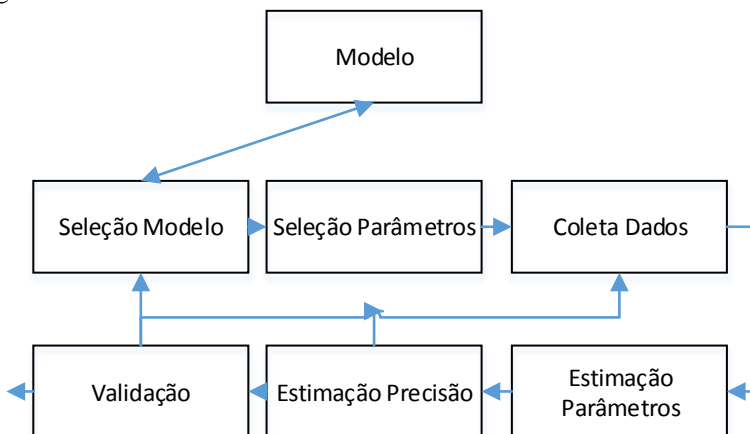
2.3.1 Etapas da Modelagem em Digestão Anaeróbia

A estrutura esquemática utilizada para realizar a modelagem matemática de processos de digestão anaeróbia pode ser resumida no esquema da Figura 3. Observando o esquema podemos classificar o processo de modelagem de processos de digestão anaeróbia em:

- **Seleção do Modelo:** Nesta etapa ocorre um dilema entre precisão e complexidade do modelo (sendo que a complexidade é determinada em função do número de variáveis de estado e parâmetros incluídos). É também nesta etapa que deve ser determinado se o modelo será orientado a dados ou caixa cinza (orientado a mecanismos). Esta seleção inicial do tipo e especificações do modelo é parcialmente guiada pela quantidade de conhecimento prévio disponível sobre o sistema estudado;
- **Seleção de Parâmetros:** Considerando que podemos definir os parâmetros do modelo como sendo as variáveis que permanecem constantes para o caso considerado, a seleção destes parâmetros deve ser baseada numa avaliação de identificabilidade, ou seja, depende da habilidade em determinar os valores dos parâmetros de maneira inequívoca. A identificabilidade engloba componentes estruturais e teóricos, assumindo que as variáveis de estado são completamente conhecidas e imparciais no tempo, considerando as medições de ruído e frequência de amostragem;
- **Coleta de Dados:** Esta etapa de coleta de dados é realizada, geralmente, mediante a execução de experimentos. Um problema específico da DA é o desafio da quantificação espacial e temporal das populações microbianas específicas que são efetivas no sistema em determinado tempo. Algumas técnicas moleculares avançadas que são empregadas para identificar a presença de membros de comunidades microbianas foram desenvolvidas recentemente, mas não são ainda aplicadas em pesquisas sobre DA (LAUWERS et al., 2013). Algumas alternativas para lidar com os problemas de

incertezas relacionadas à Biomassa incluem: a) Assumir uma composição constante de Biomassa; b) Designar uma fração fixa de Sólidos Suspensos Voláteis a cada grupo microbiano; c) Estimar a concentração inicial de biomassa a partir de uma simulação preliminar do digestor ou incluí-la como um parâmetro a ser estimado; d) Utilizar estimadores de estado, baseados nas medições de outras variáveis;

Figura 3 - Visão esquemática da modelagem dinâmica de processos de Digestão Anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Lauwers et al.(2013) .

- Estimação de Parâmetros: Várias técnicas foram usadas para a estimação de parâmetros ao longo dos anos, como: o método dos mínimos quadrados, mínimo módulo, máxima verossimilhança, etc. Igualmente se utilizaram um grande número de algoritmos de minimização: Gauss – Newton, Método da Descendente mais Inclinada, Levenberg-Marquardt (combinação de Gauss-Newton e Descendente Mais Inclinada), além de algoritmos genéricos(LAUWERS et al., 2013);
- Estimação da Precisão: Nesta etapa ocorre uma determinação da incerteza, a incerteza é expressa mediante matrizes de medições de covariância e a sensibilidade previamente determinada. Intervalos de confiança para os parâmetros estimados também podem ser desenvolvidos. Se a incerteza é muito alta, experimentos adicionais devem ser realizados. Os próprios experimentos podem ser otimizados permitindo extrair o máximo de informações na

estimativa de parâmetros. Na prática, um simples teste com o substrato desejado (por exemplo, RFV), não poderá fornecer a informação suficiente para determinar todos os parâmetros com suficiente confiança. O motivo deste problema é que a cinética global do processo de DA é, geralmente, determinada pelo processo mais lento. Tipicamente a desintegração/hidrólise do substrato é a etapa limitante quando o substrato possui alto teor de sólidos (e metanogênese é a etapa mais lenta quando o substrato se encontra dissolvido). Nestes casos, projetar experimentos para estimar parâmetros relacionados às cinéticas das etapas não limitantes é impossível. Para sanar essa deficiência, duas opções são viáveis: Realizar um teste adicional onde os componentes de degradação intermediários são adicionados ao meio ou confiar em parâmetros previamente registrados em bibliografia. Um exemplo da primeira opção é o trabalho realizado por (REGUEIRO et al., 2012) onde a atividade das etapas não limitantes foi mensurada mediante a criação de substratos específicos que viabilizaram sua determinação.

- Validação: Nesta última etapa são avaliados tanto dos dados de calibração como dos dados obtidos de forma independente. A validação geralmente é expressa mediante o coeficiente de determinação, R^2 . Uma inspeção visual, no qual a tendência das previsões são comparadas com as medições também podem ser de utilidade. Se os resultados não são satisfatórios, a qualidade dos dados deve ser melhorada projetando-se novos experimentos ou aplicando estruturas alternativas de modelagem. O que poderá ser considerado um bom modelo irá depender do propósito da modelagem. No que diz respeito à precisão da estrutura do modelo sugerem-se, algumas ferramentas para estimar sua validade como a análise dos residuais (os residuais são a diferença entre os valores reais e os valores estimados pelo modelo). Se o modelo estiver correto, por exemplo, se este for uma representação confiável da realidade os residuais obtidos na validação do modelo devem ser variáveis independentes aleatórias. Alternativamente, os residuais não devem mostrar qualquer correlação entre eles mesmos ou com entradas passadas. Pois, se isto ocorre, significa que “a entrada pode ser vista” nos residuais, ou que parte das medições não são detectadas pelo modelo. Um critério de avaliação seria verificar se a correlação entre as entradas e residuais é suficientemente diferente da correlação entre os residuais bem como as entradas.

2.3.2 Evolução dos Modelos de Digestão Anaeróbia

Os primeiros modelos de DA datam da segunda metade da década de 60, o substrato da digestão foi assumido como sendo constituído de uma série de substâncias orgânicas dissolvidas, que eram convertidas em metano pela acidogênese e metanogênese acetoclástica. Como esta última reação é limitante do processo, uma série de modelos foram desenvolvidos ao longo dos anos para estimar a produção de biogás considerando apenas a etapa de metanogênese. Posteriormente ampliaram-se esses modelos incluindo a etapa de acetogênese, para a conversão de propionato em acetato (LAUWERS et al., 2013).

Etapas de Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese

As cinéticas dessas etapas (acidogênese, acetogênese e metanogênese) são tradicionalmente representadas pela equação cinética do tipo Cinética de Monod, que considera um único substrato de crescimento limitante, conforme apresentado na equação 3:

$$\mu = \mu_{max} \frac{[S]}{[S] + K_S} \quad (3)$$

Onde:

μ (d^{-1}): velocidade específica de crescimento; μ_{max} (d^{-1}): velocidade específica máxima de crescimento; S ($g L^{-1}$): concentração do substrato; K_S ($g L^{-1}$): constante de saturação de substrato (por exemplo, concentração do substrato quando $\mu = \mu_{max}/2$).

A equação de Monod implica que a velocidade de crescimento seja zero apenas se a concentração de substrato se iguale a zero. Sabe-se sobre a aplicação do processo de DA, que a velocidade de crescimento tende a zero para concentrações de substrato menores que um valor limite. Essa consideração foi incluída na equação 4 (RIBES; KEESMAN; SPANJERS, 2004), na qual S_t é a concentração de substrato limite, sendo que abaixo deste valor não ocorre crescimento celular.

$$\mu(S) = \begin{cases} 0, & \text{quando } S < S_t \\ \mu_{max} \frac{S - S_t}{K_S + S - S_t}, & \text{quando } S \geq S_t \end{cases} \quad (4)$$

O próximo passo do processo de modelagem logicamente incide em considerar os efeitos inibitórios nas equações cinéticas. Por exemplo,

sabe-se que a metanogênese acetoclástica apresenta uma inibição do processo em altas concentrações de acetato, considerando esse efeito, uma nova cinética foi proposta, Cinética de Andrews, que pode considerar a inibição pelo próprio substrato, ou por algum produto, equação 6, que exemplifica a inibição por Ácidos Graxos Voláteis.

$$\mu = \frac{\mu_{max}}{1 + \frac{K_S}{[S]} + \frac{[S]}{K_I}} \quad (5)$$

$$\mu = \frac{\mu_{max}}{1 + \frac{K_S}{[S]} + \frac{[VFA]}{K_I}} \quad (6)$$

Onde:

VFA (g L⁻¹): concentração do Ácidos Graxos Voláteis ionizada; KI (g L⁻¹): constante de inibição.

Conforme o conhecimento sobre a DA foi aumentando, foi ficando claro que uma grande variedade de compostos inibidores podem afetar a eficiência da digestão como: sulfetos, amônia e metais pesados. Conseqüentemente, de forma análoga, estes fatores de inibição foram incluídos em modelos recentes.

Devido a dependência implícita do pH nestes modelos, a concentração de íons H⁺ é determinado mediante um balanço de cargas dos componentes incluídos no modelo. Em sua forma extensa, este balanço pode ser representado pela equação 7, onde An⁻ e Cat⁺ são concentrações de ânions e cátions.

$$[H^+] = [HCO_3^-] + \sum[VFA^-] + [LCFA^-] + [OH^-] + [An^-] - [Cat^+] - [NH_4^+] \quad (7)$$

Para obter valores realistas de pH e de produção de biogás, também torna-se necessário considerar a solubilidade do CO₂ em água e a transferência de massa em fase gás, equação 8. Esta equação também pode ser utilizada para outros gases, como H₂ e CH₄, mas estas são menos comuns devido à baixa solubilidade destes.

$$r_{CO_2} = k_L a \left(\frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} - [CO_2] \right) \quad (8)$$

Onde:

r_{CO₂} (g L⁻¹ d⁻¹): velocidade de transferência de massa entre fases gás - líquido; k_La (d⁻¹): coeficiente de transferência de massa; P_{CO₂} (Pa):

pressão parcial de CO_2 na fase gás; H_{CO_2} ($\text{Pa}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): constante de Henry; CO_2 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): Concentração de CO_2 na fase líquida.

As situações até agora apresentadas não são realistas desde um ponto de vista prático, pois tanto para o tratamento de efluentes líquidos como, e principalmente, para o uso da digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos sólidos o substrato se encontra em forma de particulados e não em forma dissolvida. Isto implica que as etapas de acidogênese e metanogênese serão precedidas por um processo de hidrólise onde estes particulados são solubilizados. Esta etapa é limitante na maior parte das situações práticas de digestão anaeróbia onde temos altos teores de particulados, como ocorre no tratamento de resíduos sólidos.

Etapa de Hidrólise

Uma série de modelos cinéticos já foram propostos para a hidrólise, a maior parte deles considera a hidrólise como uma reação de primeira ordem aparente, sendo que a constante cinética pode variar amplamente dependendo de vários fatores como: O(s) tipo(s) predominantes de micro-organismos; mudanças nas distribuições de tamanhos de partícula e heterogeneidade dos substratos.

Sanders et al (2000) propôs uma expressão cinética tendo como base a superfície disponível, descrevendo a cobertura das partículas nas quais as bactérias secretam exo-enzimas hidrolíticas. Com isso a constante de hidrólise por unidade de área permanece constante podendo-se contabilizar as concentrações variáveis de enzima. Isto é representado pela equação 9:

$$\mu_H = k_{SBK}A \quad (9)$$

Onde:

μ_H (g d^{-1}): velocidade de hidrólise, K_{SBK} ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$): constante de hidrólise em base superficial; A (m^2): Área superficial disponível para a hidrólise.

A hidrólise é considerada um processo de duas fases. Na primeira fase as partículas são colonizadas pelas bactérias, que subsequentemente excretam as enzimas hidrolíticas. Quando a superfície é coberta pela bactéria, esta se degrada de forma constante em relação ao raio (espessura), por unidade de tempo. Este tipo de comportamento pode ser modelado de forma eficaz empregando-se a equação cinética de Contois, equação 10, (VAVILIN et al., 2008). Para baixos valores de S/X a

equação equivale a uma cinética de primeira ordem para o substrato, e para altos valores de S/X a equação equivale a uma cinética de primeira ordem para a biomassa.

$$\mu_H = \mu_{H_{max}} \frac{[S]}{K_S[X] + [S]} \quad (10)$$

Onde:

X (g L^{-1}): Concentração de biomassa.

Os valores de constantes cinéticas de primeira ordem para a etapa de hidrólise estimados em bibliografia apresentam uma variabilidade considerável, por exemplo, os dados compilados por Vavilin et al. (2008) para Lodo de Esgoto como substrato apresentam valores que oscilam de 0,17 a 0,60 d^{-1} , conforme o autor esta variabilidade se deve ao grande número de fatores que afetam as duas fases da hidrólise, como as condições experimentais, distintas razões hidrolíticas biomassa/substrato, tamanho e forma das partículas, grau de homogeneização e a consideração de efeitos agrupados de desintegração e hidrólise.

Etapa de Metanogênese Hidrogenotrófica

A metanogênese hidrogenotrófica, que corresponde em aproximadamente 30% da produção de CH_4 foi incluída apenas em modelos modernos. A inclusão de H_2 como uma variável introduz uma modificação nos balanços do sistema. Por um lado, a acetogênese, que reduz H^+ a H_2 é termodinamicamente favorecida por baixas concentrações de hidrogênio. Em contraste a metanogênese hidrogenotrófica é favorecida em atmosferas com elevados teores de H_2 . Este fenômeno que é essencialmente um problema termodinâmico é considerado pela inclusão de um termo inibitório não competitivo de H_2 na cinética.

Adaptações para Substratos Específicos

Desenvolvimentos posteriores direcionam o processo de digestão para substratos mais específicos, distinguindo entre: Efluentes líquidos, lodos, dejetos animais e resíduos sólidos.

Para efluentes líquidos, nos modelos prévios, os substratos eram agrupados e denominados simplesmente como Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Os modelos atuais são uma evolução destes modelos que descrevem a digestão de matéria orgânica dissolvida e particulada,

mas, considerando a grande variação de poluentes existentes faz-se uma distinção entre substratos (carboidratos, proteínas e lipídeos alimentados ao digestor). Cada substrato é então descrito pela sua cinética específica e estequiometria. Apesar do alimento ser considerado líquido, materiais particulados suspensos são incluídos acompanhados do termo de cinética da hidrólise.

Os lodos são tratados como uma matriz complexa de componentes heterogêneos onde a maior parte são sólidos particulados. Na digestão de lodos biológicos a morte/hidrólise é a etapa limitante na produção de metano. Posteriormente as variantes dos modelos para sólidos incluíram as etapas adicionais: acidogênese, acetogênese, metanogênese (acetoclástica e hidrogenotrófica) além da inclusão entre diferentes tipos de particulados (carboidratos, lipídeos, proteínas e substratos inertes). Como existe a possibilidade de que o substrato apresente altos teores de amônia, os termos de inibição da acetogênese e metanogênese acetoclástica por amônia são incluídos como parâmetros chave que incluíram também ácidos nucleicos como variáveis.

Os dejetos animais são caracterizados pela alta concentração de nitrogênio inorgânico. (NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) que, durante a digestão, são convertidos em amônia e altas concentrações de ácidos orgânicos (AGV e AGCL), ambos possuem efeitos inibitórios importantes por amônia. Esse efeito foi incluído nos modelos sendo que os modelos também consideram a capacidade tampão que possuem dos dejetos nos cálculos de pH.

Os resíduos sólidos orgânicos são tratados como um caso especial, em comparação aos demais substratos, devido, principalmente, a ausência de meio líquido comparado aos sistemas anteriores, que provoca que a hidrólise/acidogênese e metanogênese possam ocorrer em zonas espaciais diferentes. A digestão de resíduos sólidos pode ser considerada uma mescla entre partículas semente com alta atividade e partículas residuais com baixa atividade metanogênica. O crescimento da biomassa é modelado em base a equações cinéticas, que são essencialmente equações de Michaelis-Menten levemente alteradas para assegurar que não ocorram reações termodinamicamente impossíveis (LAUWERS et al., 2013). Um modelo totalmente determinístico requer, entretanto, um modelo de parâmetros distribuídos e avaliação de equações diferenciais parciais. Estas são fusões dos efeitos mais comuns (como inibição por amônia, modulação de pH, inibição por AGCL, inibição/regulação por H_2) e podem atuar como ponto de partida para quase todos os problemas de modelagem. Estes modelos são substrato-

específicos em termos de aplicação (lipídeos, carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos específicos como ácido propiônico e ácido valérico).

2.3.3 Anaerobic Digestion Model n° 1 (ADM1)

O *IWA Task Group on Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes* realizou um trabalho cujo objetivo foi convergir e padronizar a grande variedade de modelos de DA disponíveis. A instituição desenvolveu o *Anaerobic Digestion Model n° 1 – ADM1*, como sendo uma base unificada para modelagem de DA (BATSTONE et al., 2002). O modelo ADM1 é considerado por alguns autores como sendo o estado da arte no que tange a modelagem de digestão anaeróbia, sendo que uma série de trabalhos de pesquisa e extensão, na área de modelagem de digestão anaeróbia atuais, consistem em alterações do modelo ADM1 ajustando-o a substratos mais específicos ou bem na utilização direta do modelo para realizar estudos de caso.

O modelo inclui 26 variáveis de estado dinâmicas, 19 processos bioquímicos e 3 processos de transferência gás-líquido.

O modelo considera a DA de um substrato homogêneo ocorrendo num digestor de tipo mistura perfeita CSTR. Dezenas de parâmetros do substrato devem ser inseridos no modelo para a calibração do mesmo. Adicionalmente devem ser inseridos os valores da concentração inicial de todas as espécies.

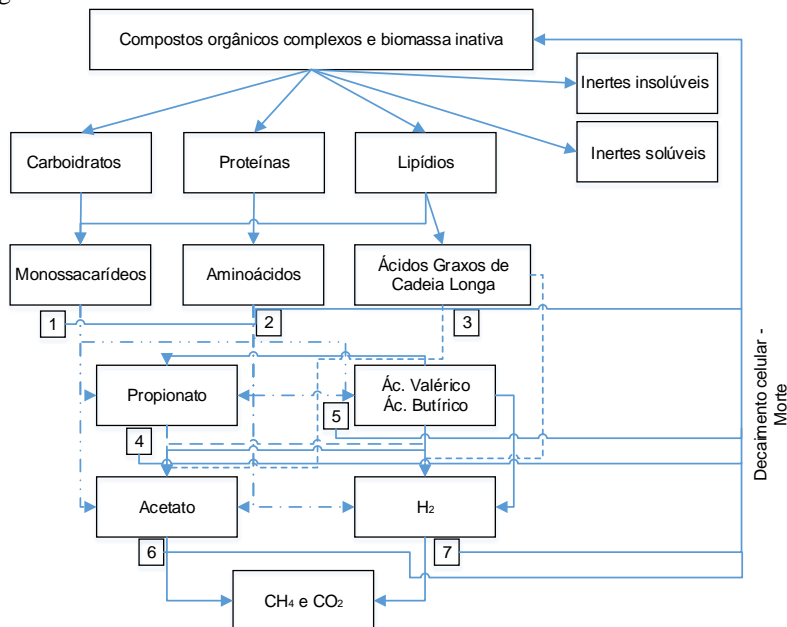
Se algum dos parâmetros necessários for desconhecido o modelo utiliza um valor de referência “caso base” que corresponde ao tratamento de lodos de esgoto em reatores do tipo UASB.

A estrutura do modelo inclui múltiplos passos descrevendo os tanto os processos bioquímicos como os processos físico-químicos. O sistema é composto por uma série de Equações Diferenciais Ordinárias e Equações Algébricas. O sistema 26 variáveis de estado dinâmicas e 8 variáveis algébricas no reator.

A nomenclatura, unidades e estrutura do modelo são consistentes com a literatura previamente existente nos trabalhos de modelagem de Lodos Ativados (ASM1, ASM2 e ASM3). O modelo ADM1 está disponível em Matlab (Simulink) e também em softwares específicos para o tratamento de efluentes (WEST, BioWin e Aquasim). O ADM1 descreve as reações que ocorrem na DA assumindo um estado de mistura perfeita (homogeneidade). Os componentes são expressos em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em [kg DQO m⁻³]. O modelo inclui tanto os processos bioquímicos como físico-químicos. O

esquema das reações, como são aplicadas no modelo, estão representados na Figura 4.

Figura 4 - Processos considerados no modelo ADM1.



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

As reações bioquímicas incluem: a) Uma desintegração extracelular que converte particulados homogêneos em carboidratos, lipídeos, proteínas e compostos inertes; b) Uma hidrólise enzimática extracelular que converte os produtos de degradação em seus respectivos blocos de constituintes (monossacarídeos, ácidos graxos de cadeia longa e aminoácidos); c) Uma etapa de acidogênese (ou fermentação) dos blocos constituintes em hidrogênio, acetato e ácidos graxos voláteis (propionato, butirato e valerato); d) Acetogênese dos AGV em acetato e e) Metanogênese (acetoclástica e hidrogenotrófica). Já as reações físico-químicas descrevem associações e dissociações iônicas e transferências gás-líquido.

Todas as etapas bioquímicas extracelulares são consideradas cinéticas de primeira ordem, enquanto que as reações intracelulares bioquímicas são consideradas cinéticas de Monod para o consumo de substrato acompanhado de crescimento de biomassa. A morte celular é

representada por cinéticas de primeira ordem, sendo a biomassa morta considerada como material particulado. As inibições da atividade biológica por pH (em todos os grupos), hidrogênio (acetogênese), e amônia livre (metanogênese acetoclástica) também foram incluídas. Carbono e Nitrogênio Inorgânico (CO_2 , HCO_3^- , NH_3 , NH_4^+) atuam como abastecimento/esgotamento e fazem o fechamento dos balances de massa para C e N.

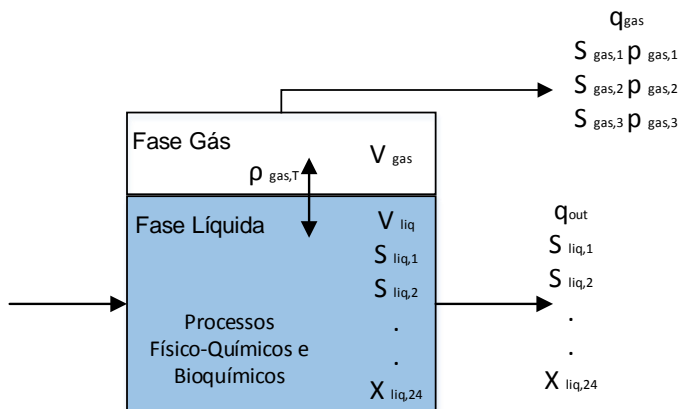
A implantação do ADM1 implica na resolução de múltiplas equações, descritas a seguir:

- Duas Equações Diferenciais Ordinárias (EDO) para cátions e ânions;
- Três EDO para CH_4 , H_2 e CO_2 em fase vapor;
- Doze EDO para CH_4 , H_2 , carboidratos, lipídeos, aminoácidos, ácido valérico, ácido butírico, ácido propiônico, ácido acético, carbono inorgânico, nitrogênio e inertes solúveis;
- Quatro EDO são dedicados para a matéria particulada, lipídeos, proteínas, carboidratos e inertes;
- Sete EDO para os grupos microbianos degradadores de açúcares, degradadores de aminoácidos, degradadores de ácidos graxos, degradadores de butirato/valerato, degradadores de propionato e metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas;
- Equilíbrios ácido-base para o carbono inorgânico, nitrogênio, acetato, propionato, valerato, butirato e hidrogênio são calculados em duas vias, formulação da concentração ácida ou básica em EDO ou o cálculo do equilíbrio em equações algébricas;
- A rigidez do sistema pode ser reduzida considerando o teor de hidrogênio no biogás numa equação algébrica.

A implantação do modelo ADM1 considera o processo ocorrendo num reator bifásico (fases gás-líquido) com a saída isolada de gás na parte superior a pressão atmosférica, sendo que o gás é removido. O sistema consiste num reator CSTR com uma única corrente de entrada e uma única corrente de saída para fase líquida e volume de líquido constante, como observado na Figura 5.

As unidades consideradas, no esquema da Figura 5 são: q : vazão ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$); V : volume (m^3); $S_{\text{corrente},i}$: concentração do componente solubilizado “i” em $\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3}$; $X_{\text{corrente},i}$: concentração do componente particulado “i”; $\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3}$; i : índice que representa o componente considerado.

Figura 5 - Esquema do reator considerado no ADM1.



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

A implantação depende se os processos físico-químicos são implementados como equações algébricas ou como equações cinéticas. No primeiro caso é requerido um “solver” de equações algébricas. No segundo caso temos um número adicional de equações diferenciais (EDOs) tornando o modelo mais rígido, sendo que neste caso alguns erros podem ser introduzidos no sistema. O balanço de massa para cada componente da fase líquida é mostrado na equação 11:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in}S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out}S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (11)$$

Onde:

ρ_j : Velocidade do processo “j” em $\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$; $v_{i,j}$:

Coefficiente estequiométrico do componente “i” no processo “j”.

Adicionalmente é acrescentado um termo de transferência de componentes gasosos para a fase gás. Como a taxa de transferência gasosa é comparável a um processo biológico, utiliza-se uma equação dinâmica, como exemplo de equação de transferência para o CO_2 temos a equação 12:

(12)

$$\rho_{10,T} = k_L a_{CO_2} (S_{CO_2,liq} - K_{H,CO_2} P_{CO_2,gas})$$

Onde:

$\rho_{10,T}$: termo adicional de taxa; $k_{L,a}$: Coeficiente dinâmico de transferência G-L em (d^{-1}); K_{H,CO_2} : Constante de equilíbrio de Henry ($M \cdot bar^{-1}$); P_{CO_2} : Pressão parcial de CO_2 na fase gás; $S_{CO_2, liq}$: Concentração de CO_2 da fase líquida(M).

Se as reações físico-químicas são implantadas como equações algébricas, os pares ácido/base são normalmente aglomeradas como uma combinação de variáveis de estado dinâmicas. As concentrações de ácidos e bases individuais são calculadas em forma de equilíbrios ácido-base, e o balanço de cargas é utilizado para completar o conjunto de equações.

Pelo mesmo procedimento, implantando as reações físico-químicas como um sistema de equações algébricas, as espécies dióxido de carbono e bicarbonato (S_{CO_2} e $S_{HCO_3^-}$ respectivamente) ficam aglomeradas como uma única variável dinâmica de estado, carbono inorgânico (S_{CI}). Entretanto, se as equações físico-químicas são implantadas como sendo dinâmicas (EDO), o S_{CO_2} e $S_{HCO_3^-}$ são introduzidos como variáveis de estado dinâmicas, e portanto S_{CI} se torna redundante e uma equação de taxa adicional é utilizada para a transferência ácido-base, a equação 13:

$$\rho_{A/BCO_2} = -\rho_{A/BHCO_3} = k_{A/BCO_2} (S_{HCO_3^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,CO_2} \cdot S_{CO_2}) \quad (13)$$

Onde:

ρ_{A/BCO_2} : taxa de produção de CO_2 a partir de HCO_3^- ; k_{A/BCO_2} : constante dinâmica (nominalmente estabelecida para apenas uma ordem de magnitude maior que a maior constante biológica para reduzir a rigidez do modelo); K_{a,CO_2} : coeficiente de equilíbrio CO_2/HCO_3^- ;

A única variável algébrica neste grupo de equações é S_{H^+} , que é calculada mediante o balanço de cargas (com hidroxila, S_{OH^-}). Portanto, o conjunto de equações algébricas é explícito.

Quando aplicado tanto o conjunto de equações algébricas, como o conjunto de equações diferenciais, os cátions a ânions também podem ser incluídos (S_{cat} , S_{an}), para simular a influencia de bases fortes e ácidos fortes na corrente alimento. Estes elementos são incluídos no balanço de cargas de acordo a sua valência nominal, caso contrário, estes serão componentes dinâmicos de estado inertes.

O balanço de massas da fase gás irá possuir equações similares a equação 11, porém sem o termo de taxa de produção (exceto para a transferência da fase gás para a fase líquida), não há o termo da corrente de entrada e, geralmente, a vazão de saída é igual a taxa total de transferência, ou então é determinada a partir da pressão do espaço “livre” do reator e pelo fluxo restrito através de um orifício (tubulação de saída de gás a jusante).

2.4 REVISÃO DA SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE DIGESTÃO E CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS UTILIZANDO ADM1

A implantação e uso do Modelo ADM1 é considerada complexa conforme a literatura consultada na realização deste trabalho. É prática comum nos trabalhos envolvendo o ADM1, que os autores façam modificações e simplificações da versão original do ADM1 para alcançarem melhores ajustes dos dados experimentais.

No que se refere ao uso do ADM1 para a simulação de processos de DA de resíduos sólidos, incluindo processos de coDA, a etapa inicial de desintegração do material particulado ou hidrólise é a etapa mais pesquisada, pois esta etapa acaba sendo a limitante do processo, e a complexidade do processo de desintegração e hidrólise de substratos com altos teores de sólidos acaba determinando o sucesso ou fracasso nas simulações.

Um estudo que exemplifica a problemática das etapas de desintegração e hidrólise foi realizado por Vavilin et. al.(2008) que, realizando ensaios de Potencial Metanogênico Específico (PME), obteve diferentes coeficientes estequiométricos em função de: Condições experimentais, inóculo, relação inóculo/substrato ou efeitos agrupados da desintegração e hidrólise.

Este item objetiva fazer uma revisão bibliográfica destas práticas e compilar estudos de interesse no uso do ADM1 na DA de Resíduos Sólidos, incluindo processos de coDA. Os resultados compilados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Revisão de Estudos de Codigestão Anaeróbia utilizando Dejetos Animais como Substrato Base.

ALTERAÇÃO PROPOSTA	PLATAFORMA IMPLANTAÇÃO ADM1	RESÍDUO(S) AVALIADOS	AUTORES
Modelo de Desintegração e Hidrólise no qual a matéria orgânica complexa é dividida em fração rapidamente biodegradável e lentamente biodegradável	Excel–Matlab/Simulink	coDA de RFV de diferentes origens	(GARCÍA-GEN et al., 2015)
Adaptação para coDA e otimização de parâmetros para valores diferentes do caso base	Aquasim	coDA de Dejetos Animais e Resíduos da Indústria de Cogumelos	(SHI et al., 2014)
Adaptação para coDA	Não informado	coDA de Resíduos Orgânicos e LE	(DERBAL et al., 2009)
Ampliação de espécies e processos em relação ao ADM1 original	Excel–Matlab/Simulink	Resíduos da Agro Indústria	(GALÍ et al., 2009)
Adaptação para coDA e modificação de parâmetros	GPS - X	coDA de LE e resíduos de caixa de gordura de restaurantes	(RAZAVIARANI; BUCHANAN, 2015)
Inclusão do processo de redução de sulfato	Aquasim	Resíduos de Melão de Indústria do Etanol	(TEJASEN; TARUYANON, 2010)
Abordagem generalizada para processos de coDA	Excel–Matlab/Simulink	Resíduos de Indústria de vinho, gelatina e dejetos suínos	(GARCÍA-GEN; LEMA; RODRÍGUEZ, 2013)
Simulação de DA em regime Termofílico	Não informado	LE	(LEE; LEE, 2013)

Inclusão de espécies apropriadas para DA de Monoetanolamina	Aquasim	coDA de Monoetanolamina e Resíduos orgânicos biodegradáveis diversos	(WANG; HOVLAND; BAKKE, 2014)
Criação de um Modelo Integrado para a Codigestão de Resíduos Sólidos tendo como base o ADMI. Estima a proporção ótima e TRH ótimos que maximizam a produção de CH ₄	Excel–Matlab/Simulink	Dejetos Diluídos e FORSU	(ZAHER et al., 2009)

Fonte: O autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos, reagentes e metodologias utilizadas neste trabalho.

3.1 ENSAIOS DE POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

3.1.1 Características dos Resíduos Sólidos e Inóculo utilizados nos ensaios

3.1.1.1 Inóculo

O inóculo utilizado nos ensaios foi originado num biodigestor de dejetos animais, fornecido pela EMBRAPA Suínos e Aves, em Concórdia, Santa Catarina. Durante a realização dos ensaios o inóculo foi mantido em condições mesofílicas, 37 °C, num banho maria e alimentado com frequência diária com um preparado nutricional de fórmula: 60% em massa de ração para aves ou suínos; 25% em massa de leite em pó; 15% em massa de óleo de soja. A proporção alimentada deste preparado foi de 0,3 kg de SV para cada m³ de inóculo. O banho maria utilizado para a conservação do inóculo foi da marca Nova Ética modelo Dubnoff 304.

Sete dias antes de cada ensaio esta alimentação era interrompida para reduzir a geração de biogás originária do substrato remanescente no inóculo e assim obter resultados mais precisos nos ensaios, esta etapa do procedimento está em conformidade com a norma técnica VDI 4630 que foi seguida durante todo o experimento.

3.1.1.2 Resíduos de Frutas e Verduras

Os Resíduos de Fruta e Verdura (RFV) foram coletados diretamente no CEASA de São José. De forma generalizada os resíduos continham frutas e verduras descartados além de outros resíduos orgânicos, sendo a composição qualitativa aproximada: Tomate, cebola, brócolis, limão, laranja, manga, melancia, ovos, pepino, milho, abacaxi, berinjela, mamão, melão, pimenta calabresa, batatas, caquis, repolho, entre outros.

Os RFV após coletados foram triturados em liquidificador doméstico comum até a obtenção de uma consistência pastosa, homogêneos, estocados em garrafas PET de 500 mL e congelados

em freezer da marca Ártico em temperatura $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a realização dos ensaios.

3.1.1.3 Resíduos de Lodos de Esgoto Primários

Os Lodos de Esgoto primários foram coletados no tanque equalizador da Estação de Tratamento de Esgoto da Lagoa da Conceição, em Florianópolis.

A amostra foi homogeneizada, estocado em garrafas PET de 500 mL e congelado em freezer até a realização dos ensaios.

3.1.2 Ensaios Analíticos

Antes do início do ensaio de Potencial de Produção de Biogás o inóculo e cada um dos substratos foram submetidos a ensaios de caracterização: Determinação de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV).

Os ensaios foram realizados conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WPCF, 1995)*, que baseia-se essencialmente em secagem dos materiais na estufa a 105°C até massa constante para a determinação de ST e na posterior calcinação a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante para a determinação de SV.

Para os ensaios analíticos foram utilizados Estufa e Mufla da marca Cap Lab, modelos SX e Q318M24 respectivamente. Para a pesagem foi utilizado balança analítica de quatro casas decimais de precisão.

3.1.3 Determinação de Potencial de Produção de Biogás

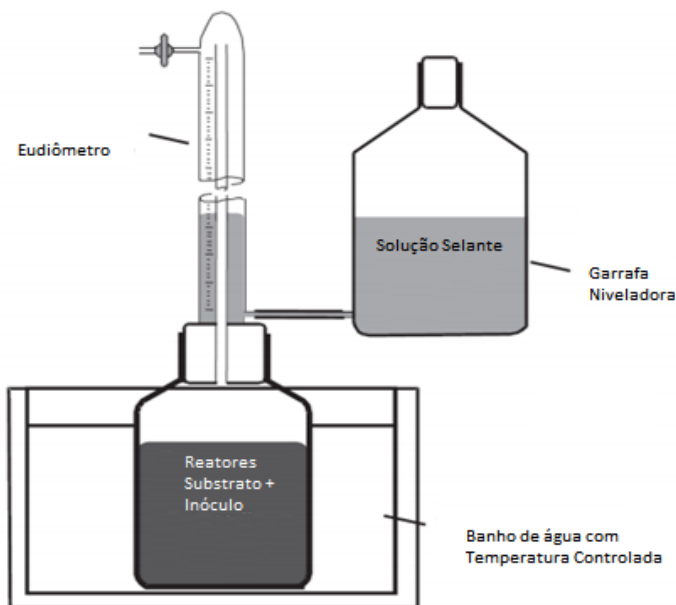
Os ensaios de determinação de Potencial de Produção de Biogás foram realizados em regime mesofílico, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A determinação do PPB foi realizado conforme metodologia prevista pela norma Europeia VDI 4630, nas quais os principais aspectos de interesse para o presente trabalho são:

- Dentre as seis opções disponíveis para a medição de biogás formado, a utilização do sistema de leitura de volume de gás formado em tubos Eudiômetros foi o selecionado para a realização deste trabalho. Um esquema deste sistema pode ser visto na Figura 6;
- Os ensaios são realizados em triplicata;

- Deve-se realizar paralelamente aos ensaios, ensaios de reatores contendo somente inóculo, para determinar a influência do biogás produzido pelo inóculo ou pela matéria orgânica remanescente do inóculo;
- Também deve realizar-se um ensaio em triplicata da digestão de um substrato de referência, de composição e Potencial de Produção de Biogás conhecidos para avaliar a atividade metanogênica do inóculo. Neste caso o substrato de referência utilizado foi a Celulose Microcristalina, marca Synth, que após 100% de conversão deve produzir biogás entre 740 a 750 mL_n/g_{sv} de biogás. Se 80% desse valor for obtido a atividade do inóculo é considerada apta para o ensaio;
- O inóculo, para ser considerado apto, deve possuir um teor de SV maior que 50% em massa dos ST;
- O reator deve possuir de 1,5 a 2 % ,em massa, de SV de inóculo. Portanto, para o reator utilizado nos ensaios, de volume útil de 200 mL, 3,5 g de SV de inóculo foram utilizados em cada ensaio;
- A relação SV de substrato e SV de inóculo deve ser menor ou igual a 0,5. Nos ensaios utilizou-se 1 g SV de substrato em cada ensaio. A relação utilizada nos ensaios é de $1/3,5 = 0,286$;
- A solução selante foi preparada conforme a norma DIN 38414 - 8. Para cada 1 L de Água Destilada, adiciona-se 30 mL de Ácido Sulfúrico, 200 g de Sulfato de Sódio Decahidratado, utilizando o indicador alaranjado de metila.

Figura 6 - Esquema do sistema experimental utilizado - Medição de Biogás formado por tubos Eudiômetros.

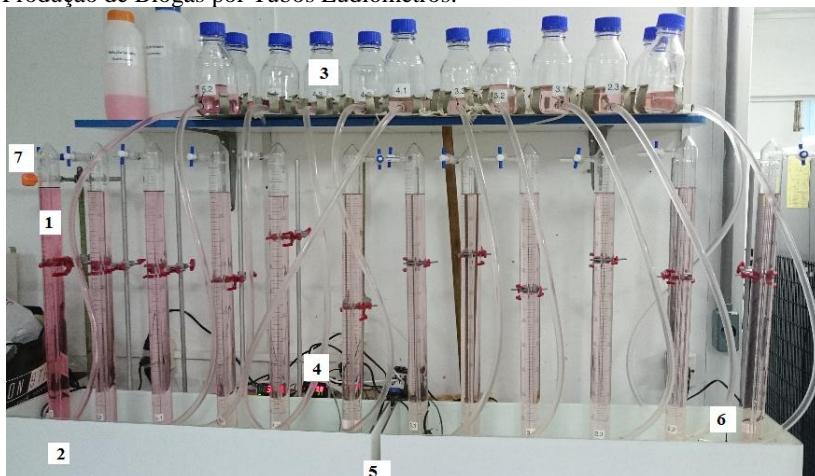


Fonte: Adaptado de VDI 4630.

Na Figura 7 podemos observar o sistema experimental montado. O sistema consiste em 12 medidores eudiômetros que permitem a medição de dois ensaios de potencial metanogênico por etapa. Os eudiômetros são da marca Exom e possuem capacidade de 500 mL com resolução de 5 mL. Os reatores possuem volume de 200 mL. Os reatores são mantidos constantemente em condições mesofílicas mediante um controlador digital Novus N1040 configurado para operar em controle tipo on-off conectado a um termopar tipo J e um ebulidor mergulhão de 1000 W. Na estante superior ficam estocadas as garrafas que recebem excedente de solução selante que é deslocado conforme o biogás formado se acumula na coluna do eudiômetro.

Para a realização das leituras de biogás formado deve-se fazer a correção da pressão atmosférica, isso é realizado removendo-se da estante a garrafa de solução selante e igualando o nível de solução selante da garrafa com o nível de gás da coluna do eudiômetro e após nivelado o valor obtido é registrado.

Figura 7 - Fotografia do Sistema experimental - Ensaios de Potencial de Produção de Biogás por Tubos Eudiômetros.



Fonte: O autor.

(1) Tubo eudiômetro; (2) Reator inserido no banho térmico; (3) Recipiente contendo solução selante de posição variável; (4) Sistema de controle de temperatura formado pelo conjunto controlador, ebulidor, contactor e termopar; (5) recipientes que formam o banho térmico; (6) Bombas de aquário para agitação/homogeneização de temperatura no interior do banho térmico e (7) termômetro para a leitura da temperatura ambiente.

As medições de volume de biogás formado foram realizadas em intervalos aproximados de 24 horas entre cada leitura até o alcance do critério de estabilidade, diferença entre a leitura atual e a leitura anterior inferior a 1%.

Tabela 4 - Ensaios de Potencial de Produção de Biogás. Proporções de Misturas Avaliadas.

Etapas	Misturas avaliadas - Porcentagens em massa de sólidos voláteis			
	RFV	LE	RFV	LE
1	100	0	0	100
2	50	50	75	25
3	87,5	12,5	25	75
4	12,5	87,5		*

* Na quarta etapa apenas um ensaio foi realizado.

Fonte: O autor (2015).

Os ensaios de monodigestão anaeróbia dos resíduos, bem como as diversas proporções de mistura nos ensaios de codigestão anaeróbia foram realizados conforme a Tabela 4.

3.1.3.1 Tratamento dos dados

Leituras diárias do volume de biogás produzido foram realizadas através do deslocamento do líquido de solução selante pela coluna graduada após o nivelamento com o reservatório de solução selante. A temperatura ambiente e a pressão atmosférica foram monitoradas em cada leitura de gás. Estes dados foram utilizados para a determinação de biogás produzido em condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Para o cálculo da produção específica de biogás utilizou-se a equação 14:

$$V_o = \frac{Vb \times (p_L - p_w) \times T_o}{p_o \times T} \quad (14)$$

Onde:

V_o : Volume normalizado de biogás (mL); Vb : volume de gás medido (mL); p_L : pressão atmosférica no momento da leitura (mbar); p_w : pressão de vapor relativa à temperatura ambiente; T_o : Temperatura normal (273 K); p_o : pressão normal (1013 mbar) e T : temperatura ambiente (K).

A produção específica de biogás é dada pela relação entre o volume de biogás acumulado e a quantidade de sólidos voláteis de substrato alimentado no sistema, expresso em mL_N/g_{SV} .

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA: IMPLANTAÇÃO DO MODELO ADM1

O modelo ADM1 utilizado neste trabalho foi implementado no software Aquasim 2.1. O modelo ADM1 é disponibilizado gratuitamente por Batstone et. al (2002) para o referido software.

As modificações realizadas no software original podem ser resumidas em: adaptação de simulação de processos contínuos para processos não contínuos, inclusão de expressões representativas das frações de mistura de cosubstratos para permitir a simulação de codigestão anaeróbia e estimação de parâmetros cinéticos mediante

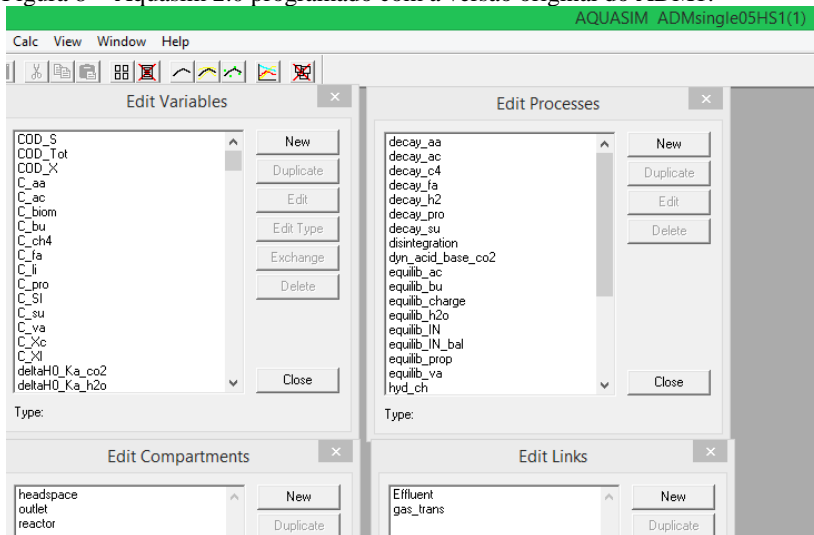
ajuste numérico dos dados experimentais de potencial de produção de biogás.

3.2.1 Aquasim 2.0

O Aquasim foi desenvolvido por Peter Reichert, Jürg Ruchti e Werner Simon no “*Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology*”, com o objetivo de fazer simulações de sistemas aquáticos. O software permite a modelagem de interfaces gás-líquido, e oferece ainda funcionalidades adicionais como: análise de sensibilidade; estimativa de parâmetros, calibração de dados experimentais e análise de incerteza.

Conforme Reichert (1998) o programa baseia-se na introdução de variáveis a serem utilizadas nos processos definidos pelo usuário, processos que se encontram confinados em compartimentos, e cuja conexão se faz por intermédio de ligações. Na Figura 8 podemos observar a interface do Aquasim nos quais aparecem os elementos citados, sendo que as variáveis, processos, compartimentos e ligações já correspondem ao ADM1.

Figura 8 - Aquasim 2.0 programado com a versão original do ADM1.



Fonte: O autor (2015).

O programa diferencia três tipos de variáveis: As variáveis de sistema, que representam os estados dinâmicos a serem calculados, propriedades do sistema e coordenadas temporais ou espaciais do sistema; as variáveis de dados, permitem disponibilizar ao programa listas de valores experimentais, para que se possam obter parâmetros estimados por funções contínuas de interpolação; e as variáveis de fórmula permitem construir relações funcionais entre variáveis, através de expressões lógicas e algébricas.

A separação de escalas temporais entre os processos distintos é feita mediante a consideração de dois tipos de processos: os dinâmicos e os de equilíbrio. Os primeiros são formulados através de equações diferenciais, enquanto os segundos descrevem processos muito rápidos cuja fase transiente não é relevante, sendo por isso representados por equações algébricas.

Adicionalmente, o Aquasim possui algoritmos de cálculo para a análise de sensibilidade e para a estimativa de parâmetros. Estas ferramentas ao estarem integradas no próprio software oferecem vantagens adicionais para a realização de testes no modelo, sendo desnecessário a integração com outras aplicações e permitindo manusear o modelo de forma intuitiva.

3.2.2 Implantação do ADM1 ao Estudo de Caso: Modificações, Estimativa de Parâmetros e Ajuste de Dados Experimentais

Os resultados obtidos nos ensaios de PPB foram utilizados para calibrar alguns parâmetros do caso padrão existente no modelo ADM1 original com o objetivo de ajustar as simulações aos resultados experimentais e após essa estimação de parâmetros, o modelo devidamente calibrado foi utilizado como ferramenta para as simulações e estudos de viabilidade.

Esquemáticamente o processo de simulação do ADM1 pode ser apresentado conforme a Figura 9.

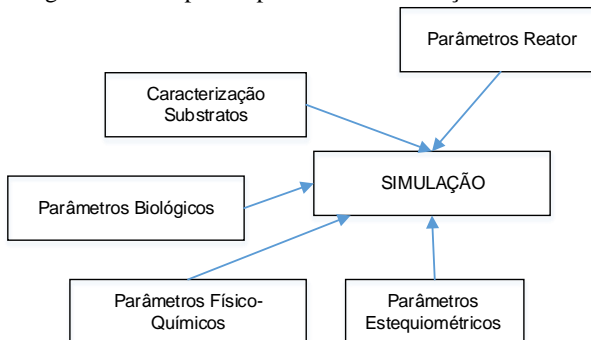
Nos itens a seguir será detalhada a metodologia aplicada para cada etapa do processo de simulação.

3.2.2.1 Parâmetros do Reator

Nesta etapa transformamos o modelo original do ADM1 que considera um reator operando em regime contínuo para simulações em batelada, tal qual ocorre nos ensaios de PPB. Para isso as variáveis correspondentes às vazões de entrada e saída foram eliminadas e o

conteúdo do reator foi introduzido apenas na forma de estados iniciais nas simulações.

Figura 9 - Diagrama das etapas do processo de simulação.



Fonte: O autor (2015).

3.2.2.2 Caracterização dos Substratos - RFV, LE e Inóculo

O modelo ADM1 caracteriza os substratos (e inóculo) em 26 variáveis de estado possíveis, sendo que cada variável deve estar expressa em unidades de DQO.

Os resíduos estudados, RFV e LE foram caracterizados para as simulações apenas em função de carboidratos, lipídeos, proteínas e inertes, sendo que a composição de cada resíduo nestes elementos foi obtida em bibliografia. Após isso os valores obtidos foram ajustados proporcionalmente ao teor de SV real das amostras efetivamente utilizadas.

Já a caracterização do inóculo para a implantação do modelo foi realizada conforme as seguintes etapas:

- Utilizando os dados dos ensaios de PPB dos Eudiômetros que contêm apenas inóculo estipulou-se a fração de inertes e a fração biodegradável do inóculo;
- Após isso lançou-se novamente o uso de dados bibliográficos de composição para estimar a DQO do inóculo;
- Posteriormente aplicou-se a metodologia proposta por Souza et al. (2013). O autor citado distribui a fração biodegradável do inóculo entre os sete grupos de biomassa responsáveis pelo processo de DA e que são consideradas pelo ADM1, sendo esta a biomassa inicial presente nas simulações. Após isso o fracionamento da DQO

biodegradável correspondente a cada grupo de bactérias é feita de forma proporcional ao parâmetro "taxa de crescimento máxima" em seu valor padrão do caso base do ADM1.

3.2.2.3 Parâmetros Biológicos

Velocidades de Hidrólise:

Considerando a metodologia de simulação de processos de coDA proposta por Zaher et al. (2009) cada cosubstrato possui distintas constantes de: desintegração de matéria orgânica complexa, hidrólise de proteínas, hidrólise de lipídeos e hidrólise de carboidratos distintas.

Portanto os ensaios de PPB correspondentes a cada resíduo puro foram utilizados para a estimação das constantes de hidrólise de cada resíduo mediante a ferramenta de estimação de parâmetros do Aquasim, na qual a ferramenta determina os valores de constantes de hidrólise que mais se ajustam aos dados experimentais. Os valores do caso base do ADM1 foram utilizados como valores iniciais das interações.

Após isso, as simulações de misturas desses cosubstratos as constantes de hidrólises do ADM1 obtidas foram substituídas por fórmulas de proporcionalidade considerando a proporção de mistura de cada resíduo, e as constantes de hidrólise de cada cosubstrato isoladamente obtidas nesta etapa para a construção do simulador de coDA.

Velocidades de Decaimento Celular de Primeira Ordem:

A atividade do inóculo foi ajustada mediante a ferramenta de estimação de parâmetros do Aquasim para o parâmetro velocidade de decaimento celular de primeira ordem dos sete grupos de bactérias, o ajuste deve ser realizado para a reprodução/calibração de cada rodada de ensaios, pois o inóculo não mantém suas características constantes ao longo do tempo.

3.2.2.4 Demais parâmetros

Para demais parâmetros: físico-químicos, estequiométricos, equilíbrio e transferência entre fases utilizaram-se os valores do caso base do ADM1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

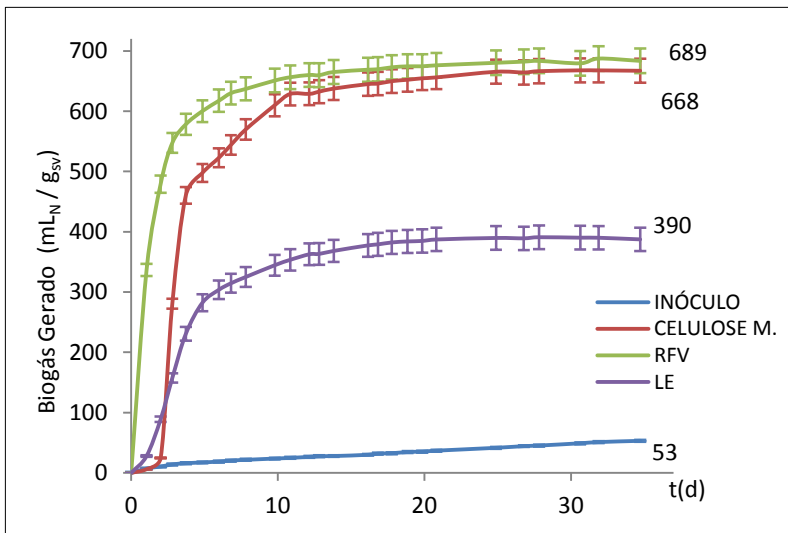
4.1 ENSAIOS DE POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

4.1.1 Monodigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto

Na Figura 10 podemos observar as curvas de produção de biogás correspondentes à todos os substratos avaliados: leituras de biogás formado pelo inóculo, pela celulose microcristalina e para os resíduos estudados, monodigestão anaeróbia de RFV e LE. O volume de biogás formado está expresso em unidades de mililitros normalizados por grama de sólidos voláteis alimentado.

Cada substrato foi avaliado em triplicata, portanto, no gráfico, a linha contínua representa a média das leituras obtidas em cada repetição e as barras verticais são o erro em termos de desvio padrão médio.

Figura 10 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Monodigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto.



O erro experimental, representado em termos de desvio padrão relativo médio foi de: 3 % para os ensaios com inóculo, celulose microcristalina e RFV, enquanto que o ensaio com LE apresentou um desvio padrão relativo médio de 5%.

O dado mais interessante deste ensaio é o potencial de geração de biogás obtido pelo ensaio de monodigestão de RFV coletados no CEASA. Este substrato apresentou um potencial para a geração de 689 mL_N/g_{SV} de biogás. O valor médio obtido é superior inclusive ao gerado pela celulose microcristalina, substrato é utilizado como referência justamente pela sua alta biodegradabilidade. Os erros relativos médios das curvas de celulose microcristalina e RFV se sobrepõe, podendo-se considerar que ambos substratos possuem níveis similares de biodegradabilidade e potencial de geração de biogás. O potencial de geração de biogás obtido para RFV é próximo ao limite superior apresentados em estudos com resíduos similares, compilados na Tabela 2 deste trabalho, e superior à valores disponíveis em outras fontes, como por exemplo o trabalho realizado por Lorenz et al. (2013), que afirma que o potencial de geração de biogás pode oscilar de 300 a 650 mL_N/g_{SV} para estes tipos de resíduos. O ensaio evidencia a viabilidade técnica do uso de processos de Digestão Anaeróbia como alternativa para o tratamento dos resíduos sólidos gerados nas Centrais de Abastecimento - CEASA.

O LE produziu 390 mL_N/g_{SV}, o valor obtido está coerente com dados os resultados obtidos em bibliografia, como os trabalhos citados na Tabela 2 e o trabalho realizado por Lorenz et al. (2013), que afirma que o potencial de geração de biogás pode oscilar de 300 a 600 mL_N/g_{SV} para estes tipos de resíduo.

O substrato de referência, a celulose microcristalina, gerou neste ensaio 668 mL_N/g_{SV} alcançando aproximadamente 90 % de sua degradação total, conforme a norma VDI 4630 o ensaio é válido.

Adicionalmente cabe comentar que o inóculo gerou apenas 53 mL_N/g_{SV} de biogás oriundos da matéria orgânica remanescente do próprio inóculo. Isso corresponde a aproximadamente 7% a 13,5 % do total de biogás gerados por cada resíduo. Isto evidencia que a metodologia aplicada cumpriu satisfatoriamente o objetivo de reduzir ao máximo a geração de biogás remanescente do próprio inóculo aumentando a precisão dos resultados obtidos com os resíduos de interesse.

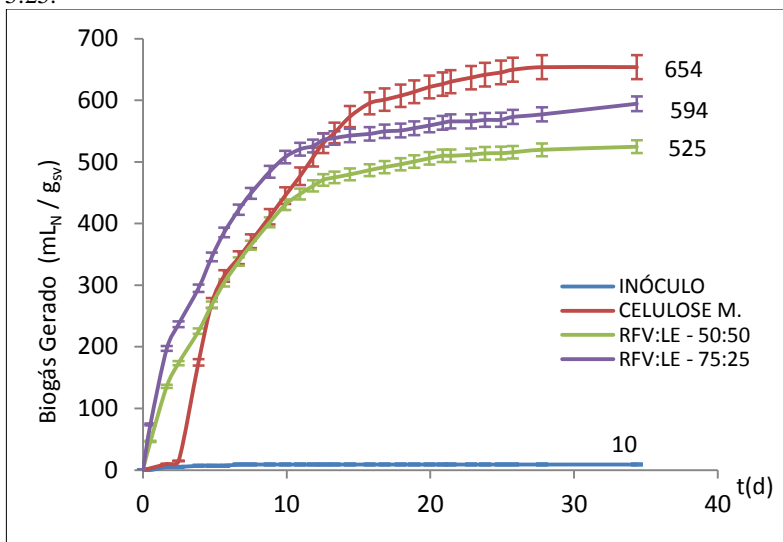
4.1.1 Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto

Neste item apresentamos os resultados obtidos nos ensaios de Codigestão Anaeróbia (coDA) que foram realizados nas misturas especificadas na Tabela 4.

Na Figura 11 apresentamos as curvas de geração de biogás para a coDA nas proporções 50:50 e 75:25, em % de SV (p/p) de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto respectivamente.

Cada substrato foi avaliado em triplicata, portanto, no gráfico, a linha contínua representa a média das leituras obtidas em cada repetição e as barras verticais são o erro em termos de desvio padrão médio.

Figura 11 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto nas proporções 50:50 e 75:25.



Nesta etapa, o erro experimental, representado em termos de desvio padrão relativo médio foi de: 3 % para os ensaios com inóculo e celulose microcristalina. Já os ensaio RFV:LE na mistura 50:50 e 75:25 apresentaram um erro médio de 2%.

Podemos observar, que nesta segunda etapa, os perfis das curvas de geração de biogás são distintas da etapa anterior. O inóculo gerou apenas 10 mL_N/g_{SV} frente aos 53 mL_N/g_{SV} gerados na etapa anterior (Figura 10). Outra característica é que a fase de crescimento acelerado na geração de biogás foi, em geral, mais lenta que na etapa anterior. Por exemplo, se fizermos a comparação entre as curvas de Celulose Microcristalina entre as duas etapas, observamos que na primeira etapa (Figura 10), a curva atingiu a marca de 600 mL_N/g_{SV} entre os tempos 5 e 10 dias do ensaio, enquanto que na segunda etapa essa mesma marca foi atingida aproximadamente no tempo 15 dias.

As diferenças apresentadas no parágrafo anterior, se devem, provavelmente, a uma alteração da atividade do inóculo, já que houve uma mudança gradativa de suas propriedades no período transcorrido entre as duas séries de ensaios. No primeiro ensaio o inóculo havia sido coletado diretamente de um biodigestor da EMBRAPA Suínos e Aves, em Concórdia, Santa Catarina, enquanto que nas rodadas posteriores o inóculo foi mantido em Laboratório mediante o procedimento descrito no item 3.1.2.1 deste trabalho.

Nesta etapa a celulose microcristalina, gerou, ao final do ensaio, 654 mL_N/g_{SV}, isso corresponde a aproximadamente 88% de degradação, conforme a VDI 4630, portanto, o ensaio pode ser considerado válido.

Para viabilizar a comparação de biogás gerado na Codigestão Anaeróbia com o equivalente gerado na Monodigestão Anaeróbia faz-se necessário aplicar uma correção nos dados, pois às limitações experimentais permitem avaliar apenas dois ensaios por etapa impedindo a comparação direta entre resultados de ensaios realizados em etapas diferentes. Esta correção de dados é realizada mediante às curvas da Celulose Microcristalina, único substrato de Potencial de Geração de Biogás previamente conhecido e que foi utilizado em todos os experimentos. Essa correção é realizada mediante interpolação linear e pode ser expresso conforme a Fórmula 15:

$$Be_{monoDA} = \frac{Bcel_A}{Bcel_B} \times (F_{RFV} \cdot B_{RFV_monoDA} + F_{LE} \cdot B_{LE_monoDA}) \quad (15)$$

Onde:

Be_{monoDA} : Potencial de produção de biogás equivalente à Monodigestão Anaeróbia (mL_N/g_{SV}); $Bcel_A$: Potencial de produção de biogás de Celulose Microcristalina no ensaio de Monodigestão Anaeróbia (668 mL_N/g_{SV}); $Bcel_B$: Potencial de produção de biogás de Celulose Microcristalina no ensaio de coDA; F_{RFV} : Fração, em base mássica de SV, de RFV no ensaio de coDA; F_{LE} : Fração, em base mássica de SV, de LE no ensaio de coDA; B_{RFV_monoDA} : Potencial de produção de biogás do ensaio de monodigestão anaeróbia para RFV (689 mL_N/g_{SV}); B_{LE_monoDA} : Potencial de produção de biogás do ensaio de monodigestão anaeróbia para LE (390 mL_N/g_{SV}).

Aplicando a fórmula 15, chegamos a um valor equivalente para a Monodigestão Anaeróbia de cada resíduo na proporção 50:50 de 528 mL_N/g_{SV}. O ensaio de Codigestão Anaeróbia nesta proporção resultou numa geração de biogás de 525 mL_N/g_{SV}. A geração de biogás,

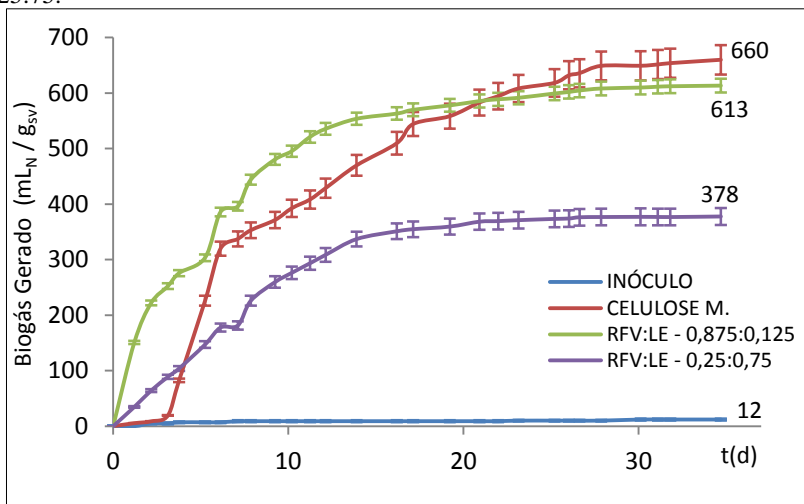
praticamente idêntica nos dois casos houve indica a inexistência de sinergismos, tanto positivos como negativos, na proporção avaliada.

De forma análoga, aplicando a fórmula 15 para a proporção 75:25, chegamos a um valor corrigido para o a monodigestão anaeróbia de cada resíduo de $601 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$. O ensaio de Codigestão Anaeróbia nesta proporção resultou numa geração de biogás de $594 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$. A diferença entre os dois valores é na ordem de 1%, valor inferior ao erro experimental, portanto, podemos concluir uma geração de biogás igual nos dois casos e novamente não houve crescimento absoluto neste caso.

Com base nos resultados encontrados podemos concluir que os ensaios de Codigestão Anaeróbia nas proporções de misturas avaliadas nesta etapa não apresentaram geração de biogás maior que o equivalente à Monodigestão Anaeróbia. Portanto, o crescimento na geração de biogás observado nas misturas de RFV e LE deve-se majoritariamente ao aumento da fração biodegradável proporcionada pelos RFV.

Agora, na Figura 12 apresentamos as curvas de Potencial de Produção de Biogás da terceira etapa, que corresponde à Codigestão Anaeróbia nas proporções 87,5:12,5 e 25:75, em porcentagem mássica de SV de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto respectivamente.

Figura 12 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto nas proporções 87,5:12,5 e 25:75.



Nesta etapa, o erro experimental, representado em termos de desvio padrão relativo médio foi de: 3 % para o ensaios com inóculo, 4% para o ensaio de celulose microcristalina e RFV:LE na mistura 25:75 e de 2% para ensaio de RFV:LE na mistura 87,5:12,5.

Podemos observar que, nesta terceira etapa houve uma continuação do comportamento observado entre as etapas um e dois. A fase de crescimento acelerado na geração de biogás foi, novamente mais lenta que na etapa anterior. Por exemplo, ao comparar as curvas de Celulose Microcristalina entre as três etapas, observamos que na primeira etapa (Figura 10), a curva atingiu a marca de $600 \text{ mL}_N/\text{g}_{SV}$ entre os tempos 5 e 10 dias do ensaio, enquanto que na segunda etapa (Figura 11) essa mesma marca foi atingida aproximadamente no tempo 15 dias, e nesta etapa essa marca foi atingida após o tempo 20 dias. Esse comportamento entre as etapas dois e três, se deve, provavelmente ao fato de o inóculo, coletado de um biodigestor e mantido em laboratório desde a realização dos ensaios da etapa 1 ainda não ter atingido um novo estado estacionário durante a realização dos ensaios das etapas dois e três.

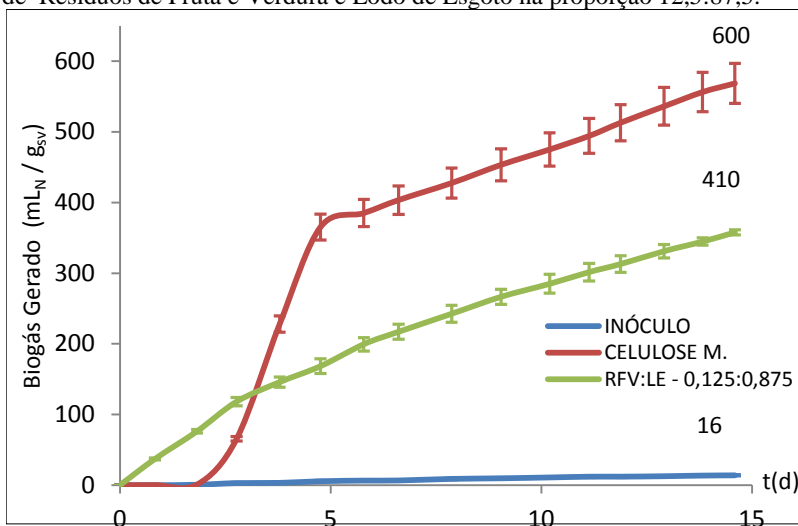
A celulose microcristalina gerou, ao final do ensaio, $660 \text{ mL}_N/\text{g}_{SV}$, isso corresponde a aproximadamente 89% de degradação, conforme a VDI 4630, portanto, o ensaio pode ser considerado válido.

Nesta rodada, o ensaio de Codigestão Anaeróbia na mistura RFV:LE - 25:75 mostrou na geração de biogás inferior à Monodigestão Anaeróbia de Lodo de Esgoto apenas, o que pode ser indicativo de uma proporção nutricional que leva a inibições em vez de sinergismos positivos. Já o ensaio de Codigestão Anaeróbia na mistura RFV:LE - 87,5:12,5 mostrou uma geração de $613 \text{ mL}_N/\text{g}_{SV}$ sendo que o equivalente à monodigestão anaeróbia desses substratos nessa proporção, conforme a fórmula 15 é de $644 \text{ mL}_N/\text{g}_{SV}$, resultado que novamente pode indica a não existência de sinergismos positivos.

Agora, na Figura 13 apresentamos as curvas de PPB da quarta rodada, que corresponde a coDA nas proporções 12,5:87,5 em porcentagem de SV de RFV e LE respectivamente.

Nesta quarta etapa, o erro experimental, representado em termos de desvio padrão relativo médio foi de: 5 % para o ensaios com inóculo, 4% para o ensaio de celulose microcristalina e para o ensaio de Codigestão Anaeróbia.

Figura 13 - Curvas de Potencial de Produção de Biogás -Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto na proporção 12,5:87,5.



Também observamos nesta etapa a ocorrência de um comportamento anômalo do inóculo. Enquanto nas três rodadas anteriores a atividade endógena do inóculo apresentou um comportamento linear durante todo o experimento (Figuras 10, 11 e 12), aqui este comportamento foi linear apenas durante os primeiros 14 dias de ensaio. Portanto, apenas o período de tempo 0 até tempo 14 dias foi considerado já que o volume de biogás adicional gerado pelo inóculo devido a este comportamento anômalo pode introduzir imprecisões nos valores dos resultados finais observados para os substratos de interesse.

Até o tempo 14 dias o substrato de referência, celulose microcristalina degradou até a formação de 600 mL_N/g_{SV} que corresponde a mais de 80 % de biodegradação, o que valida o ensaio conforme a norma VDI 4630 inclusive para o período reduzido aqui considerado.

Nesta rodada, após aplicar a correção da fórmula 15 para a proporção 12,5:87,5, chegamos a um valor corrigido para o a Monodigestão Anaeróbia de cada resíduo de 383 mL_N/g_{SV}. O ensaio de Codigestão Anaeróbia nesta proporção resultou numa geração de biogás de 410 mL_N/g_{SV}. Portanto a Codigestão Anaeróbia nesta proporção apresentou um crescimento de 7 % em relação a Monodigestão Anaeróbia dos substratos na respectiva proporção. Para esta proporção

houve percepção de um crescimento absoluto além do obtido apenas pelo aumento da fração orgânica. O crescimento observado também é superior à margem de erro experimental, que neste caso foi de 4% em termos de desvio padrão relativo médio.

Este resultado pode ser explicado tomando como exemplo o estudo realizado por Cabbai et al. (2013), que obtiveram sinergias na Codigestão Anaeróbia de Lodo de Esgoto com vários Resíduos Orgânicos de distintas fontes, incluindo Resíduos de Frutas e Verduras, conforme estes autores as sinergias encontradas são possíveis devido à obtenções de uma relação C/N mais favorável e, no caso de Lodo de Esgoto primário, a uma elevação do teor de lipídeos em relação aos Resíduos de Frutas e Verduras.

O trabalho realizado por Cabbai et al. (2013) encontrou de forma análoga um acréscimo de 6,9% na geração de biogás em relação ao proporcional da monodigestão anaeróbia para a relação mássica de mistura em Sólidos Voláteis de 18,7:81,3 de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto respectivamente.

4.2 MODELAGEM MATEMÁTICA: CALIBRAÇÃO DO MODELO ADM1

4.2.1 Caracterização dos Substratos: Resíduos de Frutas e Verduras, Lodo de Esgoto e Inóculo

A caracterização dos Resíduos de Frutas e Verdura, Lodo de Esgoto e Inóculo para fins de simulação podem ser observados nas Tabelas 5 e 6 e 7. Cabe mencionar que, na Tabela 5, a celulose e hemicelulose foram agrupados como carboidratos no modelo.

Após este procedimento é possível determinar o fracionamento da DQO total em seus constituintes para cada substrato na forma requerida pelo ADM1. O resultado do fracionamento da DQO pode ser apreciado Tabelas 7, 8 e 9.

Para efeitos de configuração do modelo matemático de forma a simular os dados experimentais, a fração de DQO inerte de cada um dos substratos apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10 foram determinados em base aos resultados experimentais do ensaio potencial de geração de biogás da monodigestão anaeróbia, no qual considera-se como substrato 100% biodegradável (e isento de DQO inerte) o valor de $745 \text{ mL}_n/\text{g}_{\text{sv}}$, valor médio entre a faixa de 740 a $750 \text{ mL}_n/\text{g}_{\text{sv}}$ da celulose microcristalina, conforme a VDI 4630. A partir do valor de DQO inerte a DQO biodegradável remanescente foi fracionada nas proporções

descritas em bibliografia. Se não recorrermos a este artifício, e utilizarmos unicamente dados bibliográficos os valores obtidos para a geração de biogás nas simulações será distinto aos obtidos nos ensaios laboratoriais, e portanto distinto aos resíduos reais que se estão estudando.

Tabela 5 - Caracterização de Resíduos de Frutas e Verduras para Simulação.

Grandeza	Valor	Fonte / Comentários
ST (g/kg)	124,96	Valores obtidos nos ensaios de caracterização
SF (g/kg)	9,82	
SV (g/kg)	115,14	
SV/ST	0,92	
DQO _t / SV (g/kg / g/kg)	1,20	(BOUALLAGUI et al., 2004)
Proteínas (% SV)	17,9	(ZAMAN, 2010)
Lipídeos (%SV)	12,6	
Carboidratos (%SV)	43,8	
Celulose (%SV)	8,9	
Hemicelulose (%SV)	8,4	

Tabela 6 - Caracterização de Lodo de Esgoto para Simulação.

Grandeza	Valor	Fonte / Comentários
ST (g/kg)	138,30	Valores obtidos nos ensaios de caracterização
SF (g/kg)	66,21	
SV (g/kg)	72,09	
SV/ST (g/kg / g/kg)	0,52	
DQO _t / SV	1,20	(MOODY et al., 2011)
Proteínas (% DQOt)	30	Caso base do ADM1 (BATSTONE et al., 2002)
Lipídeos (%DQOt)	30	
Carboidratos (%DQOt)	30	

Tabela 7 - Caracterização do Inóculo para Simulação.

Grandeza	Valor	Fonte / Comentários
ST (g/kg)	43,80	Valores obtidos nos ensaios de caracterização
SF (g/kg)	18,51	
SV (g/kg)	25,29	
SV/ST	0,58	
DQO _i / SV	1,80	(MOODY et al., 2011)

Tabela 8 - Fracionamento DQO total para Resíduos de Frutas e Verduras.

Grandeza	Valor (% DQO)	Símbolo no ADM1
Proteínas	18,1	X pr
Lipídeos	12,7	X li
Carboidratos	61,7	X ch
Inertes	7,5	X I

Tabela 9 - Fracionamento DQO total para Lodo de Esgoto.

Grandeza	Valor (% DQO)	Símbolo no ADM1
Proteínas	17,5	X pr
Lipídeos	17,5	X li
Carboidratos	17,5	X ch
Inertes	47,5	X I

Tabela 10 - Fracionamento DQO total para o Inóculo.

Grandeza	Valor (% DQO)	Símbolo no ADM1
Inertes	92,9	X I
Bactérias consumidoras de monossacarídeos	1,3	X su
Bactérias consumidoras de aminoácidos	2,2	X aa
Bactérias consumidoras de ácidos graxos	0,3	X fa
Bactérias consumidoras de valerato e butirato	0,9	X c4
Bactérias consumidoras de propionato	0,6	X pro
Bactérias consumidoras de acetato	0,4	X ac
Bactérias consumidoras de hidrogênio	1,5	X h2

4.2.2 Parâmetros Biológicos: Velocidades de Hidrólise e Velocidades de Decaimento Celular

Este item apresenta os resultados obtidos mediante os procedimentos de estimação de parâmetros para ajuste das simulações aos dados experimentais dos ensaios de PPB.

Velocidades de Hidrólise:

Após a estimação das constantes de hidrólise, obtidos mediante a estimação destes parâmetros ajustando-os aos dados experimentais obtidos nos ensaios de monodigestão anaeróbia de cada resíduo obteve-se as constantes de hidrólise para cada resíduo, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 - Constantes de Hidrólise de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto.

Símbolo	Hidrólise de:	RFV (d⁻¹)	LE (d⁻¹)
Khyd_ch	Carboidratos	1,91	0,54
Khyd_li	Lipídios	38,70	30,24
Khyd_pr	Proteínas	99	0,51

Apesar das valores obtidos serem semelhantes à valores obtidos que estudos similares, cabe reiterar o estudo realizado por Vavilin et. al.(2008), que encontraram que, para Lodo de Esgoto como substrato, as velocidades de hidrólise oscilavam entre 0,17 a 0,60 d⁻¹ que dependendo de condições externas aos processos biológicos como: Condições experimentais, características do inóculo, relação inóculo/substrato ou efeitos agrupados da desintegração e hidrólise.

Velocidade de decaimento celular:

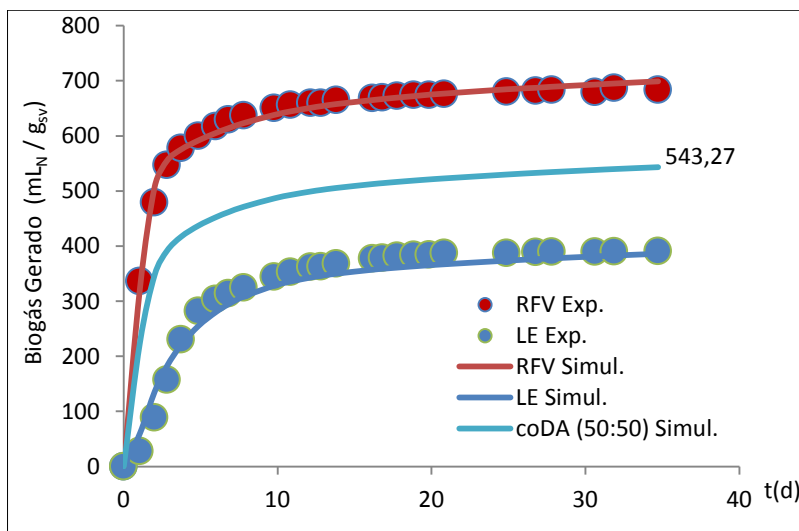
As velocidades de decaimento celular, reajustadas para cada etapa experimental, devido à variabilidade das características do inóculo ao longo do período dos ensaios, estão apresentados na Tabela 12.

Após o ajuste dos parâmetros, o simulador já calibrado com os valores das Tabelas 8 a 12 pode reproduzir de forma aceitável tanto os resultados obtidos na monodigestão de Resíduos de Frutas e Verduras como os resultados obtidos na monodigestão de Lodo de Esgoto, sendo que a única variável que se altera no simulador é a fração de Sólidos Voláteis de Resíduos de Fruta e Verdura que oscila de 0 a 1. Estes resultados podem ser apreciados na Figura 14.

Tabela 12 - Velocidades de Decaimento Celular de RFV e LE.

Biomassa consumidora de:	kdec (d^{-1}) Etapa 1
Açúcares	0,03
Aminoácidos	0
Ácidos Graxos	0
Valerato e Butirato	0
Propionato	0,26
Acetato	0,026
Hidrogênio	0

Figura 14 - Modelo ADM1 ajustado - Reprodução dos dados experimentais de monodigestão anaeróbia de Lodo de Esgoto e Resíduos de Frutas e Verduras. Simulação de potencial de biogás para codigestão anaeróbia na mistura 50:50.



Como, de forma geral, os ensaios de Potencial de Produção de Biogás mostraram que o aumento na geração de biogás é decorrente principalmente em decorrência do aumento de fração orgânica biodegradável proporcionada pelos Resíduos de Frutas e Verduras, podemos concluir que é possível utilizar o modelo calibrado mediante ajuste dos dados de ensaios apenas de monodigestão anaeróbia para simular processos de Codigestão Anaeróbia.

Para exemplificar, apresenta-se também na Figura 14, a simulação da degradação de Codigestão Anaeróbia de Resíduos de Fruta

e Verdura e Lodo de Esgoto na proporção 50:50 em SV nas mesmas, porém nas condições do ensaio da etapa 1, etapa utilizada para a calibração do modelo. Podemos observar que a simulação resulta num Potencial de Produção de Biogás nesta proporção de $543 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$, que, corrigidos para os mesmos níveis de biodegradabilidade, mediante a fórmula 15, corresponde a $531 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ em comparação aos $525 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ obtidos experimentalmente, o erro entre os dois valores é de aproximadamente 1% apenas. Pode-se concluir que o simulador pode estimar satisfatoriamente o potencial de produção de biogás para os ensaios de codigestão anaeróbia.

Se todos os ensaios de potencial de produção de biogás realizados neste trabalho fossem realizados simultaneamente, teríamos uma série de curvas de produção de biogás nas quais o inóculo utilizado seria um inóculo com características idênticas. Neste caso, o simulador ajustado, com o procedimento aqui proposto deveria ser capaz de reproduzir as curvas de Codigestão Anaeróbia em todas as frações de misturas avaliadas. O mesmo poderia ser esperado em casos de ensaios realizados em períodos distintos nos quais o inóculo apresenta estabilidade em suas características, podendo ser considerado idêntico em todos os ensaios.

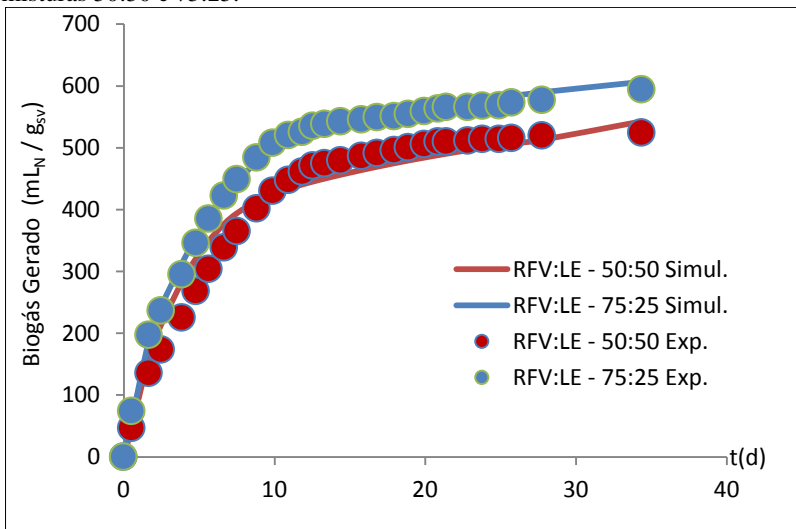
Entretanto, conforme observado nas figuras 10 a 13 o inóculo foi sofrendo uma alteração em suas características ao longo dos experimentos realizados em períodos distintos, esse fato origina a necessidade de que, para simular satisfatoriamente os perfis das curvas de geração de biogás, de experimentos realizados em períodos distintos alguns parâmetros do modelo tenham que sofrer uma nova etapa de determinação e ajuste.

Essa particularidade é exemplificada na Figura 15 na qual simulamos os ensaios da etapa dois (Figura 12) com uma nova determinação e ajuste dos parâmetros de velocidade de decaimento celular. Os demais parâmetros, velocidades de hidrólise e composições são os mesmos que foram determinados na primeira etapa.

A simulação de efeitos sinérgicos da codigestão anaeróbia também é possível, como exemplo podemos citar o trabalho realizado pelos autores Zaher et al. (2009) que objetiva estimar a proporção de mistura ótima para uma combinação de resíduos. Entretanto, no caso específico deste trabalho, no qual o crescimento na geração de biogás na codigestão anaeróbia ocorre devido ao aumento da fração orgânica biodegradável dos Resíduos de Frutas e Verduras o modelo aqui obtido a partir de uma metodologia simplificada é capaz de simular satisfatoriamente os perfis de geração de biogás e o simulador obtido pode constituir uma ferramenta de interesse para estudos futuros na

codigestão anaeróbia destes resíduos, como por exemplo: Estudos de viabilidade econômica, estudos em regime contínuo, estudos de oscilações em regime dinâmico, entre outros.

Figura 15 - Modelo ADM1 ajustado - Reprodução dos dados experimentais de codigestão anaeróbia de Lodo de Esgoto e Resíduos de Frutas e Verduras nas misturas 50:50 e 75:25.



4.2.3 Exemplo de Aplicação do Simulador: Simulação em Regime Contínuo de um Biodigestor Industrial

Neste item, aplicamos o simulador já calibrado como ferramenta para dimensionamento de um reator à escala operando em regime contínuo.

Um dos aspectos mais vantajosos do uso de processos de Codigestão Anaeróbia é a possibilidade de ocorrência de economias de processo devido ao compartilhamento de instalações. Outras vantagens incluem o gerenciamento facilitado de resíduos combinados, o uso de instalações comuns e o aproveitamento do fator economia de escala.

Considerando o exposto, neste item, aplicamos o simulador já ajustado para os resíduos estudados neste caso como ferramenta para simulação de um reator à escala real operando em regime contínuo que inicialmente funciona apenas com Lodo de Esgoto, mas no qual se tem

interesse em que passe a operar misturas de Resíduos de Fruta e Verdura juntamente com o Lodo de Esgoto.

Para esta simulação utilizamos as dimensões do reator do caso base do modelo ADM1, reator de 28 m³, no qual o Tempo de Residência Hidráulico é de 20 dias. Supomos que o TRH de 20 dias é suficiente para que os resíduos atinjam seu potencial metanogênico máximo, que corresponde aos resultados apresentados na Figura 10.

Primeiramente o reator opera somente com Lodo de Esgoto, e, após o alcance do regime estacionário a corrente alimento é gradativamente substituída pelas frações de misturas de Resíduos de Fruta e Verdura e Lodo de Esgoto. Os dados iniciais do reator simulado estão na Tabela 13. E o gráfico, Figura 16, mostra as vazões de biogás obtidas após o alcance do regime estacionário em cada fração simulada.

As frações de mistura de Codigestão Anaeróbia utilizadas para este exemplo é expresso em porcentagem de fração mássica de resíduo bruto.

Tabela 13 - Dados iniciais do Reator Contínuo Simulado

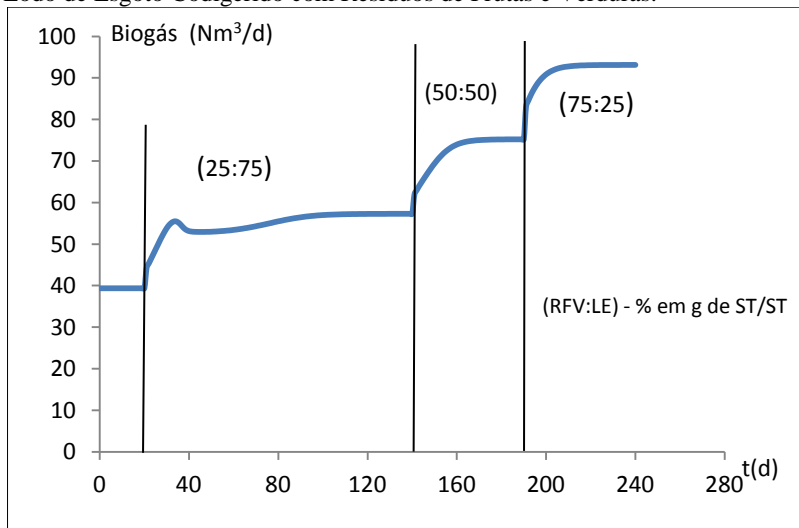
Volume	28 m ³
Vazão de LE bruto	1,4 m ³ /d
TRH	20 d
Densidade de RFV e LE	1.000 kg/m ³

Na Figura 16 podemos observar que o reator, após a primeira inserção de Resíduos de Fruta e Verdura, na proporção 25:75 no tempo 20 dias, atingiu o novo estado estacionário aproximadamente no tempo 120 dias, requerendo, portanto, um período de aproximadamente 100 dias para estabilização. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da biomassa do reator estar diferindo apenas Lodo de Esgoto inicialmente, sendo que, ao introduzir um resíduo de características distintas a biomassa no interior do reator deve se readaptar para o novo substrato. O novo estado estacionário foi atingido aproximadamente no tempo 120 dias e a fração 50:50 foi inserida apenas no tempo 140 dias.

Quando passamos da fração 25:75 para a fração 50:50, observamos que o novo estado estacionário foi atingido no tempo 180 dias, requerendo nesta etapa, apenas 40 dias para atingir o novo estado estacionário. Esse período menor que na etapa anterior, se explica pelo fato da biomassa já estar digerindo Resíduos de Fruta e Verdura anteriormente, estando a biomassa portanto mais adaptada para este resíduo.

A fração 75:25 foi inserida no tempo 190 dias e o novo estado estacionário foi atingido no tempo 230 dias, requerendo, novamente 40 dias para obtenção de um novo estado estacionário.

Figura 16 - Simulação de Biodigestor Contínuo operando inicialmente com Lodo de Esgoto Codigerido com Resíduos de Frutas e Verduras.



Podemos observar como a inserção de Resíduos de Fruta e Verdura misturados com Lodo de Esgoto, numa proporção, em porcentagem mássica de Sólidos Totais de 25% gera um aumento na vazão de biogás de aproximadamente 40 Nm³/d para aproximadamente 57 Nm³/d, ou seja, a codigestão anaeróbia destes resíduos provocou um aumento na vazão de produção de biogás de aproximadamente 42,5 % devido à maior concentração de sólidos voláteis dos Resíduos de Fruta e Verdura e da maior biodegradabilidade da matéria orgânica dos Resíduos de Frutas e Verduras em comparação ao Lodo de Esgoto.

Podemos observar que o reator passou de uma geração de aproximadamente 40 Nm³/d de biogás para aproximadamente 94 Nm³/d de Biogás na proporção 75:25 em decorrência do aumento da carga orgânica, que passou de 3,60 kg_{SV}/m³.d para aproximadamente 5,22 kg_{SV}/m³.d combinado com as maiores taxas de biodegradabilidade que apresentam os Resíduos de Fruta e Verdura em relação ao Lodo de Esgoto.

O simulador obtido neste trabalho pode ser validado e após isso pode ser utilizado para uma série aplicações além de dimensionamento e estudos de viabilidade como: Estudos de efeitos inibitórios e toxinas, uso simulador para controle e operação, estudos em regime dinâmico, oscilações, entre outros. Ampliações e modificações do modelo, inclusão de formação de compostos específicos e/ou inclusão de efeitos inibitórios específicos, não considerados na versão original do modelo ADM1 também podem ser realizados a partir deste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o potencial para a geração de biogás de resíduos sólidos de frutas e verduras, em especial os gerados em Centrais de Abastecimento e feiras livres bem como avaliou a alternativa de utilização de processo de codigestão anaeróbia destes resíduos com lodos primários mediante ensaios de potencial de produção de biogás combinados com modelagem matemática do processo.

Os ensaios mostraram que os resíduos de frutas e verduras avaliados possuem uma elevada concentração de matéria orgânica biodegradável resultando num elevado potencial para a geração de biogás. A monodigestão anaeróbia de Resíduos de Frutas e Verduras produziu $689 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ de biogás, um potencial inclusive superior ao substrato de referência utilizado nos ensaios, a celulose microcristalina.

Nos ensaios de Codigestão Anaeróbia pôde-se observar um aumento gradativo no Potencial de Produção de Biogás em relação à monodigestão anaeróbia de Lodo de Esgoto em decorrência do aumento da fração orgânica biodegradável proporcionada pelos Resíduos de Frutas e Verduras. Unicamente para a fração de mistura RFV:LE de 12,5:87,5 ($p_{\text{SV}}/p_{\text{SV}}$) houve um aumento aproximado de 7 % em relação ao proporcional da monodigestão de cada resíduo separadamente, evidenciando prováveis sinergismos nutricionais positivos. Adicionalmente o resultado obtido coincide com ensaios análogos observados na revisão bibliográfica.

Os resultados sugerem que a Codigestão Anaeróbia de Lodo de Esgoto com Resíduos de Frutas e Verduras constitui uma alternativa interessante de economias de processo devido ao compartilhamento de instalações e gerenciamento facilitado de resíduos combinados, como, por exemplo, aumentar a produção de biogás em instalações já existentes de monodigestão de Lodo de Esgoto apenas mediante a inserção de Resíduos de Fruta e Verdura como cosubstrato.

Foi possível ajustar e utilizar um modelo, baseado no ADM1, de codigestão anaeróbia dos resíduos estudados, a partir dos resultados dos ensaios de potencial de produção de biogás da monodigestão anaeróbia apenas combinados dados bibliográficos de caracterização dos efluentes. O modelo resultante pode estimar satisfatoriamente as variações de potencial de produção de biogás da codigestão anaeróbia destes resíduos.

REFERÊNCIAS

ABASTECIMENTO, C. N. D. **Informativo da Classificação Anual de Comercialização p/Valores/Quantidades**. Disponível em: <
http://www3.ceasa.gov.br/siscomweb/?page=reports.consulta_relatorio_classificacao_hortigranjeiro_ranking> Acesso em: oct. 2015

ABASTECIMENTO, C. N. D. **Resíduos Sólidos**. Disponível em: <
<http://www.ceasa.gov.br/index.php?pag=15>>. Acesso em: oct. 2015.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, DC.: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 1995

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755-781, 2008.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65-73, 2002.

BERNARD, O.; BASTIN, G. On the estimation of the pseudo-stoichiometric matrix for macroscopic mass balance modelling of biotechnological processes. **Mathematical Biosciences**, v. 193, n. 1, p. 51-77, 2005.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS, M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R.; BEN CHEIKH, R.; TOUHAMI, Y.; DELGENES, J. P.; HAMDI, M. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, n. 2, p. 193-197, 2004.

CABBAL, V.; BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. **Waste Management**, v. 33, n. 7, p. 1626-1632, 2013.

CHEMIKER, G. D. **DIN 38414-8 Determination of the amenability to anaerobic digestion**: secondary title, 1985.

COMINO, E.; RIGGIO, V. A.; ROSSO, M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 114, n. 0, p. 46-53, 2012.

DAI, X.; DUAN, N.; DONG, B.; DAI, L. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. **Waste Management**, v. 33, n. 2, p. 308-316, 2013.

- DERBAL, K.; BENCHEIKH-LEHOCINE, M.; CECCHI, F.; MENIAI, A. H.; PAVAN, P. Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p. 1539-1543, 2009.
- DI MARIA, F.; SORDI, A.; CIRULLI, G.; GIGLIOTTI, G.; MASSACCESI, L.; CUCINA, M. Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity. **Waste Management**, v. 34, n. 9, p. 1603-1608, 2014.
- FERREIRA, L.; DUARTE, E.; FIGUEIREDO, D. Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig slurry for biogas production – A pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm. **Bioresource Technology**, v. 116, n. 0, p. 285-289, 2012.
- GALÍ, A.; BENABDALLAH, T.; ASTALS, S.; MATA-ALVAREZ, J. Modified version of ADM1 model for agro-waste application. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2783-2790, 2009.
- GARCÍA-GEN, S.; LEMA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates. **Bioresource Technology**, v. 147, n. 0, p. 525-533, 2013.
- GARCÍA-GEN, S.; SOUSBIE, P.; RANGARAJ, G.; LEMA, J. M.; RODRÍGUEZ, J.; STEYER, J.-P.; TORRIJOS, M. Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. **Waste Management**, v. 35, n. 0, p. 96-104, 2015.
- GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2003. ix, 177 p. p. (Wastewater microbiology series)
- GÓMEZ, X.; CUETOS, M. J.; CARA, J.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. **Renewable Energy**, v. 31, n. 12, p. 2017-2024, 2006.
- INGENIEURE, V. D. **VDI 4630 - Fermentation of organic materials Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests.**: secondary title, 2006.
- J.MATA-ALVAREZ. **Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes**: IWA Publishing, 2003. 323 p.
- KRUPP, M.; SCHUBERT, J.; WIDMANN, R. Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. **Waste Management**, v. 25, n. 4, p. 393-399, 2005.

LAUWERS, J.; APPELS, L.; THOMPSON, I. P.; DEGRÈVE, J.; VAN IMPE, J. F.; DEWIL, R. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, n. 4, p. 383-402, 2013.

LEE, T.; LEE, Y. H. Modeling of Thermophilic Anaerobic Digestion of Municipal Sludge Waste using Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). **2013 International Conference on Environment**, v., n., p. 2, 2013.

LORENZ, H.; FISCHER, P.; SCHUMACHER, B.; ADLER, P. Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2434-2448, 2013.

MARTÍN-GONZÁLEZ, L.; CASTRO, R.; PEREIRA, M. A.; ALVES, M. M.; FONT, X.; VICENT, T. Thermophilic co-digestion of organic fraction of municipal solid wastes with FOG wastes from a sewage treatment plant: Reactor performance and microbial community monitoring. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4734-4741, 2011.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 3-16, 2000.

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GÜIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, n. 0, p. 412-427, 2014.

MOLINUEVO-SALCES, B.; GÓMEZ, X.; MORÁN, A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1332-1338, 2013.

MOODY, L. B.; BURNS, R. T.; BISHOP, G.; SELL, S. T.; SPAJIC, R. Using biochemical methane potential assays to aid in co-substrate selection for co-digestion. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 27, n. 3, p. 433-439, 2011.

PONSÁ, S.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates. **Biosystems Engineering**, v. 108, n. 4, p. 352-360, 2011.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Calibration of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for steady-state anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, n. 0, p. 91-99, 2015.

REGUEIRO, L.; VEIGA, P.; FIGUEROA, M.; ALONSO-GUTIERREZ, J.; STAMS, A. J. M.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Relationship between microbial activity and microbial community structure in six full-scale anaerobic digesters. **Microbiological Research**, v. 167, n. 10, p. 581-589, 2012.

REICHERT, P. **AQUASIM 2.0 User Manual - Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems**. Switzerland: Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), 1998. 219 p.
RIBES, J.; KEESMAN, K.; SPANJERS, H. Modelling anaerobic biomass growth kinetics with a substrate threshold concentration. **Water Research**, v. 38, n. 20, p. 4502-4510, 2004.

ROBRA, S.; SERPA DA CRUZ, R.; DE OLIVEIRA, A. M.; NETO, J. A. A.; SANTOS, J. V. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 9, p. 1330-1335, 2010.

SANDERS, W. T. M.; GEERINK, M.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 17-24, 2000.

SHI, X.-S.; YUAN, X.-Z.; WANG, Y.-P.; ZENG, S.-J.; QIU, Y.-L.; GUO, R.-B.; WANG, L.-S. Modeling of the methane production and pH value during the anaerobic co-digestion of dairy manure and spent mushroom substrate. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, n. 0, p. 258-263, 2014.

SOUZA, T. S. O.; CARVAJAL, A.; DONOSO-BRAVO, A.; PEÑA, M.; FDZ-POLANCO, F. ADMI calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters. **Water Research**, v. 47, n. 9, p. 3244-3254, 2013.

TANDUKAR, M.; PAVLOSTATHIS, S. G. Co-digestion of municipal sludge and external organic wastes for enhanced biogas production under realistic plant constraints. **Water Research**, v., n. 0, p., 2015.

TEJASEN, S.; TARUYANON, K. Modelling of Two-Stage Anaerobic Treating Wastewater from a Molasses-Based Ethanol Distillery with the IWA Anaerobic Digestion Model No.1. **Engineering Journal; Vol 14, No 1 (2010): Regular Issue**, v., n., p., 2010.

VAVILIN, V. A.; FERNANDEZ, B.; PALATSI, J.; FLOTATS, X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste Management**, v. 28, n. 6, p. 939-951, 2008.

WANG, S.; HOVLAND, J.; BAKKE, R. Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste. **Modeling, Identification and Control**, v. 35, n. 1, p. 11, 2014.

ZAHER, U.; LI, R.; JEPSSON, U.; STEYER, J.-P.; CHEN, S. GISCOD: General Integrated Solid Waste Co-Digestion model. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2717-2727, 2009.

ZAMAN, N. Q. **THE APPLICABILITY OF BATCH TESTS TO ASSESS BIOMETHANATION POTENTIAL OF ORGANIC WASTE AND ASSESS SCALE UP TO CONTINUOUS REACTOR SYSTEMS**. University of Canterbury, 2010. 320 p.