



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

JÚLIA CAROLINA BRAZ DE FREITAS BIJOS

MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES DO
METANO EM DIGESTÃO ANAERÓBIA



SALVADOR
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

JÚLIA CAROLINA BRAZ DE FREITAS BIJOS

**MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES DO METANO EM
DIGESTÃO ANAERÓBIA**

Salvador
2019

JÚLIA CAROLINA BRAZ DE FREITAS BIJOS

**MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES DO METANO EM
DIGESTÃO ANAERÓBIA**

Dissertação de Mestrado Acadêmico apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Prof. DSc. Karla Patrícia Santos Oliveira
Rodriguez Esquerre
Prof. DSc. Luciano Matos Queiroz
MSc. Robson Wilson Silva Pessoa

Salvador
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bijos, Júlia Carolina Braz de Freitas
Modelagem de equilíbrio de fases do metano em
digestão anaeróbia / Júlia Carolina Braz de Freitas
Bijos. -- Salvador, 2019.
97 f. : il

Orientadora: Karla Patricia Santos Oliveira
Rodríguez Esquerre.

Coorientador: Luciano Matos Queiroz.
Dissertação (Mestrado - PEI- Pós Graduação em
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da
Bahia, Escola Politécnica, 2019.

1. ADM1. 2. Lodo de esgoto. 3. Modelagem
termodinâmica. I. Esquerre, Karla Patricia Santos
Oliveira Rodríguez. II. Queiroz, Luciano Matos. III.
Título.

“MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE FASES DO METANO EM DIGESTÃO ANAERÓBIA”.

JÚLIA CAROLINA BRAZ DE FREITAS BIJOS

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof.^a. Dr.^a. Karla Patricia Santos Oliveira Rodríguez Esquerre 
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade UNICAMP, BRASIL, 2003

Prof. Dr. Ariuska Karla Barbosa Amorim 
Doutora em Engenharia Civil, pela Universidade de São Paulo, BRASIL, 2000

Prof.^a Dr.^a. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque 
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005

Salvador, BA - BRASIL
Janeiro/2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir ir em busca dos meus sonhos, me fortalecer e me guiar em seus caminhos.

Aos meus pais Rui e Jane, pelo apoio de sempre e por não medirem esforços para tornar as possibilidades reais na minha vida.

À minha irmã Glenda por sempre torcer por mim e estar ao meu lado.

Ao Joel pelo companheirismo, compreensão e principalmente pela paciência quando os dias não foram bons. Dividir esta jornada com você trouxe calma aos meus dias.

À Prof. Dr. Karla Esquerre, pela orientação e confiança depositada em mim ao longo deste período. Obrigada por me mostrar novos caminhos.

Ao prof. Dr. Luciano Queiroz, pela disponibilidade, atenção e pelos ensinamentos transmitidos neste tempo.

Ao MSc. Robson Pessoa, pela paciência, prontidão e dedicação que conferiu a mim para a realização desta pesquisa.

À Prof. Dr. Glória Meyberg e ao Prof. Dr. Carlos Mendes, pelas discussões pertinentes apontadas à esta pesquisa.

Aos colegas que dividiram comigo seus dias, obrigada pelas trocas de ideias diárias, por compartilharem sonhos e expectativas. Especialmente, obrigada Jenyfer e Fabi, por sempre estarem presentes em todos os momentos.

Aos meus amigos e familiares que torcem por mim e caminham ao meu lado.

“Há pessoas que desejam saber só por saber e isso é curiosidade; outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade; outras, para enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe; outras, para serem edificadas, e isso é prudência; outras, para edificarem os outros, e isso é caridade.”

Santo Agostinho

RESUMO

Para compreender de forma detalhada o processo anaeróbio e inclusive controlá-lo melhor, a modelagem matemática é uma ferramenta essencial sugerindo modelos como o *Anaerobic Digestion Model* (ADM1). Em geral, este e outros modelos anaeróbios utilizam somente a Lei de Henry como Lei de equilíbrio, que permite avaliar a condição de saturação dos gases no sistema, mas postula algumas considerações simplificadoras acerca de aspectos como a idealidade da solução. Neste contexto, autores relatam supersaturação de CH₄ em efluentes, com base no grau de saturação obtido pela Lei de Henry. A presente pesquisa objetivou verificar a validade desta Lei na predição da produção de gases e na condição de equilíbrio do sistema, possibilitando também avaliar se por um método que considera as não idealidades da solução, a estimativa de distribuição de fases do CH₄ varia, corroborando com os relatos de supersaturação deste gás. Para isto, foi realizada uma integração numérica das Equações Diferenciais Ordinárias que compõem o modelo ADM1, implementado em Matlab®, com o software termodinâmico Aspen Plus®. Foram realizadas cinco simulações no software termodinâmico, empregando o método Ideal e o método não ideal Elecctrl. Estas simulações foram realizadas alterando-se tanto o método quanto os componentes das entradas no simulador. Isto para verificar a influência destes critérios na predição final. Foi possível verificar pelos resultados que mesmo utilizando o método não ideal, não houve diferenças significativas na predição da produção de gases entre o ADM1 e o Aspen Plus independente dos componentes selecionados para a entrada da simulação, embora tenham havido pequenas diferenças na distribuição do CH₄ dissolvido. Mas ainda assim, não foi possível detectar supersaturação do Metano em valores relatados previamente. Os resultados demonstram que as predições do ADM1 equivalem ao esperado pelo equilíbrio termodinâmico. Desta forma, foi possível verificar que a simplificação da condição de idealidade pela Lei de Henry apenas, é válida para este caso.

Palavras-Chave: ADM1. Lodo de esgoto. Modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

To understand anaerobic process in a meticulous form including better control it, mathematical modelling is an essential tool by suggesting models as Anaerobic Digestion Model n.1 (ADM1). Generally, this and another anaerobic models use only Henry's Law as equilibrium law, which allows to evaluate the saturation condition of gases in the system, but states some simplifying considerations about aspects such ideality of solution. In this context, authors report the supersaturation of CH₄ in effluents, based on saturation degree obtained by Henry's Law. The present research aimed to verify the validity of this law in predicting the gases production and on system equilibrium conditions, enabling also to evaluate if by choosing a method that consider non-idealities of solution, the phase distribution estimation of CH₄ varies, confirming the reports of supersaturation. For this, it was realized a numeric integration of Differential Equations that set ADM1 model, implemented in Matlab®, with the thermodynamic software Aspen Plus. It was performed five simulations in the thermodynamic software, applying the method Ideal and non-ideal Elecctrl. Those simulations were done by changing the method and the components of the simulator inputs to verify the influence of these criterions in final prediction. It was possible to notice by results that even applying non-ideal method, that was not significant differences in the prediction of gases between ADM1 model and Aspen Plus, although there were small differences in dissolved CH₄ distribution. Nevertheless, it was not possible to detect methane supersaturation. The results demonstrate that ADM1 predictions is equivalent to expected by thermodynamic equilibrium. This way, it was possible to verify that the simplification of the ideality condition by Henry's Law, is valid for this case.

Keywords: ADM1. Sewage sludge. Thermodynamic modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1– Linha do tempo de modelos anaeróbios..... | 25 |
| Figura 2 - Conversão da matéria orgânica em processo anaeróbio com geração de CH ₄ | 27 |
| Figura 3- Modelos de GE | 42 |
| Figura 4 – Solubilidade do Metano a 303,15 K e 344,26 K..... | 47 |
| Figura 5- Diagrama de fases CH ₄ -H ₂ O | 48 |
| Figura 6 – Etapas realizadas | 56 |
| Figura 7- Simulação 1: Predição ADM1 e Aspen Plus | 66 |
| Figura 8- Simulação 1: Predição ADM1 e Aspen Plus | 66 |
| Figura 9- Esquema representativo da distribuição das correntes de CH ₄ | 67 |
| Figura 10 - Concentração residual de CH ₄ na fase líquida..... | 68 |
| Figura 11 – Predição de Metano relativo à corrente SCH ₄ | 68 |
| Figura 12 – Predição de concentração ADM1 e Aspen Plus..... | 69 |
| Figura 13 - Comparação de concentrações..... | 70 |
| Figura 14 – Predições do ADM1 | 70 |
| Figura 15 – Predição HCO ₃ ⁻ ADM1 x Aspen Plus®..... | 71 |
| Figura 16- Predição ADM1 e Aspen Plus® fase líquida H ₂ | 72 |
| Figura 17 - Comparação entre concentração predita ADM1 e Aspen Plus®..... | 73 |
| Figura 18 – Predição de HCO ₃ ⁻ ADM1 e Aspen Plus® | 73 |
| Figura 19- Comparação de concentração | 74 |
| Figura 20- Comparação de concentrações..... | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Processos e taxas de reações ADM1 | 28 |
| Tabela 2- Equações de Estado Cúbicas | 39 |
| Tabela 3 – Solubilidade do Metano a 1 atm | 48 |
| Tabela 4 – Metano dissolvido em efluentes de reatores (%) | 50 |
| Tabela 5- Resultados experimentais | 51 |
| Tabela 6- Variáveis de entrada do ADM1 | 54 |
| Tabela 7- Componentes na alimentação | 57 |
| Tabela 8 - Lista de reações consideradas..... | 60 |
| Tabela 9- Conjunto de reações de equilíbrio | 61 |
| Tabela 10- Lista de reação..... | 61 |
| Tabela 11 – Componentes alimentação | 62 |
| Tabela 12- Reações ácido-base..... | 63 |
| Tabela 13- Lista de componentes | 64 |
| Tabela 14- Lista de reações | 64 |
| Tabela 15- Percentual de Metano dissolvido..... | 75 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|---|
| ABR | Anaerobic baffled reactors |
| ADM1 | <i>Anaerobic Digestion Model n.1</i> |
| AGV | Ácidos Graxos Voláteis |
| AnMBR | Anaerobic Membrane Bioreactor |
| CFD | <i>Computacional Fluidodynamic</i> |
| CNTP | Condições Normais de Temperatura e Pressão |
| COD | <i>Chemical Oxygen Demand</i> |
| CSTR | <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| EDO | Equações Diferenciais Ordinárias |
| EGSB | <i>Expanded Granular Sludge Bed Reactor</i> |
| ELV | Equilíbrio líquido-vapor |
| eNRTL | <i>Electrolyte Non-Random Two Liquid Model</i> |
| EOS | Equações de Estado |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| GWP | <i>Global Warming Potential</i> |
| HTR | <i>Hdraulic Retention Time</i> |
| IWA | <i>International Water Association</i> |
| LBR | <i>Leach Bed Reactor</i> |
| LCFA | Ácidos Graxos de Cadeia Longa |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| NRTL | <i>Non-Random Two-Liquid model</i> |
| PFR | <i>Plug Flow Reactor</i> |
| pH | Potencial Hidrogeni ^o nico |
| PVT | Pressão-Volume-Temperatura |
| SRT | <i>Solids Retention Time</i> |
| TRS | Tempo de Retenção de Sólidos |
| UASB | <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanked</i> |
| UBF | <i>Upflow Sludge-bed Filter Reactor</i> |
| VFA | <i>Volatile Fatty Acids</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|--|
| S_{su} | Concentração de monossacarídeos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{aa} | Concentração de aminoácidos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{fa} | Concentração de ácidos graxos na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{va} | Concentração de ácido valérico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{bu} | Concentração de ácido butírico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{pro} | Concentração de ácido propiônico na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{ac} | Concentração de ácido acético na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{h_2} | Concentração de gás hidrogênio na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| S_{ch_4} | Concentração de gás metano na forma solúvel [kgDQO m ⁻³] |
| $S_{hco_3^-}$ | Concentração de íon carbonato [kmolC m ⁻³] |
| X_{su} | Concentração de decompositores de monossacarídeos [kgDQO m ⁻³] |
| X_{aa} | Concentração de decompositores de aminoácidos [kgDQO m ⁻³] |
| X_{fa} | Concentração de decompositores de ácidos graxos de cadeia longa [kgDQO m ⁻³] |
| X_{c_4} | Concentração de decompositores de butirato e valerato [kgDQO m ⁻³] |
| X_{pro} | Concentração de decompositores de propionato [kgDQO m ⁻³] |
| X_c | Concentração de material particulado [kgDQOm-3] |
| X_{ac} | Concentração de decompositores de acetato [kgDQO m ⁻³] |
| X_{h_2} | Concentração de decompositores de hidrogênio [kgDQO m ⁻³] |
| X_{pr} | Concentração de proteínas na forma particulada [kgDQOm-3] |
| X_{ch} | Concentração de carboidratos na forma particulada [kgDQOm-3] |
| X_{li} | Concentração de lipídeos na forma particulada. |
| S_{cat} | Concentração equivalente total de cátions [kmol m ⁻³] |
| S_{an} | Concentração equivalente total de ânions [kmol m ⁻³] |
| S_{OH^-} | Concentração de íon hidróxido [kgDQO m ⁻³] |

| | |
|------------------|--|
| S_{H^+} | Concentração de íon hidrogênio [kmolH ⁺ m ⁻³] |
| $P_{gás,h_2}$ | Pressão parcial de gás hidrogênio [bar] |
| $P_{gás,ch_4}$ | Pressão parcial de gás metano [bar] |
| $P_{gás,co_2}$ | Pressão parcial de gás carbônico [bar] |
| P_{atm} | Pressão atmosférica [bar] |
| $P_{gás,h_2o}$ | Pressão de vapor de água [bar] |
| k_{dis} | Constante cinética de 1ª ordem para processo de desintegração do composto particulado [d ⁻¹] |
| $k_{hyd,ch}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de hidrólise de carboidratos [d ⁻¹] |
| $k_{hyd,pr}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de hidrólise de proteínas [d ⁻¹] |
| $k_{hyd,li}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de hidrólise de lipídeos [d ⁻¹] |
| $k_{m,su}$ | Velocidade máxima específica de consumo de monossacarídeos [d ⁻¹] |
| $k_{m,aa}$ | Velocidade máxima específica de consumo de aminoácidos [d ⁻¹] |
| $k_{m,fa}$ | Velocidade máxima específica de consumo de ácidos graxos de cadeia longa [d ⁻¹] |
| k_s | Constante de saturação de substrato [kgDQO m ⁻³] |
| k_m | Velocidade máxima específica de consumo (d ⁻¹) |
| $k_{m,pro}$ | Velocidade máxima específica de consumo de propionato [d ⁻¹] |
| $k_{m,ac}$ | Concentração de ácidos graxos que inibem a produção de hidrogênio [kgDQO m ⁻³] |
| k_{m,h_2} | Velocidade máxima específica de consumo de hidrogênio [d ⁻¹] |
| $k_{dec,X_{su}}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (monossacarídeos) [d ⁻¹] |
| $k_{dec,X_{aa}}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (aminoácidos) [d ⁻¹] |
| $k_{dec,X_{fa}}$ | Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular |

(ácidos graxos) [d-1]

$k_{dec,X_{c_4}}$ Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (degradadores de monossacarídeos) [d-1]

$k_{dec,X_{ac}}$ Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (acetato) [d-1]

$k_{dec,X_{h_2}}$ Constante cinética de 1ª ordem para processo de decaimento celular (gás hidrogênio) [d-1]

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 19 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 19 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 20 |
| 3.1. DIGESTÃO ANAERÓBIA | 20 |
| 3.1.1 Substratos | 22 |
| 3.2 MODELOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA..... | 23 |
| 3.3 ANAEROBIC DIGESTION MODEL N.1 | 25 |
| 3.3.1 Processos bioquímicos | 26 |
| 3.3.2 Fatores de inibição | 28 |
| 3.3.3 Processos físico-químicos | 30 |
| 3.3.4 Implementação do modelo: Modelagem da fase líquida, gasosa e estimativa do pH | 30 |
| 3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA | 35 |
| 3.4.1 Modelo Ideal e diluição infinita | 35 |
| 3.4.2. Equações de estado | 38 |
| 3.4.3 Modelos de Gibbs de excesso e a fugacidade | 40 |
| 3.4.4 ADM1 e modelagem termodinâmica | 44 |
| 3.4.5 Solubilidade do Metano | 46 |
| 3.4.6 Metano dissolvido em efluente anaeróbio | 49 |
| 4 METODOLOGIA | 53 |
| 4.1 MODELO ADM1 | 53 |
| 4.2 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA..... | 55 |
| 4.2.1 Método termodinâmico | 56 |
| 4.2.2 Simulação 1: Reações de equilíbrio juntamente com as principais reações do processo | 57 |
| 4.2.3 Simulação 2: Reações de equilíbrio, incluindo pares de AGV, método Ideal | 61 |
| 4.2.4 Simulação 3: Reações de equilíbrio, desconsiderando os pares de AGV, método Ideal | 61 |
| 4.2.5 Simulação 4: Reações de equilíbrio incluindo AGV, método ELECCTRL | 62 |
| 4.2.6 Simulação 5: Reações de equilíbrio para CO₂, H₂O e NH₃, método ELECNRTL | 64 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 5.1 Simulação 1: Reações de equilíbrio juntamente com as principais reações do processo..... | 65 |
| 5.2 Simulação 2: Reações de equilíbrio, incluindo pares de AGV, método Ideal | 69 |
| 5.3 Simulação 3: Reações de equilíbrio, desconsiderando os pares de AGV, método Ideal | 73 |
| 5.4 Simulação 4: Reações de equilíbrio incluindo AGV, método ELECCTRL | 74 |
| 5.5 Simulação 5: Reações de equilíbrio para CO ₂ , H ₂ O e NH ₃ , método ELECNRTL | 75 |
| 5.6 Análise dos resultados..... | 78 |
| 6 CONCLUSÕES | 78 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 80 |
| 8 | PRODUTOS GERADOS NESTA PESQUISA..... | 81 |
| | REFERÊNCIAS | 82 |
| | APÊNDICE A- Matriz estequiométrica para compostos | 90 |
| | APÊNDICE B – Parâmetros das equações dos métodos termodinâmicos..... | 92 |
| | APÊNDICE B – Propriedades preenchidas no simulador | 93 |
| i. | Propriedades para as formas carbonatadas | 93 |
| | APÊNDICE C - Resultados | 96 |

1. INTRODUÇÃO

O processo anaeróbio é altamente complexo, sendo caracterizado por uma sequência de reações biológicas de degradação de matéria orgânica de difícil degradação, como carboidratos, proteínas e lipídeos que, por meio da ação de micro-organismos específicos em cada etapa realiza a conversão destes componentes em biogás e biomassa.

Os produtos da digestão anaeróbia apresentam alto potencial calorífico (especialmente o CH₄) e, aliado à demanda cada vez maior de obtenção de energia renovável, a possibilidade de recuperação energética a partir do biogás é mais um incentivo à ampla disseminação deste processo para o tratamento de resíduos orgânicos e águas residuárias. Este aspecto o coloca em destaque quanto à viabilidade econômica e sustentabilidade. Conseqüentemente, este tema tem sido alvo de intensas pesquisas ao longo de décadas a respeito da produção, tratamento e utilização do biogás (ZHANG *et al.*, 2016).

No Brasil, há empresas prestadoras de serviços de saneamento que aproveitam a energia proveniente do tratamento anaeróbio na sua operação. Estações de tratamento de esgotos (ETE's) implantadas em cidades brasileiras, que tratam efluentes domésticos, já fazem uso dessa prática, bem como o aproveitamento do biogás proveniente do tratamento de resíduos sólidos, e projetos de obtenção autônoma. Segundo relatório da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2018), a energia proveniente da recuperação de biogás representa 1,1% da matriz energética brasileira, tendo sua participação aumentada em 39,5% do ano de 2016 para 2017.

Aliado ao interesse em prover melhorias na parte técnica do processo possibilitando sua vasta utilização, o conhecimento científico aprofundado sobre a digestão anaeróbia passou a ter importância cada vez maior. Tão importante quanto a implantação do processo anaeróbio enquanto alternativa de controle da poluição ambiental, é o controle da operação e o conhecimento aprofundado das reações biológicas e físico-químicas que ocorrem durante esse processo. Uma vez conhecida a cinética bacteriana e possíveis causas de limitações, esse processo poderá ser cada vez melhor controlado e maior quantidade de CH₄ poderá ser produzida e recuperada.

Neste intuito, diversos modelos foram propostos para a representação do crescimento bacteriano, conversão de substrato e quantificação da produção de biogás, citados no item 3.2. Cada um com uma abordagem específica e obviamente, com limitações, entretanto, o entendimento do sistema, formulação de validação de hipóteses, predição de comportamento sob diferentes condições permitiram reduzir tempo, custo e riscos de falhas com experimentos. No ano de 2002 foi proposto o *Anaerobic Digestion Model n. 1* (ADM1) (Batstone *et al.*, 2002),

com o objetivo de ser uma plataforma universal genérica para desenvolvimento e validação de diversos estudos (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2011).

Após quase 20 anos de avanços, um dos grandes desafios é o quanto os modelos utilizados representam fidedignamente as complexas reações desse processo. Uma das limitações observadas por exemplo, refere-se aos problemas de transferência de massa, pois valores de concentração de gases dissolvidos têm sido relatados experimentalmente (CRONE *et al.*, 2017), sem a devida representação em ferramentas de modelagem, incluindo pelo modelo ADM1.

Sabe-se que a transferência de massa é intimamente ligada à condição de equilíbrio, uma vez que haverá transferência dos componentes, alterando a composição das fases até que a condição de equilíbrio do sistema seja atingida. A taxa de transferência irá depender do afastamento do equilíbrio (SMITH, 2005).

Em geral, a Lei de Henry é utilizada para a representação do equilíbrio do processo anaeróbio, de modo que uma premissa principal é considerada: desconsidera-se a composição e concentração do efluente, considerando que grande parte da mistura é composta por água (especialmente para o caso de tratamento de esgoto), constituindo uma solução ideal.

Dependendo dos componentes presentes na composição do efluente, o comportamento esperado pela Lei de Henry enquanto associado à Lei de Raoult, não será o que de fato ocorre. Neste caso, a predição da composição do biogás poderá não ser verdadeira. Portanto, a possibilidade de se trabalhar com modelos matemáticos que permitam não simplificar este aspecto, permite uma predição da quantidade efetivamente recuperável de biogás mais próxima à situação real.

Uma vez que a formação e transferência do gás metano para a fase vapor é uma questão de Equilíbrio-Líquido-Vapor, utilizar equações mais rigorosas para a verificação desta condição pode levar à observação de valores nas predições de composição, que pela consideração da idealidade não são verificados. Isto porque estes modelos permitem trabalhar com o afastamento da condição de idealidade e verificam a tendência de escape das substâncias da fase líquida para a fase vapor e vice-versa.

A vantagem desta abordagem reside no fato que aqui, se considera de modo mais detalhado a composição do efluente, uma vez que apresenta diversos componentes de diversos grupos funcionais, com diferentes tamanhos e estrutura molecular, o que afeta as interações entre as moléculas e sua tendência de escape.

O equilíbrio líquido-vapor permite avaliar quais substâncias se transferem neste sistema, e a sua distribuição na condição final de equilíbrio. Neste caso, pode mostrar se a supersaturação

do metano pode ocorrer também por fatores que na realidade antecedem os problemas relacionados às condições de transporte do reator. Neste caso, a verificação termodinâmica passa a ser uma confirmação se o problema da supersaturação pode ser previsto termodinamicamente.

Assim, o escopo da termodinâmica apresenta ferramentas que podem ser aplicadas para obter informações a respeito das leis fundamentais que regem um sistema qualquer, se utilizando de modelos úteis para o comportamento de soluções. Destaca-se aqui os modelos de composição local, para soluções líquidas, que consideram justamente as diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares. Já para a fase gasosa, os modelos contabilizam o afastamento da idealidade a partir de variações volumétricas.

Desta forma, sugere-se que as não idealidades da mistura do efluente sejam consideradas, a fim de verificar a condição de equilíbrio do processo anaeróbio. Isto leva à expansão das simplificações realizadas em modelos anaeróbios, do ponto de vista termodinâmico.

A hipótese desta pesquisa reside em utilizar juntamente com a Lei de Henry, outra lei de equilíbrio líquido-vapor de modo que seja possível verificar se há diferenças na predição de gases e distribuição de fases do CH_4 quando se considera não idealidades e, com isso, investigar se há relação da condição de equilíbrio com a supersaturação do metano.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a distribuição de fases do CH_4 produzido em processo anaeróbio com base em predições do modelo ADM1 aplicado a tratamento de lodo de esgoto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar a validade da Lei de Henry para o modelo utilizado, por meio de método termodinâmico não ideal.
- Verificar se a concentração teórica de gás CH_4 no efluente líquido final caracteriza a sua supersaturação no sistema.
- Avaliar a diferença entre a representação do equilíbrio termodinâmico do ADM1 e a proposta.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. DIGESTÃO ANAERÓBIA

Com a contínua demanda por fontes renováveis de energia e, com a crescente preocupação em tratar efluentes e resíduos de modo simples, barato e eficiente, a digestão anaeróbia ocupa um lugar de destaque no contexto socioambiental se apresentando como uma alternativa viável a estas duas questões. Desta forma, é um processo biológico, cujo objetivo é a remoção de matéria orgânica e resíduos de efluentes por meio da conversão dos componentes presentes, levando à geração do biogás que pode ser reaproveitado como fonte energética, além de biomassa (ANGELIDAKI *et al.*, 2003).

A primeira etapa do processo digestivo é a fase hidrolítica, seguida pela acidogênica acetogênica, em que ocorre conversão da matéria orgânica em ácidos orgânicos e acetato. A próxima etapa é a fase metanogênica, em que os ácidos e acetato produzidos anteriormente são convertidos a CH₄, havendo remoção de matéria orgânica (MCCARTY, 1964).

Uma vez que a matéria orgânica afluyente apresenta moléculas complexas (proteínas, carboidratos, lipídeos, além de inerte) difíceis de serem degradadas pelas bactérias, a primeira etapa do processo consiste na quebra destas moléculas em compostos menores e de mais fácil assimilação, pela ação das bactérias hidrolíticas. Nesta fase, a matéria complexa (polímeros) é degradada em açúcares solúveis (monômeros), ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) e aminoácidos, por meio de enzimas excretadas pelas bactérias hidrolíticas.

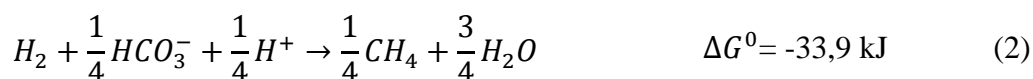
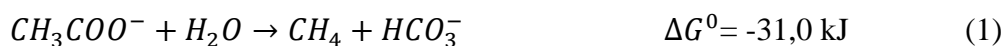
A hidrólise de carboidratos ocorre em algumas horas, já a de proteínas e lipídeos pode demorar alguns dias. Os monômeros formados são então absorvidos pelas bactérias acidogênicas anaeróbias facultativas e obrigatórias e degradados em compostos ainda mais simples, os ácidos orgânicos. Nesta etapa é produzido o ácido acético, propiônico, butírico, valérico, etanol, ácido láctico, CO₂, H₂, NH₃, H₂S e ainda há formação de novas células. Quanto maior a pressão parcial de H₂, menor é a produção de compostos reduzidos no sistema, como acetato (DOUBLEIN, STEINHOUSE, 2008).

A próxima etapa ocorre pela ação das bactérias acetogênicas, que utilizam os produtos da acidogênese como substrato para produção de CO₂, acetato e H₂. O primeiro grupo de acetogênicas que atua são as produtoras de H₂ obrigatórias (ou redutoras de prótons), que convertem os ácidos orgânicos em ácido acético, CO₂ e H₂. É importante salientar que para a ocorrência das reações é necessário que haja baixa pressão parcial de H₂ no sistema (cerca de 10⁻⁴ atm), desta forma, a reação se torna termodinamicamente favorável. Para manter a pressão em um nível baixo desejado, é necessário a utilização de H₂ por parte

das bactérias do sistema (metanogênicas hidrogênotróficas, bactérias redutoras de sulfato).

O outro grupo a atuar são as homoacetogênicas, estritamente anaeróbias, que reduzem CO_2 e H_2 a ácido acético. Uma vez que utilizam o H_2 para produção de ácido acético, colaboram para manter a baixa pressão parcial deste gás no sistema. Abaixo de 20°C , têm um papel de importância na oxidação do hidrogênio devido à baixa atividade dos organismos metanogênicos em baixas temperaturas (CONRAD *et al.*, 1989; DOUBLEIN; STEINHOUSE, 2008).

Estes últimos produtos são substratos para a produção de CH_4 e CO_2 pelas Arqueias metanogênicas, que podem ser classificadas como acetoclásticas (quando utilizam como fonte de carbono e energia o acetato) ou hidrogenotróficas (quando utilizam o H_2 para a produção de CH_4) a depender do substrato utilizado para produção de CH_4 . As hidrogenotróficas são estritamente anaeróbias e conseguem viver em maior pressão parcial de H_2 , pois atuam na manutenção da baixa pressão parcial de H_2 para as acetogênicas, por meio da remoção dos metabólitos produzidos por estas bactérias. Além disso, as reações metanogênicas são exergônicas. As reações 1 e 2 representam o mecanismo das arqueas metanogênicas (MENDES, 2016):



É importante salientar que quando a pressão parcial de H_2 é baixa (em geral, menor que 10^{-4} atm), CO_2 , acetato e H_2 são formados majoritariamente pelas Arqueias metanogênicas. Já quando a pressão parcial está alta, predominantemente os ácidos butírico, propiônico, valérico e etanol são formados. A partir destes produtos os micro-organismos podem processar apenas H_2 e CO_2 . Cerca de 30% de todo o CH_4 produzido pode ser atribuído à redução de CO_2 pelo H_2 , e 70% é formado pela degradação do acetato. Este efeito é devido à transferência do H_2 , uma vez que ele passa diretamente da fase acetogênica para metanogênica, sem se dissolver no meio do substrato (CHERNICHARO 2007; DOUBLEIN STEINHOUSE, 2008).

A composição do biogás irá variar a depender do tipo e concentração da água residuária, do pH do meio reacional, da temperatura e da presença sulfatos e nitratos. Para efluente doméstico, a composição é de cerca de 70-80% de Metano, 10-25% de Nitrogênio e

5-10% de Dióxido de Carbono. É importante salientar que efluentes domésticos não apresentam alto potencial energético pois, como são diluídos, produzem menos CH_4 . (NOYOLA *et al.*, 2006)

Além da rota central do processo, que leva à formação de biogás, outras rotas são desenvolvidas tanto pela presença de outros aceptores de elétrons, quanto pela ação de outros grupos bacterianos que utilizam os produtos intermediários da fermentação anaeróbia. O primeiro mecanismo alternativo que pode ocorrer é a redução de nitrato a nitrogênio gasoso (N_2), passando pelas formas intermediárias dos óxidos de nitrogênio. Neste caso, os micro-organismos redutores de nitrato acabam concorrendo com as bactérias fermentativas por substrato (glicose ou aminoácido). Outra rota alternativa é a oxidação de sulfeto, que pode ser parcial (de sulfeto a enxofre elementar S^0) ou completa, neste caso a sulfato SO_4^{2-} .

Independente do mecanismo alternativo desenvolvido, ele provoca alteração na rota metabólica do processo anaeróbio, uma vez que passa haver competição por substrato pelos micro-organismos (MENDES, 2016; GARCIA, 2014).

3.1.1 Substratos

O processo anaeróbio pode ser aplicado a diversos tipos de substratos, devendo estes apresentarem-se livres de substâncias nocivas, para que a eficiência do processo seja garantida e o lodo remanescente possa ser usado como biofertilizante, após o devido processamento. Efluentes contendo lignina também não são indicados, pois é um composto de biodegradação difícil e conseqüentemente lenta. A biomassa utilizada não deve conter resíduos, patógenos antibióticos e outros componentes que podem acabar interferindo significativamente no processo. Deublein & Steinhauser (2011) especificam cinco grupos principais de substratos para produção de biogás que compreendem resíduos agrícolas, domésticos, lodo de esgoto, efluentes industriais, algas.

O lodo de esgoto é caracterizado com 40% da sua matéria orgânica total equivalente à material inerte particulado, 30% equivalente à DQO degradável e 30% correspondente à hidrólise de produtos, que pode ser fracionado em 9% de aminoácidos, 6% de açúcares, 13,5% de LCFA e 1,5% inertes solúveis. (MENDES, 2016)

Em relação ao efluente doméstico (esgoto sanitário), de toda a DQO aplicada ao sistema, 88% corresponde à fração biodegradável, com 20% correspondente à fração biodegradável que contém 60% de açúcares e 40% de aminoácidos. A fração biodegradável particulada corresponde à 68% da DQO total, e é subdividida em 60% carboidratos, 30% proteínas e 10% lipídeos. Dos 12% de parcela não biodegradável, 5% corresponde ao material inerte particulado

e 7% ao material inerte solúvel. (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBEV, 2007)

Pesquisas indicam que o lodo de esgoto é a principal fonte de emissão de metano em plantas de tratamento, tanto devido ao escape do gás contido na corrente de biogás quanto pela sua perda no efluente tratado (SCHAUM *et al.*, 2016). A água residual doméstica também se enquadra como uma das principais fontes de emissão de CH₄ dissolvido. Este tópico será abordado com maior detalhamento no item 3.6.2.

Em geral, o lodo e o efluente doméstico são os substratos de maior interesse ao se relatar perdas de metano dissolvido, isto devido ao fato de serem diluídos e apresentarem concentrações relevantes do componente na corrente líquida, fato que causa preocupação já que nestes casos qualquer perda será muito relevante, pois há menos disponibilidade de matéria orgânica para produção de biogás.

Uma vez conhecida a complexidade do processo anaeróbio, fica clara a necessidade de se obter uma alta qualidade de projeto, controle e operação do processo, já que qualquer variabilidade pode levar à redução de produção de CH₄. Desta forma, a modelagem matemática se torna uma ferramenta de importância por auxiliar no monitoramento do processo anaeróbio e predição de gás (LYBERATUS; SKIADAS, 1999). Ao se considerar as não linearidades e a variabilidade do processo, a modelagem pode ser aliada ao conhecimento fenomenológico, provendo diagnósticos mais rápidos e melhorando o controle da operação (TARTAKOVSKY *et al.* 2002).

3.2 MODELOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Segundo Batstone (2006), a modelagem traz vantagens quanto à análise de aplicações e projetos, principalmente de tratamento de esgoto doméstico uma vez que reduz custos experimentais e permite comparar a eficiência de modelos. Além disso, o autor especifica que os modelos bioquímicos usados para processos anaeróbios necessitam de ferramenta para predizer a vazão de gás produzido, podendo apresentar complexidade maior ou menor.

Os primeiros modelos bioquímicos começaram a ser desenvolvidos e publicados a partir dos anos 1970, com uma abordagem simples na representação, uma vez que havia muitas limitações quanto ao conhecimento do fenômeno. A primeira geração de modelos se baseava na consideração de etapa limitante do processo que, nem sempre é a mesma em todos os modelos, devido aos vários fatores que podem ocasionar desequilíbrio do processo. Os modelos da primeira geração consideravam como etapa limitante: a fase metanogênica, a conversão dos ácidos voláteis à biogás ou a hidrólise de sólidos suspensos (EASTMAN &

FERGUSON, 1981 *apud* LYBERATUS; SKIADAS, 1999).

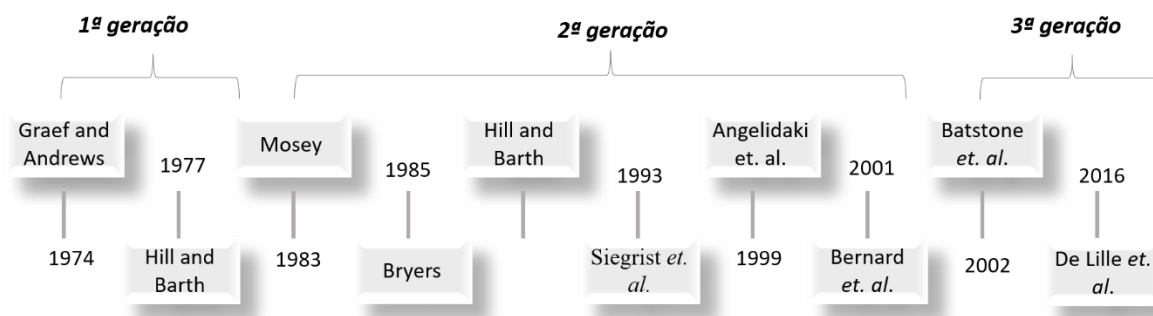
Os modelos de segunda geração passaram a considerar a concentração de ácidos voláteis como parâmetro principal e, implementavam separadamente a acidogênese e acetogênese. A pressão parcial do hidrogênio foi considerada fator principal para regular o pH da fase líquida e mais de um grupo de micro-organismos metanogênicos foram incluídos em vários modelos. Além disso, o potencial redox foi considerado como função da pressão parcial de H₂, determinando a produção de ácidos voláteis nestes modelos. (HILL, 1982; DONOSO-BRAVO, 2011)

Graef e Andrews (1974) consideraram a conversão dos ácidos orgânicos como passo limitante, para fins de representar a metanogênese acetoclástica. A inibição do substrato foi representada pela cinética de Monod, considerando o ácido acético a substância inibitória. O contato entre a fase líquida e gasosa foi descrito pelo modelo, porém não houve consideração de equilíbrio e a lei do Gás Ideal foi atribuída à fase gasosa. Além disso, o CH₄ foi considerado totalmente insolúvel, de modo que seu desprendimento o direcionava diretamente à fase gasosa, diferente do CO₂, que apresentava dissolução na fase líquida.

Mosey (1983) considerou a pressão parcial de hidrogênio como parâmetro de controle da digestão anaeróbia da glicose à CO₂ e CH₄, sendo representados quatro grupos bacterianos: bactérias acidogênicas, acetogênicas, Arqueias metanogênicas acetoclásticas e metanogênicas hidrogenotróficas. Após o desenvolvimento destes modelos, a representação do processo passou a ser aperfeiçoada por modelos posteriores que foram incorporando mais espécies de micro-organismos, maior detalhamento cinético, inibição e diferentes substratos. Pullammanappallil *et al.* (1991), Costello *et al.* (1991), Angelidaki *et al.* (1993), Siegrist *et al.* (1993); Vavilin *et al.* (1994, 1995), Kalyuzhnyi *et al.* (1998); Von Munch *et al.* (1999); Angelidaki *et al.* (1999); Batstone *et al.* (2000); Bernard *et al.* (2001); Tartakovsky *et al.* (2002) desenvolveram modelos mais complexos. (LYBERATUS; SKIADAS, 1999; MENDES, 2016).

Na Figura 1, são apresentados alguns modelos de digestão anaeróbia, indicando quando foi proposto e de qual geração de modelos fazem parte. A 3ª geração é indicada por modelos altamente complexos, e grande parte são extensões do ADM1 para processos não incorporados em sua versão inicial.

Figura 1– Linha do tempo de modelos anaeróbios



Destaca-se que todos os modelos predizem possíveis falhas no digestor, causadas por algum desequilíbrio específico que pode ser uma queda do valor de pH ou acúmulo de ácidos voláteis, que podem estar relacionadas ou não. Em outras palavras, a modelagem anaeróbia de águas residuárias é um campo vasto tanto de pesquisa quanto de aplicação.

Batstone *et al.* (2002b) afirmam que a maior dificuldade encontrada na utilização de modelos de terceira geração é o fato de haver grande variedade de modelos, que apresentam muitas especificidades. Isto justifica o que Massé, Droste (2000) mencionam, de que a alta complexidade do processo aliado ao pouco conhecimento disponível inicialmente, culminou na existência de vários modelos para o mesmo fenômeno. Desta forma, um desafio encontrado foi a padronização dos parâmetros e da estrutura de modelagem, para chegar a uma base comum de aplicação, ficando explícita a necessidade de uma unificação da representação do fenômeno, a partir de um modelo global. (BATSTONE, 2002b)

Neste sentido, o *Anaerobic Digestion Modelling Task Group International*, da IWA (*International Water Association*) propôs o *Anaerobic Digestion Model n. 1* como uma plataforma unificada para a representação do processo anaeróbio. O objetivo foi propor um modelo que disseminasse a aplicação da série de conhecimentos obtidos ao longo do tempo sobre os processos anaeróbios, tanto disponíveis em pesquisas como em experiências operacionais (BATSTONE *et al.*, 2002b).

3.3 ANAEROBIC DIGESTION MODEL N.1

A demanda por produção energética sustentável provoca um grande interesse em processos anaeróbios, uma vez que permitem obtenção de energia pelo biogás. Esta se torna a principal vantagem da técnica, visto que exclui a utilização de combustíveis fósseis como fonte energética. Além disso, com o advento do tratamento anaeróbio de esgoto doméstico, principalmente em países em desenvolvimento, verifica-se um crescente potencial de

utilização deste processo de tratamento (BATSTONE, 2006).

Diante desta e outras vantagens, uma plataforma comum de representação do fenômeno foi desenvolvida com o intuito de: aumentar a aplicação de modelagem para projeto, operação e otimização de plantas industriais, posterior desenvolvimento em otimização e controle, objetivando uma implementação direta em plantas de grande escala, estabelecer uma base comum para desenvolvimento de modelo e estudos de validação para obter saídas mais comparáveis e compatíveis, auxiliar na transferência de tecnologia da pesquisa para a indústria.

Na estrutura do modelo ADM1 são considerados processos bioquímicos, irreversíveis e os processos físico-químicos, reversíveis. Os processos físico-químicos não são intermediados por micro-organismos e são representados pela associação/dissociação iônica e transferência gás-líquido.

São 19 (dezenove) processos bioquímicos de taxa e de transferência de fases, 105 (cento e cinco) parâmetros cinéticos e estequiométricos, 6 (seis) processos cinéticos de equilíbrio ácido base, considerado como EDO's. Observa-se que a complexidade do modelo ocorre em decorrência da complexidade do próprio processo.

3.3.1 Processos bioquímicos

As etapas consideradas como processos bioquímicos são aquelas em que há atuação de micro-organismos para a degradação da matéria orgânica, compreendendo os processos de desintegração extracelular, hidrólise, acidogênese/fermentação, acetogênese/oxidação anaeróbia de VFA's e LCFA's e metanogênese. Em todas estas fases, enzimas intra ou extracelular atuam como catalisadores.

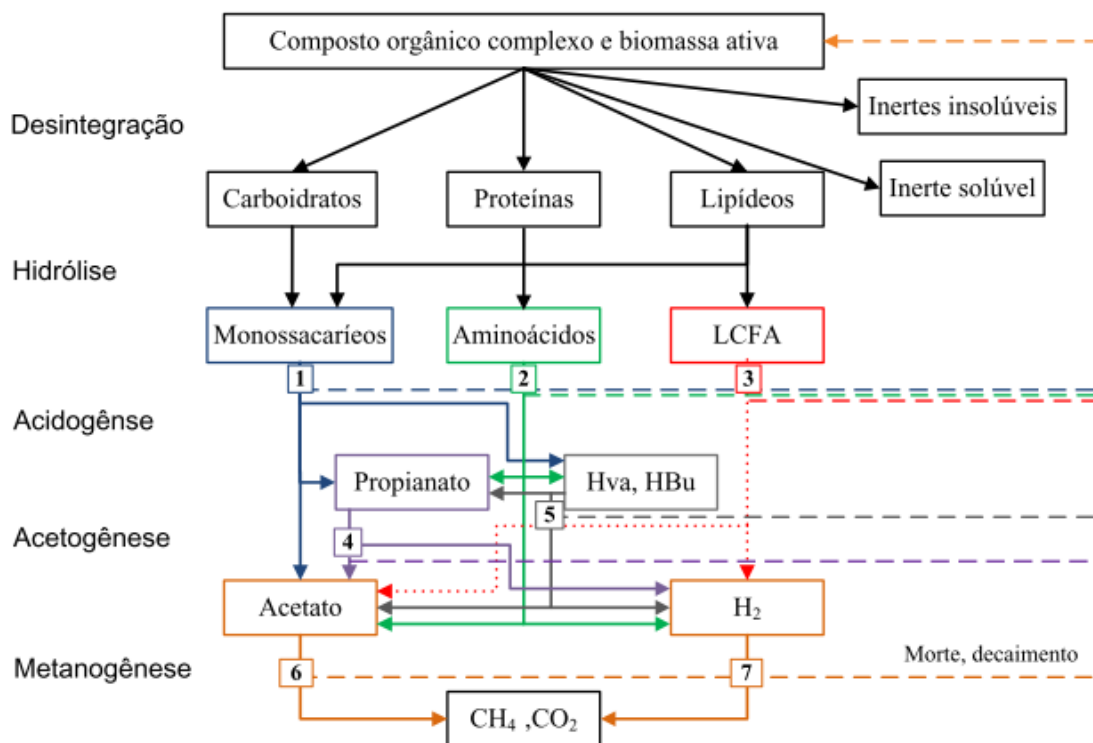
Na desintegração os particulados mais complexos são transformados em substratos particulados de carboidratos, proteínas e lipídeos, além de inerte solúvel, sendo vantajoso quando se trata de matéria orgânica de difícil degradação. Após esta etapa, ocorre a fase hidrolítica, catalisada por exoenzimas que atuam solubilizando a matéria orgânica complexa, convertendo estes polímeros em monômeros. Os carboidratos são convertidos em açúcares solúveis, as proteínas em aminoácidos e os lipídeos em LCFA e glicerol. Assim, com moléculas menos complexas, este material solubilizado consegue atravessar as paredes celulares dos micro-organismos e continuar a ser degradado nas etapas posteriores (BATSTONE et al., 2002b)

O modelo considera dois grupos acidogênicos atuando sobre os monossacarídeos e aminoácidos, que produzem ácidos orgânicos (propionato, butirato, valerato, acetato) e H₂; dois

grupos acetogênicos que atuam sobre o butirato, valerato, propionato e LCFA, produzindo acetato, CO_2 e H_2 . Considera um grupo metanogênico para a degradação do acetato e outro para a degradação de H_2 e CO_2 cujo produto será CH_4 e CO_2 . Ainda segundo Batstone *et al.* (2002b), lactato e etanol, foram desconsiderados como produtos da acetogênese da glicose, por serem encontrados em concentrações baixas no sistema.

Na Figura 2 é representada a rota metabólica de conversão da matéria orgânica, a partir da implementação do ADM1. As etapas indicadas são: (1) Acidogênese de açúcares, (2) acidogênese de aminoácidos, (3) acetogênese de LCFA, (4) acetogênese de propionato, (5) acetogênese de butirato e valerato, (6) metanogênese acetoclástica e (7) metanogênese hidrogenotrófica.

Figura 2 - Conversão da matéria orgânica em processo anaeróbico com geração de CH_4



Fonte: MENDES, 2016 Adaptado de BATSTONE *et al.*, 2002.

A cinética de Monod é a base para representar todas as reações bioquímicas, incluindo o crescimento de biomassa, implícito na absorção de substrato, e o seu decaimento. Considera-se que a biomassa morta é mantida no sistema como material compósito particulado, retornando depois à etapa de desintegração. O decaimento dos micro-organismos (respiração endógena) também foi representado pela cinética de primeira ordem. (BATSTONE *et al.*, 2002b)

3.3.2 Fatores de inibição

O modelo contabiliza a inibição por valores inadequados de pH do meio para todos os grupos de micro-organismos, inibição por H₂ para os grupos acetogênicos e por NH₃ livre para as Arqueias metanogênicas acetoclásticas. Também considera-se como cinética de inibição os processos reversíveis que utilizam inibição não competitiva e os efeitos que o inibidor gera no crescimento e decaimento de biomassa. Ademais, pode-se destacar outros dois mecanismos: (MENDES, 2016):

- (1) O modelo de Monod para substrato secundário (de segunda ordem) que descreve a inibição de crescimento celular devido à limitação de nitrogênio no meio.
- (2) O consumo competitivo entre butirato e valerato.

Desta forma, a cinética de Monod para a absorção de substrato é utilizada com a adição dos fatores de inibição na equação (BATSTONE, 2006):

$$\rho = k_m \cdot \frac{S_c}{k_s + S_c} \cdot X \cdot I_1 \cdot I_2 \dots I_n \quad (3)$$

Sendo que:

k_m = taxa de absorção específica máxima ($kg_{COD_SC} kg_{COD_SC}^{-1} d^{-1}$)

S_c = Concentração de substrato ($kg_{COD_SC} m^{-3}$)

K_s = Coeficiente de meia saturação ($kg_{COD} m^{-3}$)

X = Concentração específica de biomassa do substrato ($kg_{COD_X} m^{-3}$)

I_n = Inibição (por hidrogênio nos grupos acetogênicos, por amônia livre na metanogênese acetoclástica ou por pH para todos os grupos)

Na Tabela 1, são mostradas as taxas de reações equivalentes a cada processo bioquímico.

Tabela 1 – Processos e taxas de reações ADM1

| j | Processos | Taxa Cinética ($\rho_j \cdot kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$) |
|-----|----------------------------|--|
| 1 | Desintegração | $k_{dis} X_c$ |
| 2 | Hidrólise (carboidrato) | $k_{hyd,ch} X_{ch}$ |
| 3 | Hidrólise | $k_{hyd,pr} X_{pr}$ |

| | | |
|----|----------------------------|---|
| | (proteína) | |
| 4 | Hidrólise (lipídeo) | $k_{hyd,li} X_{li}$ |
| 5 | Consumo S_{su} | $k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{k_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$ |
| 6 | Consumo S_{aa} | $k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{k_s + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_1$ |
| 7 | Consumo S_{fa} | $k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{k_s + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_2$ |
| 8 | Consumo S_{va} | $k_{m,va} \cdot \frac{S_{va}}{k_s + S_{va}} \cdot X_{va} \cdot I_1$ |
| 9 | Consumo S_{bu} | $k_m \cdot \frac{S_c}{k_s + S_c} \cdot X \cdot I_1 \cdot I_2 \dots I_n$ |
| 10 | Consumo S_{pro} | $k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{k_s + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_2$ |
| 11 | Consumo S_{ac} | $k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{k_s + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_3$ |
| 12 | Consumo S_{h2} | $k_{m,h_2} \cdot \frac{S_{h_2}}{k_s + S_{h_2}} \cdot X_{h_2} \cdot I_1$ |
| 13 | Decaimento de X_{su} | $k_{dec,X_{su}} X_{su}$ |
| 14 | Decaimento de X_{aa} | $k_{dec,X_{aa}} X_{aa}$ |
| 15 | Decaimento de X_{fa} | $k_{dec,X_{fa}} X_{fa}$ |
| 16 | Decaimento de X_{c4} | $k_{dec,X_{c4}} X_{c4}$ |
| 17 | Decaimento de X_{pro} | $k_{dec,X_{pro}} X_{pro}$ |
| 18 | Decaimento de X_{ac} | $k_{dec,X_{ac}} X_{ac}$ |
| 19 | Decaimento de X_{h2} | $k_{dec,X_{h_2}} X_{h_2}$ |

Fator de

| Inibição |
|---|
| $I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$ |
| $I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h_2}$ |
| $I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH_3} X_{ac}$ |

Fonte: Adaptado de Mendes, 2016.

3.3.3 Processos físico-químicos

Os processos físico químicos precisam estar bem representados, pois afetam o cálculo do pH e concentração de ácidos, bases e gases dissolvidos e, com isso, interferem na definição dos valores das variáveis do modelo. É um desafio manter o pH controlado na presença de ácidos ou bases fortes, o que, na prática, representa um custo operacional. Desta forma, a etapa físico-química é utilizada para controlar o pH ideal.

As reações físico-químicas consideradas no ADM1 englobam reações líquido-líquido, que são reações de associação e dissociação iônica com cinética rápida e trocas gás- líquido, com cinética de média a rápida. As transformações líquido-sólido (precipitação e solubilização de íons, cinética média a lenta) não foram consideradas devido à complexidade de representação.

Os pares ácido-base considerados no modelo são NH_4^+/NH_3 , CO_2/HCO_3^- , e $H_2O/OH^-/H^+$, devido à grande relevância que apresentam nos sistemas anaeróbios. Uma vez que a associação/dissociação iônica apresenta cinética rápida, passa a ser considerada um processo de equilíbrio e pode ser escrita como equação algébrica. Os principais componentes gasosos considerados pelo modelo são CO_2 (solubilidade de $0,035 M_{liq} bar_{gas}^{-1}$), CH_4 (solubilidade $0,0014 M_{liq} bar_{gas}^{-1}$) e H_2 (solubilidade $0,00078 M_{liq} bar_{gas}^{-1}$), e vapor d'água. (BATSTONE *et al.*, 2002)

3.3.4 Implementação do modelo: Modelagem da fase líquida, gasosa e estimativa do pH

Na atual pesquisa a implementação do modelo foi feita por meio de EDO's para um reator CSTR. Batstone *et al.* (2002), propõem que para a fase líquida, o balanço de massa segue a forma exibida na equação (4):

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{S_{liq,i} q_{out}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad i = 1, \dots, 12, \quad i = 25-26, \quad (4)$$

Para componentes particulados, o balanço de massa segue a forma da equação (5):

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}}(X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum_{j=1-19}^{19} \rho_j \nu_{i,j} \quad i = 13, \dots, 24, \quad (5)$$

Sendo que

$S_{liq,i}$ – concentração de material solúvel i na fase líquida,

$X_{liq,i}$ – concentração de biomassa e particulado presente na fase líquida,

V_{liq} – volume de líquido presente no reator,

q – vazões de entrada e saída,

$S_{in,i}$ – concentração afluyente de material solúvel,

$X_{in,i}$ – concentração afluyente de material particulado e biomassa,

ρ_j – taxa específica para o processo j multiplicado pelo coeficiente estequiométrico $\nu_{i,j}$.

A matriz de Petersen, exposta no Apêndice A (Tabela 2a e 3a) indica as expressões cinéticas de taxa e os coeficientes estequiométricos, nas quais os balanços de matéria orgânica expressa como DQO estão implícitos nas equações.

Uma vez que os processos de associação e dissociação iônica são referidos como processos de equilíbrio, são considerados como processos líquido-líquido e podem ser utilizados para calcular as concentrações de VFA's, hidrogênio, amônia livre e dióxido de carbono. Assim, o balanço de carga é expresso como a diferença entre o somatório da concentração de cátions e ânions, como é possível observar nas equações 6-9.

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{An^-} \quad (6)$$

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 \quad (7)$$

$$S_{IC} + S_{CO_2} + S_{HCO_3^-} = 0 \quad (8)$$

$$S_{IN} + S_{NH_3} + S_{HCO_4^-} = 0 \quad (9)$$

Sendo que a concentração de cada íon é a valência multiplicada pela sua concentração molar. Para estimar o pH da solução, utiliza-se a seguinte equação, em que S_{H^+} é concentração de íons hidrogênio.

$$pH = -\log_{10}[S_{H^+}] \quad (10)$$

Considerando que S_{OH^-} indica a concentração dos íons hidroxila, pode ser indicado:

$$S_{OH^-} = \frac{K_w}{S_{H^+}} \quad (11)$$

A constante K_w representa a constante termodinâmica da reação de ionização da água, apresentando um baixo valor à temperatura e pressão ambiente, uma vez que a água é eletrólito fraco. Neste caso, esta constante estará suscetível a variações de temperaturas, visto que a pressão não sofre variações. Tende a aumentar com o aumento da temperatura e da pressão e é dependente da concentração. Para todas as temperaturas, a concentração de H^+ será igual à de OH^- , para a água pura.

Sabendo que:

$$\Theta = S_{cat^+} + S_{NH_4^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{An^-} \quad (12)$$

O balanço de cargas da equação 6 pode ser resolvido também por:

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

Para os componentes da fase gasosa, a modelagem segue na forma explicitada na equação 4, uma vez que é necessário incluir um termo de transferência gasosa.

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = \frac{q_{gas}S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad i = CH_4, CO_2 e H_2, \quad (14)$$

Sendo que

q_{gas} – vazão de gás ($m^3 \cdot d^{-1}$),

V_{gas} – volume de gás no reator,

$S_{gas,i}$ – concentração da espécie i na fase gasosa ($mol \cdot L^{-1}$),

Com base na Teoria dos dois filmes, a transferência gás-líquido será representada. Considera-se que a taxa de difusão entre as fases irá controlar a transferência de massa e que não há resistência à transferência de massa dos componentes difundidos de uma fase para a outra.

Esta resistência à transferência de fase irá depender da solubilidade de cada gás específico. É importante notar que em sistemas com gases de baixa solubilidade, como é o caso do CH₄, CO₂ e H₂, a resistência para a fase gasosa pode ser negligenciada e então o coeficiente de transferência total do sistema será equivalente ao coeficiente de transferência individual de cada componente. Assim, os coeficientes globais determinam o fluxo de matéria transportada uma vez que a resistência à transferência é considerada desprezível. A transferência gasosa pode ser representada pelo termo $\rho_{T,i}$, que indica a taxa de transferência de massa do gás da espécie i , dada por:

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_H p_{gas,i}), \quad (15)$$

Sabendo que:

$k_L a$ – coeficiente de transferência de massa global multiplicada pela área de transferência específica (d⁻¹),

K_H – constante de Henry (M.bar⁻¹),

$p_{gas,i}$ – pressão parcial da espécie gasosa i (bar).

Mesmo esta simplificação sendo justificável, pode ser relevante utilizar os valores dos coeficientes individuais de transferência de massa de cada gás. Especialmente para o CH₄ esta condição é de interesse, pois mesmo sendo um gás pouco solúvel, que em teoria se desprende facilmente para a fase gasosa, há relatos de que dificuldades na sua transferência de massa levam ao seu acúmulo no sistema. Assim, quando se despreza este coeficiente individual, cria-se uma camuflagem para as limitações do sistema causadas pelo transporte das espécies.

Observa-se que a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase líquida e gasosa foi descrita a partir da Lei de Henry. Segundo esta lei a massa de qualquer gás que se dissolve em um meio líquido é proporcional à pressão que este gás exerce acima do líquido, como explicitado na equação 16:

$$K_H p_{gas,i,ss} - S_{liq,i,ss} = 0, \quad (16)$$

Sendo que:

$p_{gas,i,ss}$ – pressão parcial do componente i na fase gasosa, no estado estacionário,

$S_{liq,i,ss}$ – concentração do componente i na fase líquida, no estado estacionário.

A pressão parcial pode ser obtida por meio da seguinte equação:

$$p_{gas,i} = S_{gas,i} \frac{RT}{f_c}, \quad (17)$$

O fator de conversão f_c corresponde à conversão para a correção do K_H em termos de DQO. Desta forma, para o H_2 e CH_4 , deverá ser 16 e 64 respectivamente. Para a água, a pressão parcial pode ser obtida pela equação de Van't Hoff, assumindo a temperatura de 298 K, pressão de vapor 0,0313 bar e ΔH°_{vap} por 43800 J.mol⁻¹:

$$p_{gas,H_2O} = 0,0313 \exp \left[5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (18)$$

Assumindo que as temperaturas são próximas, ΔH°_{vap} será independente da temperatura, e terá um valor constante. Isto porquê este sistema não sofre grandes variações de temperatura, e muito menos de pressão, que é 1 atm.

A equação 19 indica o cálculo da pressão total de gás no sistema, sendo obtida por meio da soma das pressões parciais de todos os componentes considerados na fase gasosa:

$$P_{gas} = p_{gas,CH_4} + p_{gas,H_2} + p_{gas,CO_2} + p_{gas,H_2O}, \quad (19)$$

Por fim, a vazão de gás obtida é resultado da transferência total para a fase gasosa, corrigida pelo vapor de água. Pode ser descrita da seguinte forma

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} \rho_{gas,H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{gas,CH_4}}{64} + \rho_{gas,CO_2} \right). \quad (20)$$

A utilização do ADM1 tem sido cada vez mais estabelecida, permitindo sua aplicação em diversas áreas da digestão anaeróbia. Isto devido ao avanço tecnológico e o desenvolvimento de novos processos, que ocorreram principalmente nos últimos 10 anos. Novos desafios foram traçados deixando clara a necessidade de melhorar a operação dos sistemas, além de estabelecer uma representação mais detalhada das entradas dos modelos (BATSTONE *et.al.*, 2015)

A partir destas implicações e uma vez conhecidas as simplificações que o modelo ADM1 emprega, na próxima seção as considerações termodinâmicas serão discutidas com mais detalhes. Sendo a idealidade uma condição explícita no modelo, para alcançar os objetivos do trabalho, propõe-se considerar as não idealidades. Para isto, se faz necessário o conhecimento dos princípios de equilíbrio termodinâmico.

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

3.4.1 Modelo Ideal e diluição infinita

Representar termodinamicamente um sistema, implica em verificar se as condições de equilíbrio serão estabelecidas. Isto porque a temperatura, pressão e composição das fases afetam no equilíbrio. Consequentemente, as reações químicas que ocorrem em um sistema qualquer e os processos de transferência de massa irão alterar a composição das espécies presentes (SMITH *et al.*, 2007)

Pode-se compreender o equilíbrio como a situação em que as propriedades macroscópicas de um sistema permanecem inalteradas com o passar do tempo. Para isso, todos os potenciais assumidos para que o sistema esteja em equilíbrio (térmico, mecânico e químico) apresentam equivalência e o sistema não tende à ocorrência de mudanças. Isto significa dizer que os valores finais de temperatura, pressão e composição das fases será fixo. Microscopicamente, porém, há uma “mudança” entre as fases, pois as moléculas serão transferidas da fase líquida para a fase vapor e vice-versa a uma mesma taxa, não havendo transferência de matéria e nem mudanças de composição (SMITH *et al.*, 2007)

Portanto, em condições de ELV as fases apresentam a mesma pressão, o que representa o equilíbrio mecânico; mesma composição, atestando o equilíbrio químico; mesma temperatura, indicando equilíbrio térmico e as fases passam a ser conhecidas como líquido saturado e vapor saturado. As relações 21-23 demonstram a condição de equilíbrio.

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\varphi \quad (21)$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\varphi \quad (22)$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\varphi \quad (23)$$

Há diversos modelos aplicados à descrição do ELV. Um dos mais simples é a Lei de Raoult, utilizada quando se considera a fase vapor como gás ideal e a fase líquida uma solução ideal. Assim, utiliza-se esta lei em pressões baixas e moderadas e quando as espécies que compõem o sistema apresentam semelhança química. A Lei de Raoult é enunciada pela equação 24:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (24)$$

Em que y_i representa a fração molar na fase vapor e x_i a fração molar na fase líquida, do componente i . P_i^{sat} é a pressão de vapor da espécie i pura e $y_i P$ é a pressão parcial do componente i na fase vapor. O comportamento de gases ideais, como considerado pela lei de Raoult, é

definido pela equação 25, a Lei dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (25)$$

Os gases que supostamente atendem esta condição são os que hipoteticamente não apresentam forças de interação entre as moléculas, de modo que a energia total do sistema pode ser negligenciada. A dependência da pressão resulta da força entre as moléculas e se não há forças, não é requerida energia para alterar a distância média entre as moléculas e a energia interna passa a ser definida apenas pela temperatura. Ou seja, as moléculas não interagem entre si. Gases reais também tendem a ter comportamento ideal em pressões próximas de zero (SANDLER, 2006; SMITH, 2005, CASTELLAN, 1986).

Uma solução líquida é considerada ideal quando apresenta baixa concentração de soluto e o comportamento do solvente pode ser determinado pela lei de Raoult. Desta forma, a pressão de vapor será proporcional à fração molar de solvente. Esta definição pode ser melhor entendida quando se imagina um frasco contendo um solvente volátil qualquer (líquido puro), com determinada pressão de vapor. Ao se adicionar um soluto não volátil, a pressão de vapor será menor que a do líquido puro. Assim, quanto mais diluída a solução, mais próximo do comportamento esperado para a Lei de Raoult. (CASTELLAN, 1986)

Em alguns casos, observa-se que embora a pressão de vapor dependa da fração molar da substância, ela não necessariamente irá se relacionar com a pressão de vapor do componente puro, mas sim por outra constante de proporcionalidade, H , que irá depender tanto da temperatura quanto da substância. Assim, a solubilidade dos gases em meio líquido é representada pela Lei de Henry, que define que a pressão parcial de um gás é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida como é mostrado na equação 26.

$$y_i P = x_i H \quad (26)$$

Esta lei é usada para soluções ditas idealmente diluídas, de modo que o solvente segue a lei de Raoult e o soluto a lei de Henry. Nestas situações, a temperatura do sistema está acima da temperatura crítica, ou a pressão de vapor do componente puro está acima da pressão de vapor do sistema e abordagens baseadas no estado padrão do componente puro, como a Lei de Raoult, passam a não ser tão adequadas para o soluto (POLING *et al.*, 2000).

Utiliza-se a equação (26) para a fase gasosa, majoritariamente dominada por um soluto em estado supercrítico, porém, uma vez que a composição de soluto na fase líquida será baixa é mais conveniente utilizar a Lei de Henry no estado padrão de fugacidade (Φ_2^V), como é

mostrado na equação (27) baseada em uma solução infinitamente diluída.

$$y_i \Phi_i^V P = x_i H_{i,solvente} \quad (27)$$

O subscrito i indica o soluto. Se a pressão é baixa, o coeficiente de fugacidade pode ser considerado 1 e H será proporcional ao inverso da solubilidade, dependendo apenas da temperatura. Se a pressão não é baixa, os efeitos do seu valor na fase gasosa serão contabilizados por Φ_2^V e na fase líquida será contabilizado com base no volume parcial molar.

Em casos de soluções típicas diluídas, a fração molar do soluto será muito baixa e o volume molar se aproximará de valores de diluição infinita. Sua pressão parcial no sistema será baixa, dependendo da pressão e temperatura. Se a pressão aumenta a temperatura constante, a solubilidade irá aumentar e com isso, a fração molar de soluto na mistura.

No caso do ADM1, a pressão do sistema não será um fator determinante para a solubilidade, já que permanece em 1 atm. O fator de influência será a temperatura. Assim $P_i^{sat} = H(T, P) = H(T, P_{atm}) = HP_{atm}(T)$.

Em geral, os gases são pouco solúveis em água e a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Se a temperatura da solução for maior que a temperatura crítica, e a pressão for menor que a pressão crítica a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) será positiva, assim, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Para gases muito acima da temperatura crítica, a solubilidade irá aumentar com o aumento da temperatura (SANDLER, 2006).

Na maioria das situações onde há gases dissolvidos na fase líquida em maiores concentrações, haverá desvios da Lei de Henry e será necessário considerar estes desvios na representação. Isso significa que a solubilidade de cada espécie presente será afetada pela presença de outras espécies e, para quantificar esta relação entre solubilidades, será utilizado o coeficiente de atividade γ , para a fase líquida. Desta forma, a lei de Henry consegue ter relevância para muitos sistemas, mas quando as não idealidades passam a ser mais significativas, é mais comum utilizar as Equações de estado. (POLING *et al.*, 2000)

Desta forma, a termodinâmica apresenta leis fundamentais que regem a conservação de energia, entropia e equilíbrio. Porém, para resolver as integrais que representam estas condições, são necessárias informações características do sistema que são obtidas por meio de modelos úteis que representam o comportamento de fases (PVT) das substâncias. Além disso, na maioria das vezes não há dados experimentais suficientes para uma representação adequada e estimação de parâmetros, e os modelos utilizados se apresentam como alternativa para esta situação.

Assim, a modelagem termodinâmica permite representar sistemas com alto grau de desordem, compreendidos por Equações de Estado, até estados mais organizados como líquidos e sólidos, compreendidos pelos modelos de Gibbs de Excesso. Desta forma, os modelos utilizados são recursos que auxiliam a obtenção de respostas quanto às leis termodinâmicas.

Uma vez que estes modelos se baseiam em considerações de propriedades que variam de sistema para sistema, há opções de aprimora-los, mesmo na ausência de dados experimentais.

3.4.2. Equações de estado

Equações de estado (EOS) são utilizadas não apenas para cálculos das relações PVT, mas também podem descrever equilíbrio de fases por meio da relação entre as propriedades volumétricas de um determinado fluido. Seguem a forma:

$$P = P(T, V, n_1, \dots, n_i) \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (28)$$

$$V = V(T, P, n_1, \dots, n_i) \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (29)$$

Toda equação utilizada para representar e obter dados PVT é uma Equação de Estado. Desta forma, a Lei dos Gases Ideais vista no item anterior é a equação de estado mais simples que se pode relatar.

Ao se considerar gases reais, os desvios da idealidade devem ser representados e isto pode ser feito por meio do fator de compressibilidade (Z). Ele é a razão do volume molar real pelo volume molar ideal, como mostrado na equação 30:

$$Z = \frac{\bar{V}_{real}}{\bar{V}_{id}} = \frac{P\bar{V}_{real}}{RT} \quad (30)$$

Assim, se o volume molar do gás real é maior que o volume molar do gás ideal significa que o gás é menos compressível que o gás ideal, $Z > 1$. Já quando o volume molar real é maior que o volume molar ideal $Z < 1$, indicando que o gás real é mais compressível que o gás ideal. Para gases ideais Z será igual a 1 e, portanto, a equação será reduzida a equação dos gases ideais.

Equações do tipo Virial são EOS que correspondem a situações em que o aumento da pressão ocasiona redução do volume, se baseando em uma expansão de Z . Assim, propõe-se representar PV, como mostrado nas equações 31 e 32 (SMITH *et al.*, 2007):

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (31)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (32)$$

As duas expansões podem ser usadas e B', C', D', B, C e D são os coeficientes do virial, funções apenas da temperatura. (SMITH et al., 2007)

Outra maneira de representação é a utilização de EOS Cúbicas, que representam o comportamento de líquidos e vapores de modo simples. Quando se utiliza equações de estado para representar o comportamento da fase líquida e vapor, a abordagem é conhecida como *phi-phi*. A Tabela 2 exhibe as equações de estado cúbicas.

Tabela 2- Equações de Estado Cúbicas

| | | |
|----------------------------|--|------|
| Van der Waals | $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ | (33) |
| Genérica | $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$ | (34) |
| Redlich-Kwong | $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V + b)}$ | (35) |
| Soave-Redlich-Kwong | $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)}$ | (36) |
| Peng-Robinson | $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}$ | (37) |

Fonte: SMITH et al., 2007.

O ELV representado por EOS para ambas as fases passou a ser muito utilizado, podendo utilizar representações para dados à baixa e altas pressões, necessitando apenas de pequenos ajustes. Uma dificuldade é que o comportamento de uma EOS é não linear e pode necessitar métodos numéricos mais robustos para obtenção de resultados, utilizados para misturas gasosas em que os desvios da idealidade não são tão grandes. Já em fase líquida, onde estes desvios podem ser grandes, o uso de EOS só será confiável para moléculas mais simples e com relativa similaridade (HC's leves, CO, CO₂, H₂S, N₂, por exemplo). (POLING *et al.*, 2000)

Para sistemas mais complexos, com moléculas de água, álcoois, ácidos orgânicos, ou sistemas que contém moléculas com estrutura bastante diferente, inclusive moléculas maiores, as EOS já não são indicadas, pois os cálculos não apresentam acurácia suficiente. Isto porque há possibilidade de haver uma interação molecular maior, e assim, o sistema passa a um estado de maior ordem. Neste caso, a abordagem passa a se basear em modelos de atividade (modelos de Gibbs de Excesso), que irão ser usados para estimação da fugacidade dos componentes na fase líquida, a partir das interações de volume e forças de ligação. As Equações de estado podem ser usadas juntamente com os modelos de Gibbs de excesso (SANDLER, 2000).

3.4.3 Modelos de Gibbs de excesso e a fugacidade

Para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico uma das condições é que se tenha atingido o equilíbrio químico, avaliado por meio de potenciais químicos (energia de Gibbs Parcial Molar). Isto significa que se a fase líquida apresenta maior potencial químico do que a fase vapor, o líquido irá vaporizar até a pressão de vapor aumentar a um ponto em que os potenciais químicos das duas fases sejam os mesmos, em equilíbrio. Assim, é possível notar que as pressões de vapor se relacionam com a tendência de escape das moléculas para o estado gasoso.

Esta tendência de escape, determinada fugacidade, é uma propriedade que relaciona o desvio do gás real em relação ao gás ideal. Desta forma, pode-se dizer que quando há o equilíbrio de fases a fugacidade dos componentes da fase vapor é igual aos da fase líquida, como indicado na equação 38 (POLING *et al.*, 2000):

$$f_i^V = f_i^L \quad (38)$$

Sabendo então que esta propriedade dependerá da pressão, temperatura e composição, utiliza-se o coeficiente de fugacidade, indicado na equação 39, para relacionar todas estas grandezas:

$$\Phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (39)$$

Para gases ideais $\Phi_i^V = 1$ e para misturas multicomponentes o coeficiente irá depender de todas as frações molares da fase vapor, não apenas da fração molar de um componente. Quando a pressão tende a zero, ele tende a 1. Desta forma, a baixas pressões é permitido considera-lo com um valor 1. É importante salientar que o termo “baixas pressões” está intimamente ligado à temperatura e composição da mistura, sendo dependente da natureza dos componentes presentes e à associação dos componentes, bem como a volatilidade deles, por exemplo. (POLING *et al.*, 2000)

Para a fase líquida, a fugacidade pode ser abordada por meio das equações de estado, discutidas no tópico anterior, ou dos coeficientes de atividade. Assim, o coeficiente de fugacidade para a fase líquida pode ser introduzido da seguinte forma:

$$\Phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad (40)$$

A abordagem *gamma-phi*, se baseia nos modelos de coeficientes de atividade para a fase líquida em conjunto com uma EOS para a fase gasosa. Nesta abordagem, a fugacidade do componente i na fase líquida é relacionada à composição geral da fase por meio do coeficiente de atividade. Assim, o coeficiente de atividade se relaciona com x_i e a fugacidade no estado padrão f_i^0 por meio da seguinte relação: (POLING *et al.*, 2000)

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (41)$$

O termo a_i indica a atividade do componente i e f_i^0 a fugacidade do componente i na temperatura do sistema. O coeficiente de atividade γ_i não é utilizado para a fase vapor. Este método pode ser usado para misturas líquidas de todas as espécies.

Como visto, a Lei de Raoult é uma aproximação que se enquadra apenas em casos ideais em que há similaridade dos componentes presentes, e há casos em que a mistura não pode ser bem descrita por equações de estado apenas. Neste contexto, os modelos baseados em coeficiente de atividade se apresentam como uma alternativa viável já que se aplicam às misturas que não são descritas por EOS. (SANDLER, 2006, POLING *et al.*, 2000)

A vantagem desta abordagem reside no fato de que com ela não há preocupações relacionadas ao comportamento volumétrico. Assim, a referência passa a ser a própria fase líquida, não havendo necessidade de afetar os cálculos de equilíbrio já que pequenos desvios no volume podem causar um grande desvio nas previsões das propriedades de afastamento.

Assim, as funções de excesso relacionam o quanto uma solução se afasta de comportamento de solução ideal. Estas funções são avaliadas para misturas, e neste contexto as propriedades de uma mistura líquida serão descritas pela função de G^E , Gibbs de excesso. (SMITH *et al.*, 2007). A função de excesso pode ser representada por:

$$G^E \equiv G - G^{id} \quad (42)$$

Em geral, a energia de Gibbs de excesso G^E é dependente da composição, temperatura e pressão, sendo que líquidos a pressões baixas acabam tendo pouca dependência com a pressão. Devido à isso, geralmente se despreza a dependência da pressão no coeficiente de atividade (SMITH *et al.*, 2007).

Para uma solução multicomponente, as equações de representação do equilíbrio líquido vapor serão as mesmas utilizadas para sistemas binários. Em suma, será considerada a pressão

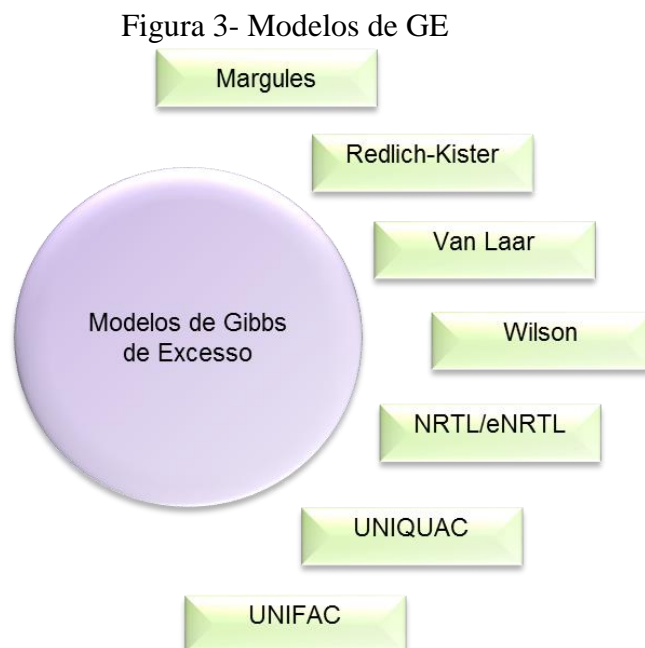
de vapor de cada componente, enquanto líquido puro, na temperatura de interesse. Para o caso em que as pressões de vapor dos componentes puros são baixas, a pressão total também será baixa. Assim, a energia de Gibbs de excesso G^E para uma mistura com diversos componentes será (POLING *et al.*, 2000):

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i \quad (43)$$

Sabendo que n_i representa o número de mols do componente i , esta equação permite encontrar o valor do coeficiente de atividade. Pode-se aplicar a equação de Gibbs-Duhem, e relacionar os coeficientes de atividade individualmente:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (44)$$

Sabe-se que n_j indica que todos os números de mol, exceto o de i , são mantidos constantes. Os modelos de Gibbs de excesso são vantajosos porque podem ser estendidos de misturas binárias para sistemas multicomponentes, de modo que pode se utilizar os parâmetros de componentes binários e ainda assim, indicar uma boa aproximação. Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC são exemplos que utilizam parâmetros de componentes puros e binários, e há também modelos como o UNIFAC que utilizam a contribuição por grupos. (POLING *et al.*, 2000). A Figura 3 relaciona alguns modelos baseados em G^E :



I. ELECCTRL

É um dos pacotes termodinâmicos disponíveis do simulador Aspen Plus®. Compreende o método *e*NRTL (CHEN *et al.*, s.a) desenvolvido inicialmente para sistemas aquosos eletrolíticos, sendo mais tarde estendido para misturas de solventes eletrolíticos por Mock *et al.*(1984). Este método de Gibbs de excesso é uma ramificação do NRTL (*Non Random Two Liquid*).

É baseado na teoria da repulsão iônica, que afirma que a composição local de cátions em torno de cátions é zero (e da mesma forma para ânions em torno e ânions). Como as forças de repulsão entre íons de mesma carga são grandes, em torno de um íon central sempre haverá íons de carga oposta. Além disso, também é considerada a teoria da eletro-neutralidade, que afirma que a distribuição de cátions e ânions em torno de uma espécie molecular central é tal que a carga iônica local é zero. (ASPENTECH, 2013, GMEHLING, *et al.*, 2012)

A contribuição de Chen e Evans (1986) para o *e*NRTL, implementada como reformulação de Pitzer- Debye- Rueckel, apresenta duas medidas: um acréscimo referido ao termo de longa distância íon-íon existente entre a vizinhança da espécie central, e a outra contribuição se relaciona a interação na vizinhança em torno de qualquer espécie central (curta distância). Em conjunto com a equação de Born, o modelo Pitzer Debye Hückel é usado para representar a contribuição de longo alcance. A interação local é representada pela equação NRTL, baseado nos estados de referência padrão de solvente puro. (ASPENTECH, 2013)

No Aspen Plus®, o método ELECCTRL compreende a equação *e*NRTL, equação de estado de Redlich Kwong e a Lei de Henry para gases não condensáveis. É considerado versátil por ser válido tanto para soluções de baixas concentrações quanto para altas.

A equação de Redlich Kwong calcula as propriedades termodinâmicas da fase vapor, sendo aplicável para sistemas de baixas e moderadas pressões (até 10 atm), em que a não idealidade da fase vapor não é grande. E para a solubilidade gasosa, a Lei de Henry é utilizada, conforme discutido anteriormente.

Como já citado, o método ELECCTRL envolve três parcelas, que juntas conseguem representar as interações do longo, curto e médio alcance, além da parcela de solubilidade gasosa. A Energia livre de Gibbs de Excesso pode ser decomposta para a mistura que envolve as interações de curto, médio e longo alcance, como:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} \quad (45)$$

O primeiro termo do lado direito da equação corresponde à contribuição de longo alcance, de Pitzer-Debye-Rueckel. O segundo termo é a representação de Born e o último termo se refere à contribuição de curta distância. Ambos representados pela energia de Gibbs de excesso.

Esta relação pode ser representada também em termos do coeficiente de atividade, apresentando o mesmo significado:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*NRTL} \quad (46)$$

Para a interação a longa distância, por Pitzer-Debye-Rueckel e Born (eqs. 79-80):

$$\ln \gamma_i^{*PDH} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\varphi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho l_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_{ns}^{1/2} - 2I_{ns}^{1/2}}{1 + \rho l_x^{1/2}} \right] \quad (47)$$

$$\ln \gamma_i^{*Born} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (48)$$

Para o termo de curta distância, NRTL (ASPENTECH):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (49)$$

As tabelas 7 e 8 no apêndice 1 explicitam os parâmetros utilizados nestes métodos, respectivamente.

Em relação à representação gasosa, a equação de Redlich Kwong é utilizada, e os parâmetros seguem indicados na Tabela 9 disposta no Apêndice:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0,5} V_m (V_m + b)} \quad (50)$$

E, por fim, a Lei de Henry já explicitada anteriormente.

3.4.4 ADM1 e modelagem termodinâmica

Neste sentido, os modelos de Gibbs de Excesso são amplamente utilizados para obtenção de informações do equilíbrio de misturas e, com isto, verificação das condições de idealidade.

Biernacki (2014) utilizou diferentes substratos para a modelagem de um sistema anaeróbio. Para a produção de biogás, o autor utilizou o ADM1 e para avaliar a purificação do biogás, o método termodinâmico *Electrolyte Non-Random Two Liquid Model* (eNRTL), do simulador Aspen Plus®. O modelo final apresentou sucesso para descrever o processo anaeróbio em escala industrial, além de permitir uma posterior otimização à biometano, por meio do estudo de solubilidade de CO₂ em reagentes considerados sustentáveis para a sua captura.

Rajendran *et al.* (2014) desenvolveram um modelo de Simulação de processo utilizando o método *Non-Random Two-Liquid model* (NRTL) do Aspen Plus®, com a utilização das constantes cinéticas provenientes do ADM1 e modelos propostos anteriormente. O objetivo foi verificar a influência de diferentes substratos nas reações de hidrólise. Diferentes condições de carga orgânica, volume do reator, tempo de detenção hidráulica e sólidos foram testadas. Houve uma rigorosa caracterização dos carboidratos, proteínas e lipídeos e, dos produtos das reações subsequentes. Foi realizada uma análise de sensibilidade, alterando-se a extensão das reações e a composição do substrato (carboidratos, proteínas e lipídeos) em $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$. Foram feitas verificações entre os resultados obtidos experimentalmente e os preditos pelo modelo. A etapa de validação provou que o modelo pode ser utilizado para diferentes condições de operação com variações de carga orgânica, tempo de detenção hidráulica, sólidos totais, voláteis e substratos. A variação na concentração de sólidos totais e sólidos voláteis, afetaram alguns casos na análise de sensibilidade fazendo necessário incluir estes casos na análise. Os resultados obtidos mostraram que em até $\pm 20\%$ de mudança na extensão de reação ou composição do substrato, o modelo ainda é válido para a predição de biogás com precisão.

Al-Rubaye *et al.* (2017) criticaram algumas inconsistências nos balanços de massa do modelo proposto por Rajendran *et al.* (2014) e, propuseram um modelo baseado na extensão de reação e variação da concentração de diferentes substratos frente à adição de H₂, variação no tempo de detenção hidráulica e pressão, para aumentar a quantidade de CH₄ produzida. O método NRTL foi utilizado. Em uma taxa de alimentação específica a taxa de CH₄ aumenta com o aumento de concentração dos substratos. A pressão afetou a solubilidade na fase líquida do digestor, aumentando a degradação dos componentes e a produção de biogás.

Nguyen (2014) propôs uma modificação do ADM1 para modelar a digestão de resíduo orgânico municipal vinculado ao método e-NRTL, para a purificação do biogás e remoção de NH₃, considerando a produção de energia. O objetivo foi propor uma plataforma de modelagem onde o digestor anaeróbio poderia ser vinculado à outras unidades operacionais, mantendo as condições físico-químicas e transformando os produtos do processo em combustível e fontes

de nutrientes. A integração com o método termodinâmico permitiu avaliar o potencial energético em larga escala e a otimização da purificação do biogás, prevendo que a geração de energia para 2015 seria 19GWh, e para 2020 e 2025 seriam 20 GWh e 45 GWh, respectivamente, em termos de energia térmica, eletricidade ou combustível.

Tenneti (2015) utilizou o PSM (*Process Simulaton Model*) com a separação da acidogênese em um reator CSTR, e em outro reator CSTR a combinação da acetogênese e metanogênese. O método NRTL foi utilizado para a Simulação 4a digestão de resíduos orgânicos. Para os dejetos de aves a predição de produção de biogás foi menor, uma vez que este tipo de resíduo possui maior conteúdo de cinzas, menor fração biodegradável e o pH de 8,4 foi maior do que os resíduos de cozinha, predizendo $59,968 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de biogás. Já o resíduo de cozinha $78,346 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de biogás predito. Estes resultados, para digestão em dois estágios, foram considerados eficientes para a produção de CH_4 e passíveis para análise econômica e energética.

Serrano (2011), desenvolveu um modelo integrado do ADM1 e Angelidaki *et al.* (1999) para modelar e simular uma planta de produção de biogás que utiliza o efluente do processo de produção do bioetanol. Assim, o objetivo foi formular um modelo capaz de prever a degradação de diferentes fontes de alimentação, considerado as faixas mesofílica e termofílica, com balanços de massa e energia acurados por meio da utilização do método NRTL, com a possibilidade de otimização em termos de energia e viabilidade econômica. Embora os objetivos não tenham sido completamente alcançados devido à várias considerações, o estudo traz um vasto levantamento bibliográfico de valores de parâmetros e particularidades a respeito das propriedades de diversos componentes considerados.

3.4.5 Solubilidade do Metano

O estudo da solubilidade é primordial já que operações em diversas áreas como em processos industriais e tratamento de esgoto sofrem influência desta propriedade. Especialmente se tratando de poluentes orgânicos, onde existem hidrocarbonetos sendo transportados, a solubilidade passa a ser relevante devido às preocupações ambientais e regulamentações acerca de componentes orgânicos em correntes de água ou efluentes. Uma avaliação termodinâmica destes sistemas requer um estudo aprofundado do equilíbrio de fases entre água e hidrocarbonetos gasosos em uma ampla faixa de temperatura e pressão, já que os hidrocarbonetos podem ser encontrados em condições CNTP ou também em reservatórios de pressão e temperatura mais elevadas (BEHROUZ, AGHAJANI, 2015; LETCHER; BATTINO, 2001).

Em meio aquoso ou onde hajam espécies que formam Pontes de hidrogênio, o

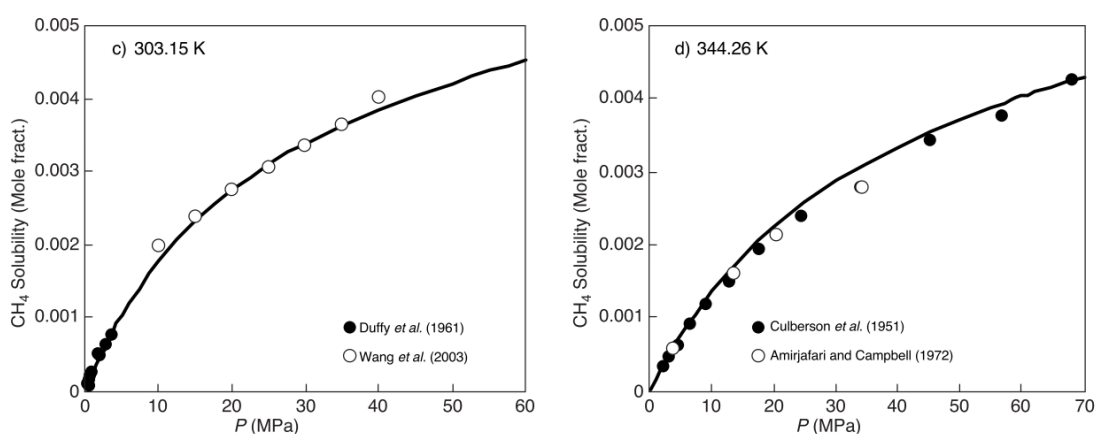
comportamento termodinâmico da solução será incomum, já que haverá fortes interações tanto entre moléculas de mesma espécie quanto de espécies diferentes. Isso irá afetar as propriedades termodinâmicas dos fluidos (HAGHIGHI *et al.*,2009).

Letcher, Battino (2001), reiteram que “semelhante dissolve semelhante”. Neste caso, a estrutura e a natureza da polaridade das moléculas é de fundamental importância para a determinação da sua solubilidade. Quanto maior a força de interação entre as moléculas soluto-solvente, mais solúvel o soluto será. Altos valores de solubilidade podem ser encontrados em espécies que ionizam/dissociam em água ou que embora não sejam ionizáveis tem forte interação molecular (realizam ponte de hidrogênio ou ligação dipolo-dipolo).

Diferente das espécies com alta solubilidade, o metano é um gás apolar e, conseqüentemente, é regido por fracas interações. Isso garante sua baixa solubilidade em meio aquoso.

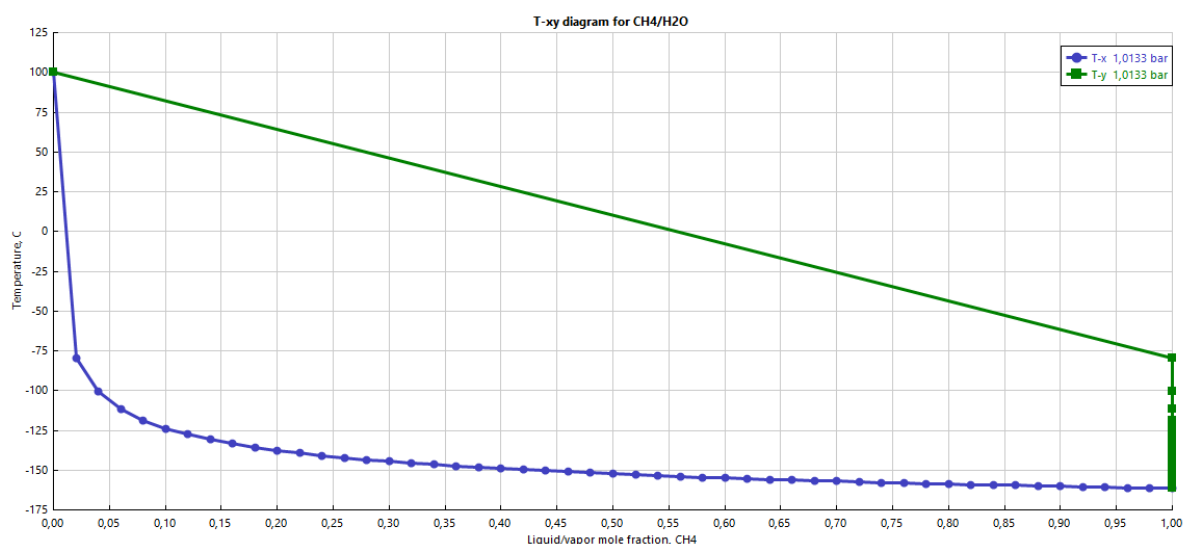
A Figura 4, exibe o comportamento de uma série de dados experimentais relatados em literatura, acerca da solubilidade do metano a diferentes pressões. Os autores fizeram os experimentos em uma faixa de temperatura ambiente, e variando a faixa de pressão. O meio continha apenas água e metano. É possível observar que a pressões em torno de 1 atm ($1,01325 \times 10^{-7}$ Mpa), a solubilidade do gás é cerca de 0,1% segundo experimentos de Duffy *et al.*(1961), Culberson *et al.*(1951) e Amirjafari & Campbell (1972). Observa-se também que este efeito é o mesmo para as duas temperaturas estudadas pelos autores.

Figura 4 – Solubilidade do Metano a 303,15 K e 344,26 K



Fonte: HAGHIGHI *et al.*,2009

O diagrama de fases CH₄-H₂O certifica este comportamento. Pela Figura 5 é possível notar que a 25°C, a solubilidade do metano em água (linha azul) é menor do que 2,5%.

Figura 5- Diagrama de fases CH₄-H₂O

Fonte: Aspen Properties, 2013.

As Figuras 4 e 5 permitem certificar que a solubilidade do metano é de fato muito baixa, não podendo ser encontrados altos teores de gás dissolvido em água à pressão e temperatura ambiente.

Serra *et al.* (2006) calcularam a solubilidade de metano em água pura e em meio fermentativo metanotrófico (onde atuam bactérias consumidoras de CH₄), relatando que o gás é 2,3% mais solúvel em água do que em meio fermentativo. Vale ressaltar que este resultado indica que a solubilidade do metano sofre uma pequena variação a depender do meio, mas permanece sempre baixa. Na Tabela 3 a solubilidade relatada pelos autores é exibida para duas temperaturas.

Tabela 3 – Solubilidade do Metano a 1 atm

| | Solubilidade (mol CH ₄ /mol H ₂ O) | |
|----------|--|-----------------------------|
| | H ₂ O | Meio fermentativo sintético |
| 298,15 K | 2,524 x10 ⁻⁵ | 2,492x10 ⁻⁵ |
| 308,15 K | 2,151 x10 ⁻⁵ | 2,090x10 ⁻⁵ |

Fonte: Adaptado de Serra *et al.* (2006).

Fatores como a taxa de utilização de substrato para geração do CH₄, tempo de detenção hidráulica, carga orgânica e a taxa de transferência de massa influenciam na solubilidade deste componente. Os autores Yeo *et al.*, (2015) concluíram que a vazão de gás produzido depende da concentração de matéria orgânica alimentada, o que controla a carga orgânica. Além disso, a taxa biológica de produção de gás foi maior do que a taxa de remoção do CH₄ saturado no fluxo de permeado, levando a uma concentração considerável deste componente dissolvido.

3.4.6 Metano dissolvido em efluente anaeróbio

Sabe-se que a obtenção de máxima eficiência de remoção de carga orgânica e conversão a CH₄ depende de diversos fatores, que podem ser de ordem biológica, físico-química e operacional. Temperatura, diluição, pH, teor de sólidos, presença de nutrientes, competição por substrato, composição da água residuária, agitação, velocidade de ascensão no caso de UASB, são algumas fontes que alteram o decorrer do processo.

Espera-se que todos os gases produzidos constituintes do biogás, especialmente o CH₄, sejam transferidos da fase líquida para a gasosa, garantindo maior fluxo de gás recuperado.

Como explicitado nas seções anteriores, o equilíbrio termodinâmico do sistema anaeróbio obedece a Lei de Henry, que relaciona as concentrações de substâncias nas fases em equilíbrio. Assim, esta lei permite verificar quanto o sistema se afasta do equilíbrio termodinâmico, o que influencia na transferência gás-líquido (SOUZA, 2011).

Com base nesta abordagem, autores relatam CH₄ dissolvido em efluentes de reatores UASB's (em grande maioria) e seus variantes, com concentrações que configuram um grau de saturação maior que o grau de saturação estimado pela lei de Henry, embora o CH₄ seja pouco solúvel em água. Isto caracteriza um problema de ordem ambiental e perda de potencial energético (CRONE *et al.*, 2016).

Em geral, as discussões a respeito de perdas do gás na fase líquida são embasadas nos aspectos operacionais. Temperatura, agitação, formação de bolhas no sistema e a forma como se dá o transporte dos constituintes da mistura são os principais pontos abordados.

Desta forma, há uma lacuna quanto à avaliação físico-química e termodinâmica. Especialmente esta última, por se tratar de um problema de equilíbrio de fases, pode apontar indícios sobre a causa deste problema, indicando se há alguma limitação termodinâmica no sistema que implique na supersaturação e possibilitando verificar a condição de equilíbrio para este sistema.

O grau de saturação pode ser obtido a partir da razão entre a estimativa da concentração média de CH₄ dissolvido e a concentração de saturação do CH₄, pela seguinte forma:

$$DS = \frac{[CH_{4dis}]}{[CH_{4sat}]} \quad (51)$$

A concentração de gás dissolvido pode ser obtida por meio de experimentos que consideram a constante de Henry. Ao se utilizar equações de equilíbrio mais rigorosas, a descrição do ELV será mais segura, uma vez que ao contabilizar o afastamento da idealidade a composição e demais propriedades de equilíbrio serão diferentes do caso ideal.

Na Tabela 4, são relatados resultados em que os autores verificaram concentrações de CH₄ dissolvido, para diferentes situações.

Tabela 4 – Metano dissolvido em efluentes de reatores (%)

| Autor | Reator | Grau de saturação (baseado na Lei de Henry) | % de CH ₄ dissolvido | Tipo do efluente avaliado |
|------------------------------|--------|---|---------------------------------|---------------------------|
| Souza <i>et al.</i> (2011) | UASB | 1,4 – 1,7 | 36-41% | Doméstico |
| Lobato (2011) | UASB | - | 11-17% | Doméstico |
| Yeo <i>et al.</i> (2015) | AnMBR | 2,2-2,5 | 76% | Água residuária diluída* |
| Cookney <i>et al.</i> (2012) | EGSB | - | 45% | Doméstico |

* Água residuária diluída sintética (com base em esgoto doméstico ou efluente industrial diluído)

No que diz respeito a composição do efluente, com base no próprio modelo ADM1, sabe-se que após a desintegração a composição passa a ser 10,4% carboidrato, 66,4% proteína, 3,2% lipídeo e 20% de material inerte (10% solúvel e 10% particulado (MENDES, 2016). Porém, esta informação não indica quais carboidratos, proteínas e lipídeos existem em maior porcentagem no substrato. Em relação a este fato, s trabalhos citados na Tabela 4 também não detalham esta especificação de composição.

Estes trabalhos corroboram que a transferência de massa do CH₄ para a fase gasosa em reatores UASB's passa a ser limitada pelas condições de mistura no sistema e baixas velocidades de movimentação do líquido. Em situações em que a taxa de produção de gás foi baixa, houve maior dificuldade de transferência deste para a fase gasosa. Com baixa produção de gás, a pressão parcial e concentração na fase solúvel também será baixa. Isto multiplicado pelo coeficiente de transferência de massa irá resultar em uma baixa taxa de transferência.

Por outro lado, segundo Yeo *et al.* (2015) um aumento da carga orgânica de alimentação faz com que a taxa de transferência de massa também aumente. Isto porque aumentar a carga orgânica faz com que haja maior produção de CH₄ no meio, com isso o termo multiplicado pela constante de transferência de massa será alto, e conseqüentemente, a taxa de transferência de massa irá aumentar. Ainda assim, este aumento da taxa de transferência não é proporcional à carga aplicada, de modo que haverá maior concentração de CH₄ dissolvido. A cobertura na superfície do reator e o tamanho da superfície líquida também influenciam a taxa de transferência. (CRONE *et al.*, 2016; VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994 *apud* LOBATO, 2011)

Yeo & Lee (2013) citam que concentrações de CH₄ acima da saturação também foram encontradas em AnMBR's completamente misturados. Aos 20 dias de experimento, embora a concentração média do gás dissolvido tenha sido próxima ao equilíbrio termodinâmico previsto, foram constatadas concentrações acima do valor de equilíbrio. Os autores justificaram que o sistema ainda estava operando em condições dinâmicas. Aos 40 dias, não houve detecção de CH₄ dissolvido acima de concentração de equilíbrio, indicando que a produção de metano pelas metanogênicas foi mais lenta do que a transferência de massa do gás para a gasosa. Assim, concluíram que um tempo mais longo de retenção de sólidos pode manter baixa a concentração de CH₄ dissolvido.

Pauss (1990) afirma que em estudo anterior foi encontrado um valor de supersaturação de 10-12 vezes maior que o valor do equilíbrio devido à alta taxa de produção de CH₄, vinculada a baixa taxa de transferência de massa. Neste trabalho, os autores fizeram os experimentos com reatores CSTR, UASB e UBF. Todos os modelos apresentaram baixo coeficiente de transferência de massa, aliado à presença de CH₄ dissolvido. Os resultados dos coeficientes de transferência de massa e valores de saturação encontrados são mostrados na tabela 5:

Tabela 5- Resultados experimentais

| $kLa \pm SD$ (h ⁻¹) | $[gas]L/[gas]L^* \pm SD$ |
|---------------------------------|--------------------------|
|---------------------------------|--------------------------|

| | | |
|-------------|------------------|-------------|
| CSTR | 0.09 ± 0.01 | 39 ± 7 |
| UASB | 0.02 ± 0.01 | 61 ± 50 |
| | 0.03 ± 0.01 | 41 ± 3 |
| UBF | 0.23 ± 0.04 | 59 ± 19 |
| | 0.03 ± 0.005 | 81 ± 16 |

Fonte: Adaptado de Paus *et al.*, (1990).

É importante salientar que embora os trabalhos aqui relatados se refiram em maioria a esgoto doméstico (diluído), este problema não é restrito apenas a esta condição. Batstone (2006) e Yeo & Lee *et al.* (2013) demonstram preocupação em relação aos efluentes de alta taxa, já que maiores concentrações de substrato e biomassa ativa colaboram para o aumento da taxa de utilização de substrato e com isso, maior produção de CH₄.

Como pode-se verificar, relatos de diversos autores afirmam que a perda do CH₄ seja relacionada às condições operacionais. Apesar disso, não foram encontrados trabalhos utilizando modelos mais rigorosos que demonstrem aumento da taxa de transferência de massa devido a variações operacionais. Ao mesmo tempo, do ponto de vista termodinâmico, há uma simplificação do comportamento do CH₄ com base em uma mistura binária ao invés de considera-lo como um componente de mistura contendo diversas outras espécies. Neste contexto, as interações moleculares passam a ser de importância, pois o sistema será composto por interação polar-apolar, apolar-apolar, eletrolítica, entre outras. Considerando o fato de que não há dados experimentais a respeito de todas estas relações, a necessidade de maiores investigações acerca de condições de equilíbrio por meio de modelagem se torna uma necessidade.

4 METODOLOGIA

A verificação da distribuição de fases do CH₄ produzido em processo anaeróbio foi realizada a partir da avaliação das condições de equilíbrio consideradas no modelo ADM1. Estas condições são baseadas em comportamento ideal de misturas multicomponentes, e podem ser verificadas a partir de uma solução mais detalhada frente ao modelo adotado.

Sabe-se que as incertezas relacionadas aos parâmetros de interação binária obtidos a partir de misturas binárias são relevantes, porém apresentam mais rigor do que a consideração das leis da idealidade. Esta pesquisa utiliza outra abordagem de método termodinâmico, de modo que as não idealidades da mistura sejam consideradas. Desta forma, foram realizadas 5 (cinco) simulações para esta investigação, que foram estabelecidas de acordo com as reações consideradas e os componentes especificados, para a verificação da influência na predição final de gases e conseqüentemente, da distribuição de fases do CH₄.

Nas subseções seguintes, será apresentado um detalhamento do modelo ADM1 utilizado e posteriormente os modelos termodinâmicos, que possibilitam entender os níveis de incerteza adotados nesta avaliação.

4.1 MODELO ADM1

Esta pesquisa faz parte de uma linha de investigação previamente iniciada por pesquisadores do grupo, com respeito a modelagem anaeróbia com ADM1. Mendes (2016) destacou em sua tese a necessidade de uma alternativa para simplificar o tratamento terciário de efluentes e reduzir os custos originados desta etapa. Esta investigação se deu pelo desenvolvimento de uma extensão ao modelo tradicional ADM1 por meio da inclusão do processo de Remoção Simultânea de Carbono e Nitrogênio, que configura uma integração de etapas de pós tratamento e menor consumo de energia.

Posteriormente, foi desenvolvida para este modelo uma otimização numérica via método *Extremum Seeking*, visando otimizar o controle de diluição do sistema por meio de perturbações periódicas, para garantir uma produção ótima de gás metano. Em outra pesquisa, o modelo proposto por Mendes (2016) na linguagem Matlab®, foi convertido para a linguagem de programação R®, visto que é uma das mais utilizadas atualmente e é *open-source*.

Esta investigação se originou como uma das subdivisões da linha de pesquisa desta equipe, abordando pontos que até então não haviam sido explorados nas pesquisas anteriores.

A priori, a escolha do modelo ADM1 utilizado não interfere diretamente nas conclusões quanto à avaliação da concentração de CH₄ em fase líquida no que se refere a escolha da equação de equilíbrio.

Portanto, foi utilizada a extensão do modelo ADM 1 proposta por Mendes (2016), implementada em Matlab®, para a modelagem da digestão anaeróbia de lodo de esgoto em condições mesofílicas em reator CSTR.

Para a avaliação termodinâmica, as simulações foram realizadas no software Aspen Plus®. Isto porquê as equações termodinâmicas exigem um grande número de parâmetros e propriedades das espécies envolvidas.

Na Tabela 6, a composição da corrente de entrada é explicitada. Nos dois softwares, foram estabelecidas as mesmas condições físicas e de composição de entrada proposta no trabalho de Mendes (2016).

Tabela 6- Variáveis de entrada do ADM1

| | Componente | Concentração (KgCODm⁻³) |
|------------|-----------------------|---|
| S_{va} | Valerato total | 0 |
| S_{bu} | Butirato total | 0 |
| S_{pro} | Propionato total | 0 |
| S_{ac} | Acetato total | 0 |
| S_{H_2} | Hidrogênio | 0 |
| S_{CH_4} | Metano | 0 |
| SIC | Carbono inorgânico | 0.08 |
| SIN | Nitrogênio inorgânico | 0.0197 |
| SI | Inerte | 0 |
| X_{XC} | Compósito | 1.183 |
| X_{CH} | Carboidrato | 0 |
| X_{pr} | Proteína | 0 |
| X_{li} | Lipídeo | 0 |
| X_{aa} | Aminoácido | 0.7244 |
| X_{C_4} | Valerato + butirato | 0.6141 |
| X_{pro} | Proteína | 0.4093 |
| X_{ac} | Acetato | 0.5116 |
| X_{H_2} | Hidrogênio | 0.614 |
| XI | Inerte particulado | 0 |
| S_{cat} | Cátions | 0.045 (kmol m ⁻³) |
| S_{an} | Ânions | 0.004 (kmol m ⁻³) |

| | |
|-------------|--|
| S_{hva} | 0 |
| S_{hbu} | 0 |
| S_{hpro} | 0 |
| S_{hac} | 0 |
| S_{hco_3} | 0 (kmolC m ⁻³) |
| S_{nh_3} | 0 |
| $S_{h,ion}$ | 1e ⁻⁷ (kmolH ⁺ m ⁻³) |

4.2 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Ferramentas de simulação permitem reproduzir e avaliar o comportamento de processos e plantas industriais de modo preciso. Por meio de modelos de equipamentos e dados de operações medidos, a simulação ganha importância tanto para a verificação das condições e eficiência de um processo em operação quanto para avaliação de possíveis cenários. Isto se dá por meio de balanço de massa e energia, considerando abordagens de equilíbrio químico e de fases.

O Aspen Plus® é um simulador vastamente utilizado, apresentando uma ampla biblioteca de propriedades e métodos de avaliação termodinâmica (pacotes termodinâmicos) e outras possibilidades como otimização, análise de sensibilidade, regressão de propriedades. Além disso, este simulador retorna os resultados em uma interface amigável ao usuário, por meio de tabelas e gráficos, e permite a conexão com outros programas. (ASPENTECH, 2013)

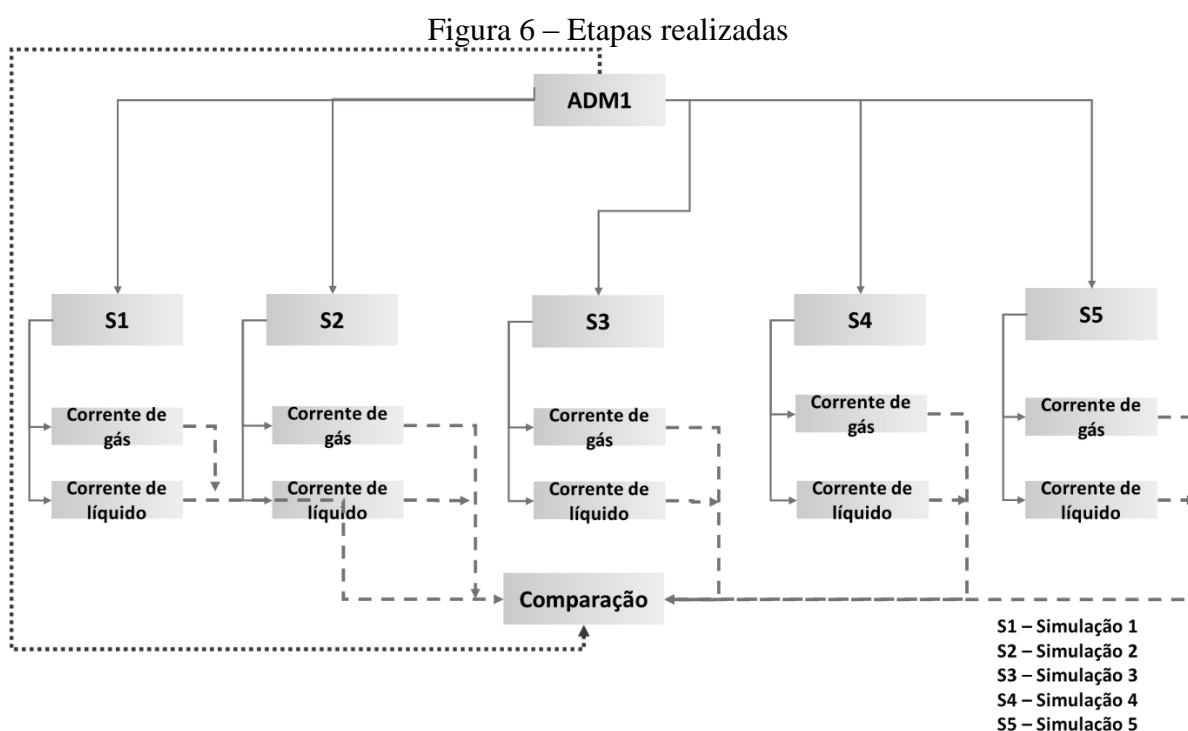
No ADM1, a degradação da matéria orgânica nas etapas já citadas e a composição da mistura é dada em função de 13 parcelas de componentes (solúveis e particulados), considerando os carboidratos, proteínas e lipídeos, além de inertes e compósitos.

Embora esta representação seja muito utilizada nos trabalhos de modelagem, ela se apresenta um tanto simples, pois é válido saber quais moléculas de fato compõem cada parcela de componente. Na realidade, sabe-se que diferentes moléculas de aminoácidos, proteínas e lipídeos vão compor o substrato e dentro de um mesmo grupo funcional podem haver moléculas de diferentes tamanhos. Tudo isto afeta as interações que irão ocorrer, a solubilidade dos gases, a energia disponível no sistema e obviamente o resultado final obtido.

Desta forma, foi realizada uma integração entre o Matlab® e o Aspen Plus®, para avaliar as condições de equilíbrio no Aspen por meio da integração de equações diferenciais não lineares do ADM1. No Matlab®, estas equações são solucionadas pelo método ODE15s,

com tolerância padrão de erro relativo equivalente a $1e-3$ e absoluto $1e-6$.

A cada iteração ao longo do tempo, o ADM1 avança um passo na sua etapa de degradação e produção de gás, e sua composição é enviada a cada instante de tempo para o Aspen Plus®, onde se aplica o método termodinâmico. Ao final, a resposta de cada software para a produção dos componentes foi verificada. Isto é feito para cada uma das simulações propostas. Vale ressaltar, que as informações provenientes do Matlab® já se encontravam previamente modeladas pelo modelo ADM1 proposto. Na Figura 6 é possível verificar as etapas realizadas.



Uma vez que mais de uma simulação foi realizada, a metodologia para cada uma delas segue explicitada. Inicialmente, será discorrido sobre os dois métodos termodinâmicos testados.

4.2.1 Método termodinâmico

Foram realizadas simulações utilizando dois dos métodos disponíveis no simulador: ELECNRTL e Ideal. As particularidades dos métodos se encontram discutidas no item 3.4.3.

O pacote ELECNRTL foi utilizado em trabalhos relacionados ao aproveitamento energético e purificação de biogás, inclusive utilizando o modelo ADM1 como o preditor de vazão biogás. (SERRANO, 2011; NGUYEN, 2014; BIERNACKI, 2014). Com a constatação de que as condições do problema abordado se enquadram nos requisitos do método, optou-se por fazer as simulações por meio dele.

O método ideal utiliza a Lei de Henry e a Lei de Raoult e foi usado para fins de verificação se a simulação sofria influência do método selecionado. Além disso, pode-se dizer que este é o método do ADM1.

Uma série de parâmetros são necessárias para a representação do processo, sendo obtidos por meio da própria biblioteca do simulador, com base no DECHEMA e NIST ou ainda, coletados de volumes da série DECHEMA. Alguns parâmetros foram obtidos de Serrano (2011). Todas as propriedades estão indicadas no Apêndice B.

4.2.2 Simulação 1: Reações de equilíbrio juntamente com as principais reações do processo

A. Lista de componentes

A representação no Aspen Plus®, exige uma melhor caracterização dos componentes presentes no efluente. Com base no modelo de Angelidaki *et al.* (1999) para substratos complexos, Serrano (2011) pondera que os aminoácidos presentes nos resíduos de processo de biorefinaria com maior representatividade são: Glicina, Alanina, Prolina, Hidroxiprolina, Ácido glutâmico e Arginina, com composição de 25,5%, 8,7%, 18%, 14,1%, 11,4% e 8,1%, respectivamente. Desta forma, a molécula de glicina foi escolhida para ser o aminoácido representativo, já que segundo esta especificação está presente em maior quantidade.

Os ácidos voláteis foram representados pelo ácido acético, ácido propiônico, butírico e valérico. A biomassa foi representada pela molécula representativa $C_5H_7NO_2$. Isto porque, uma vez que se optou por colocar as principais reações do processo anaeróbico, tem sido mais comum na literatura (SERRANO 2011; RAJENDRAN *et al.*, 2016; NGUYEN, 2014) encontrar as reações considerando esta molécula do que a parcela de biomassa proveniente de cada componente (como é especificada no ADM1).

Desta forma, a caracterização no simulador se deu como é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7- Componentes na alimentação

| Componente | Fórmula | Componente | Fórmula |
|-----------------------|---------|---------------------------|------------------|
| Carbono Inorgânico | C | Monossacarídeo (Dextrose) | $C_6H_{12}O_6$ |
| Nitrogênio Inorgânico | N | Aminoácido (glicina) | $C_2H_5NO_2$ -D1 |

| | | | |
|--------------------|--------------------|------------------------|--------------|
| Ácido Butírico | $C_4H_8O_2$ | Biomassa | $C_5H_7NO_2$ |
| Ácido Valérico | $C_5H_{10}O_{2-4}$ | Ácido Carbônico | H_2CO_3 |
| Ácido Propiônico | $C_3H_6O_2$ | CO_3^{--} | CO_3^{2-} |
| Ácido Acético | $C_2H_4O_{2-1}$ | Amônio | NH_4^+ |
| Hidrogênio | H_2 | Gás Nitrogênio | N_2 |
| Metano | CH_4 | Inerte | $C_5H_7NO_2$ |
| Dióxido de Carbono | CO_2 | Trióxido de Nitrogênio | NO_3 |
| Cátions | H^+ | Óxido Nítrico | NO |
| Ânions | OH^- | Dióxido de Nitrogênio | NO_2 |
| Íon Valerato | $C_5H_{10}O_{2-4}$ | Óxido nitroso | N_2O |
| Íon Butirato | $C_4H_8O_2$ | Nitrogênio | N_2 |
| Íon Propionato | $C_3H_6O_2$ | Óxido Nítrico | NO |
| Íon Acetato | CH_3COO^- | Óxido Nitroso | N_2O |
| Carbonato | HCO_3^- | Água | H_2O |
| Amônia | NH_3 | Nitrogênio | N_2 |
| Gás Metano | CH_4 | Gás Hidrogênio | H_2 |
| Gás CO_2 | CO_2 | | |

As propriedades físicas dos componentes foram obtidas por meio da biblioteca disponível no software, e as que não estavam especificadas foram obtidas pela coleção do *Dechema* (1982). Há ainda, alguns componentes que tiveram propriedades aproximadas de

outros, pela similaridade estrutural. No Apêndice B, é possível verificar as propriedades utilizadas.

B. Lista de reação

Optou-se por representar no simulador as principais reações do processo. Isto inclui acidogênese, acetogênese, metanogênese, degradação de aminoácidos e as reações ácido-base, baseadas no ADM1. Não foi possível representar exatamente as reações como estão inseridas no ADM1. Porém, as reações de degradação adicionadas foram baseadas em literatura prévia (SERRANO 2011, RAJENDRAN, 2016)

As reações ácidos-base foram implementadas no simulador como de equilíbrio, e as demais como estequiométricas. Portanto, as constantes utilizadas foram obtidas a partir do ADM1, e as que não se conseguiu obter o valor pelo modelo, foram obtidas de Rajendran *et al.* (2016).

Esta etapa foi realizada desta forma porque havia a intenção de primeiramente representar fielmente o modelo ADM1 no Aspen Plus®, sem qualquer interação entre os softwares, para verificar se os valores obtidos eram próximos. Para isto, inicialmente dados de composição para um determinado instante de tempo t foram alimentados no Aspen e a simulação foi realizada. Verificado que os resultados para o instante de tempo do teste foram similares, foi certificada a obtenção de uma Simulação com boa representatividade.

Depois disso o ADM1 foi vinculado ao simulador, pois não se conseguiu realizar as iterações até o estado final das reações apenas no Aspen Plus®, sendo necessário conectar os softwares. Esta interação foi realizada através de comandos específicos que permitem o envio e recebimento de dados entre os softwares.

Cada etapa do processo representada no Aspen Plus® engloba um conjunto de reações inerentes à fase de degradação específica, como degradação de aminoácidos, acetogênese e acidogênese, ácido-base e metanogênese. As reações relacionadas à cada uma destas etapas são exibidas na Tabela 8:

Tabela 8 - Lista de reações consideradas

| | |
|--------------|--|
| Acidogênese | $C_2H_5NO_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + NH_3$ |
| | $C_6H_{12}O_6 + 0,1115NH_3$ $\rightarrow 0,1115C_5H_7NO_2 + 0,744C_2H_4O_2 + 0,5C_3H_6O_2 + 0,4409C_4H_8O_2 + 0,6909CO_2 + 1,0254H_2O$ |
| Acetogênese | $C_3H_6O_2 + 0,06198NH_3 + 0,314336H_2O$ $\rightarrow 0,06198C_5H_7NO_2 + 0,9345C_2H_4O_2 + 0,6604120 CH_4 + 0,160688CO_2 + 0,00055 H_2$ |
| | $C_4H_8O_2 + 0,0653NH_3 + 0,8038H_2O + 0,0006H_2 + 0,5543CO_2 \rightarrow 0,0653C_5H_7NO_2 + 1,8909C_2H_4O_2 + 0,446CH_4$ |
| | $C_5H_{10}O_2 + 0,0653NH_3 + 0,5543CO_2 + 0,8044H_2O$ $\rightarrow 0,0653C_5H_7NO_2 + 0,8912C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + 0,4454CH_4 + 0,0006H_2$ |
| Metanogênese | $C_4H_4O_2 + 0,022NH_3 \rightarrow 0,022C_5H_7NO_2 + 0,945CH_4 + 0,066H_2O + 0,945CO_2$ |
| | $14,4976H_2 + 3,8334CO_2 + 0,0836NH_3 \rightarrow 0,0836C_5H_7NO_2 + 3,4154CH_4 + 7,4996H_2O$ |
| Ácido – base | $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ |
| | $C_2H_4O_2 \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ |
| | $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ |
| | $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ |
| | $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ |
| | $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ |

4.2.3 Simulação 2: Reações de equilíbrio, incluindo pares de AGV, método Ideal

A. Lista de reação

Esta simulação foi baseada na Simulação 1, porém apenas as reações ácido-base foram consideradas, sendo implementado também as reações de equilíbrio para os ácidos voláteis: ácido butírico, valérico e propiônico. Assim, é como se as reações relacionadas à atividade microbiológica não fossem de interesse para o sistema. É importante ressaltar que o método ideal foi utilizado nesta simulação, como forma de verificar se a abordagem do ADM1 e a do Aspen Plus®, utilizando o mesmo método, resultaria na mesma predição, considerando apenas as reações de equilíbrio. Os componentes utilizados são os da Tabela 7, e as reações foram implementadas da forma exibida na Tabela 9:

Tabela 9- Conjunto de reações de equilíbrio

| | |
|--------------|--|
| Ácido – base | $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ |
| | $C_2H_4O_2 \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ |
| | $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ |
| | $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ |
| | $C_3H_6O_2 \leftrightarrow C_5H_9O_2^- + H^+$ |
| | $C_4H_8O_2 \leftrightarrow C_4H_7O_2^- + H^+$ |
| | $C_5H_{10}O_2 \leftrightarrow C_5H_9O_2^- + H^+$ |

4.2.4 Simulação 3: Reações de equilíbrio, desconsiderando os pares de AGV, método Ideal

A. Lista de reação

Esta simulação se baseia na Simulação 1 com o método ideal, porém considera-se apenas o equilíbrio ácido-base, sem os pares de ácidos voláteis. Isso foi realizado para verificar se a presença dos AGV's provocaria diferença na predição final. Os componentes utilizados são representados na Tabela 7 e a lista de reação é exibida na Tabela 10.

Tabela 10- Lista de reação

| | |
|--------------|---|
| Ácido – base | $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ |
| | $C_2H_4O_2 \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ |

| | |
|--|---|
| | $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ |
| | $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ |
| | $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ |
| | $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ |

4.2.5 Simulação 4: Reações de equilíbrio incluindo AGV, método ELECCTRL

A. Lista de componentes

Nesta simulação, uma nova lista de reação foi definida. Os componentes que compuseram a corrente de entrada desta simulação seguem indicados na Tabela 11, e as reações consideradas são exibidas na Tabela 12. O método ELECCTRL foi escolhido, para verificar se a consideração eletrolítica dos íons presentes e, com isso, a não idealidade da mistura alteraria a predição final.

Tabela 11 – Componentes alimentação

| Componente | Fórmula | Componente | Fórmula |
|-----------------------|---|----------------------|---|
| Carbono Inorgânico | C | Gás Hidrogênio | H ₂ |
| Nitrogênio Inorgânico | N | Gás Nitrogênio | N ₂ |
| Ácido Butírico | C ₄ H ₈ O ₂ | Àgua | H ₂ O |
| Ácido Valérico | C ₅ H ₁₀ O ₂₋₄ | Biomassa | C ₅ H ₇ NO ₂ |
| Ácido Propiônico | C ₃ H ₆ O ₂ | CO ₃ -- | CO ₃ ²⁻ |
| Ácido Acético | C ₂ H ₄ O ₂₋₁ | Amônio | NH ₄ ⁺ |
| Hidrogênio | H ₂ | Aminoácido (glicina) | C ₂ H ₅ NO ₂ -D1 |
| Metano | CH ₄ | Nitrogênio | N ₂ |
| Inerte | C ₅ H ₇ NO ₂ | Dióxido de Carbono | CO ₂ |

| | | | |
|----------------|----------------|--------------------------|-------------------|
| Cátions | H^+ | Ácido Oleico | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Ânions | OH^- | Ácido glutâmico | $C_5H_9NO_4$ |
| Ìon Valerato | $C_5H_{10}O_2$ | Prolina | $C_5H_9NO_2$ |
| Ìon Butirato | $C_4H_8O_2$ | Hidrônio | H_3O^+ |
| Ìon Propionato | $C_3H_6O_2$ | Propionato (biomassa) | 0 |
| Íon Acetato | CH_3COO^- | Acetato (biomassa) | 0 |
| Carbonato | HCO_3^- | Glicina (biomassa) | 0 |
| Amônia | NH_3 | Hidrogênio (biomassa) | 0 |
| Íon hidrogênio | H^+ | Gás CO_2 | CO_2 |
| Gás Metano | CH_4 | | |

B. Lista de reação

Nesta simulação, foram consideradas reações ácido-base incluindo para os ácidos voláteis. Vale ressaltar que embora tenham sido representados algumas parcelas referentes à biomassa, posteriormente, elas não foram incluídas na simulação, uma vez que não fazem parte das reações de equilíbrio do ADM1.

Tabela 12- Reações ácido-base

| | |
|--------------|--|
| Ácido – base | $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ |
| | $C_2H_4O_2 \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ |
| | $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ |
| | $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ |
| | $C_3H_6O_2 \leftrightarrow C_5H_9O_2^- + H^+$ |
| | $C_4H_8O_2 \leftrightarrow C_4H_7O_2^- + H^+$ |
| | $C_5H_{10}O_2 \leftrightarrow C_5H_9O_2^- + H^+$ |

4.2.6 Simulação 5: Reações de equilíbrio para CO₂, H₂O e NH₃, método ELECNRTL

A. Lista de componentes

Assim como a Simulação 4, esta foi realizada utilizando-se o método ELECNRTL, para verificar a influência eletrolítica na predição final. Os componentes inicialmente enviados são indicados na Tabela 13 e as reações ácido-base implementadas são exibidas Tabela 14.

Tabela 13- Lista de componentes

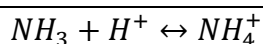
| Componente | Fórmula | Componente | Fórmula |
|--------------------|--|-------------------------|---|
| Hidrogênio | H ₂ | Trioleína | C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆ |
| Nitrogênio | N ₂ | Amônio | NH ₄ ⁺ |
| Metano | CH ₄ | Aminoácido (glicina) | C ₂ H ₅ NO ₂ -D1 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | Ácido Oleico | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ |
| Ácido Butírico | C ₄ H ₈ O ₂ | Ácido glutárico | C ₄ H ₇ NO ₄ |
| Ácido Valérico | C ₅ H ₁₀ O ₂ -4 | Ácido Aspártico | C ₅ H ₉ NO ₂ |
| Ácido Propiônico | C ₃ H ₆ O ₂ | Ácido Acético | C ₂ H ₄ O ₂ -1 |
| Carbonato | HCO ₃ ⁻ | Cátions | H ⁺ |
| Amônia | NH ₃ | Ânions | OH ⁻ |
| Água | H ₂ O | | |

B. Lista de reação

Nesta simulação, foram consideradas 3 reações ácido base, pois inicialmente as propriedades relacionadas aos ácidos voláteis necessárias para a simulação termodinâmica não haviam sido obtidas. Também não houve consideração dos ácidos voláteis.

Tabela 14- Lista de reações

| | |
|-----------------|---|
| Ácido - base | $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ |
| | $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ |



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulação 1: Reações de equilíbrio juntamente com as principais reações do processo

Como esclarecido no item 4.2.2, optou-se por representar no Aspen Plus® as principais etapas consideradas no ADM1, para verificar se a simulação termodinâmica era capaz de gerar os mesmos resultados, ou valores próximos aos do ADM1. Para isso, os dados de composição em um determinado instante de tempo foram considerados na simulação, neste caso sem integração com o Matlab®, e ao final os valores da simulação foram comparados aos do Matlab®, para o mesmo instante de tempo. Uma vez que os resultados foram similares, este resultado indica que a simulação termodinâmica é capaz de representar o processo descrito no ADM1. Após esta verificação, a simulação foi então vinculada com o Matlab® para cada instante de tempo, configurando a Simulação 1.

Os resultados da Simulação 1, em que se considerou reações principais para cada etapa do processo anaeróbio, com exceção das reações de equilíbrio, são expostos nas Figuras 7 e 8 em função das concentrações das duas predições, para a fase gasosa.

A linha tracejada em azul indica a predição do ADM1, e a rosa indica a predição do Simulador Aspen Plus®. Assim, é possível comparar os dois resultados.

Este resultado foi obtido utilizando o método ELECNRTL e posteriormente o IDEAL, em uma Simulação em que buscou-se representar as principais reações de cada etapa do processo anaeróbio. É possível notar, que desta forma, o simulador externo prevê o mesmo que o modelo ADM1.

Figura 7- Simulação 1: Predição ADM1 e Aspen Plus

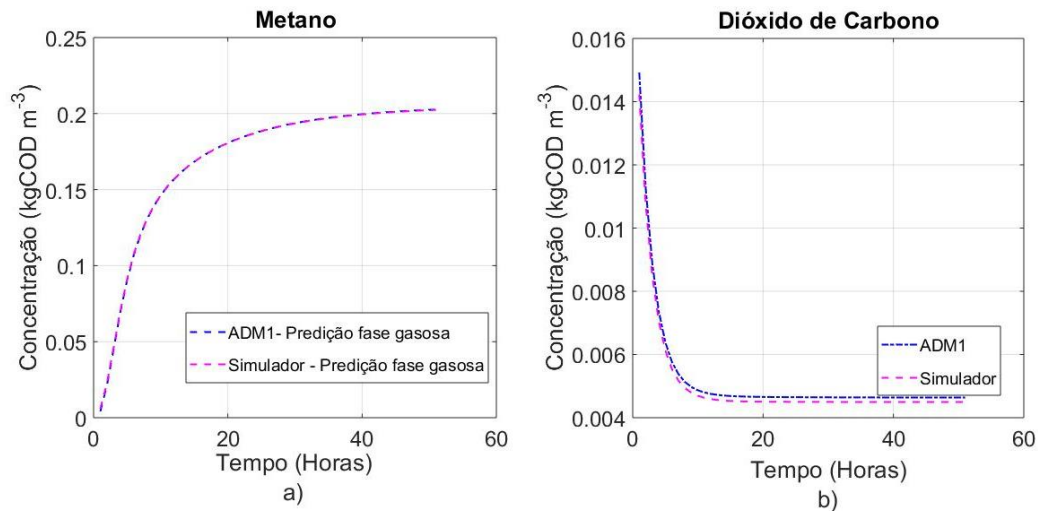
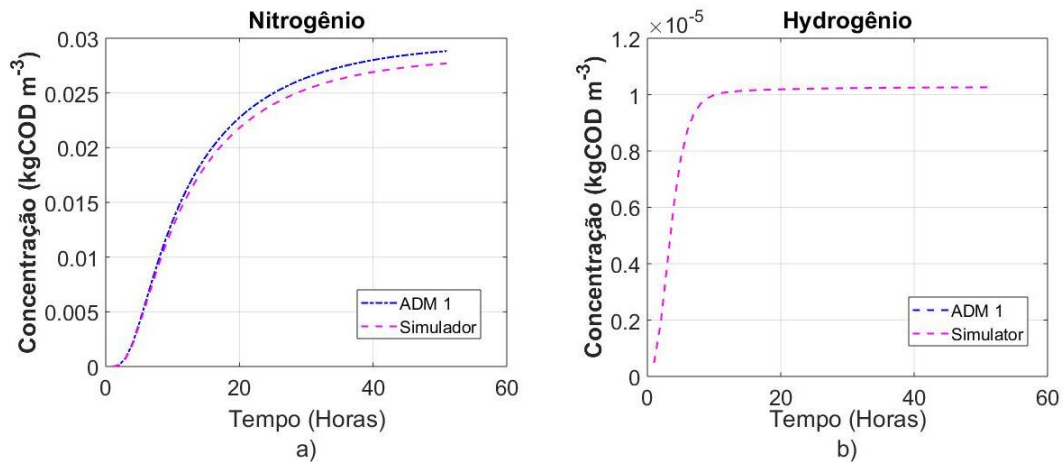


Figura 8- Simulação 1: Predição ADM1 e Aspen Plus



Observa-se que na Figura 7a, em relação ao metano, indica uma concentração crescente do componente com o passar do tempo. No início do processo não há CH₄, mas com o decorrer das reações ele é produzido no meio. Ao mesmo tempo em que ocorre a sua produção, é possível notar uma redução da concentração de CO₂, observada no gráfico ao lado direito.

Na Figura 8b é exibido um comportamento de concentração crescente para no gás nitrogênio, assim como de hidrogênio. Embora o gás hidrogênio seja consumido pelas metanogênicas hidrogenotróficas, observa-se que sua concentração aumenta e depois se mantém constante, sem haver redução. Também é possível notar que se mantém baixa, para que não haja risco de toxicidade ao sistema. Embora o hidrogênio seja consumido no sistema, a sua produção ocorre em uma proporção maior que sua utilização.

Além disso, é possível perceber que para este caso, o método escolhido pouco influenciou nos resultados obtidos.

A fase vapor apresenta um valor predito bem próximo ao do ADM1, sendo as diferenças

relativas da ordem de grandeza de 10^{-3} . Este valor pode ser considerado baixo, uma vez que a tolerância padrão no Aspen Plus® é 1×10^{-4} e no Matlab® é 1×10^{-3} .

Nota-se que a maior diferença se dá para o N_2 e, que à medida que a concentração de gás aumenta, a diferença entre as predições também aumenta. Possivelmente, isso se deve à simplificação da representação das espécies nitrogenadas no simulador, uma vez que se representou apenas o N_2 nas reações incluídas e, no ADM1, há a representação de óxidos de nitrogênio como nitrito, nitrato, óxido nítrico e óxido nitroso.

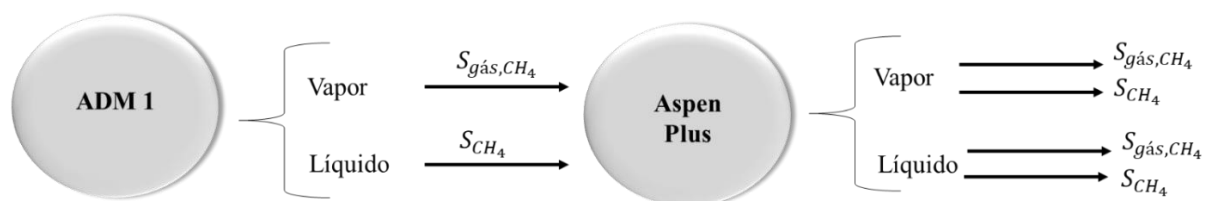
O CO_2 apresenta um valor inicialmente elevado em comparação aos outros, mas que diminui à medida que a concentração do gás também diminui, até atingir o estado estacionário. Este comportamento indica que o CO_2 presente na fase líquida (ácido carbônico) está sendo utilizado pelas bactérias hidrogenotróficas para a produção de metano, uma vez que a concentração de metano aumenta com a redução de CO_2 . Verifica-se que no início do processo existe uma maior concentração de CO_2 no meio que ao longo do tempo vai decaindo. Isto configura uma particularidade do modelo, que pode estar considerando maior quantidade de CO_2 no início do processo, para garantir a ocorrência da rota hidrogenotrófica e com isso, considerar que todo o CO_2 se converte em CH_4 .

Em relação à fase líquida, é importante deixar claro que no ADM1 há duas correntes de CH_4 :

- I. a corrente denominada Gás Metano ($S_{gás,CH_4}$), na fase vapor;
- II. a corrente de gás metano dissolvido na fase líquida (S_{CH_4});

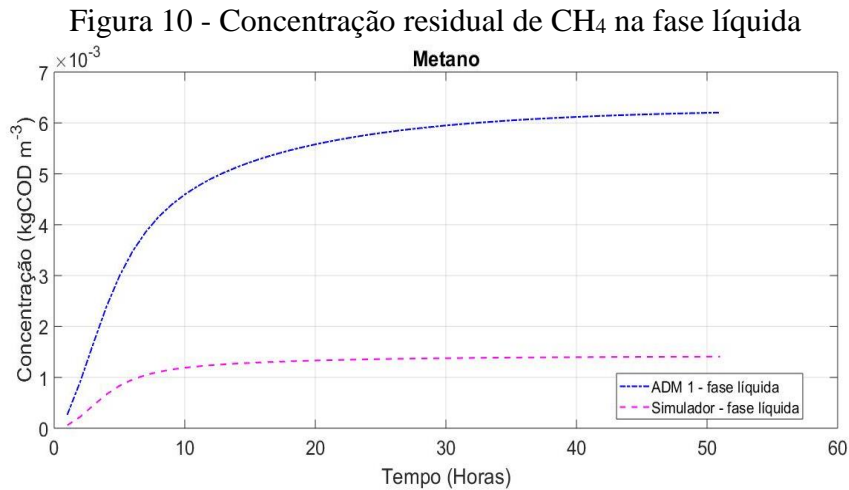
Porém, no Aspen Plus® esta condição é modificada, uma vez que estas duas correntes estarão presentes tanto na corrente de fase líquida como na fase gasosa, ao fim do processo. A Figura 9 ilustra a diferença na distribuição das fases do metano no ADM1 e no Aspen Plus®.

Figura 9- Esquema representativo da distribuição das correntes de CH_4



Assim, para o método ideal o Aspen Plus® predisse uma concentração residual de $0,0014 \text{ kgCODm}^{-3}$ de gás metano ($S_{gás,CH_4}$) dissolvido em corrente líquida ao final do processo, como

se observa na Figura 10. Em azul, é mostrada a concentração residual predita no Aspen Plus® pela corrente S_{CH_4} e em rosa, a concentração residual predita no Aspen Plus® pela corrente $S_{gás_{CH_4}}$

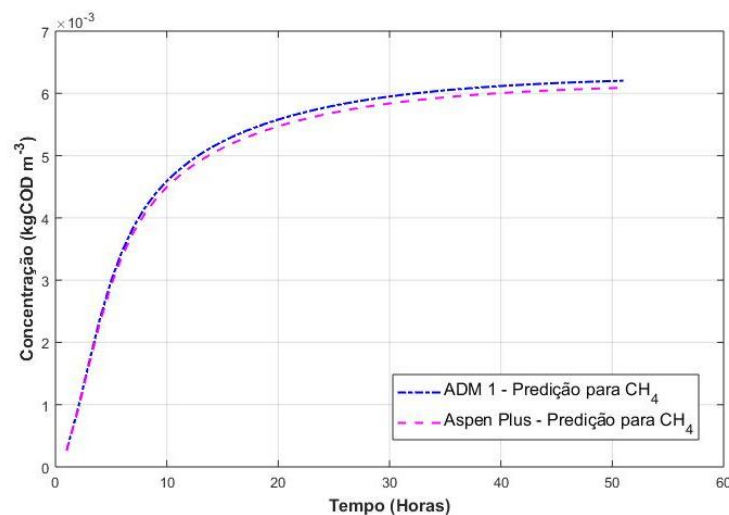


Já para o método eletrolítico, o Aspen Plus indicou uma concentração residual de metano correspondente à corrente $S_{gás_{CH_4}}$ de $0,0037 \text{ kgCODm}^{-3}$.

Em relação à corrente S_{CH_4} a concentração deste componente prevista pelo Aspen Plus® também é equivalente à predita pelo ADM1. Vale ressaltar que a distribuição das fases ocorreu de modo diferenciado. Uma vez que há o desmembramento de fases desta corrente exibido na Figura 11, a maior parte do metano predito pelo Aspen Plus® compõe a corrente de vapor.

Apesar disso, ao se comparar as previsões do ADM1 e as do Aspen para esta corrente, Simulação 1, verifica-se que são atingidos valores semelhantes em ambos os métodos, independente da distribuição. A Figura 11 exibe as previsões de CH_4 relacionados à corrente S_{CH_4} no ADM1 e no Aspen Plus®.

Figura 11 – Predição de Metano relativo à corrente S_{CH_4}



Ou seja, enquanto no ADM1 a corrente S_{CH_4} , é equivalente à concentração de Metano dissolvido, ao realizar a simulação no Aspen Plus, esta corrente não mais engloba uma parcela dissolvida na fase líquida, mas sim passa a compor a fase gasosa.

Como dito anteriormente, o método termodinâmico utilizado não influenciou este resultado e segundo a simulação termodinâmica a distribuição de fases se dá de modo diferenciado do ADM1, levando à obtenção de uma baixa concentração de metano de fato dissolvido em corrente líquida. Para a corrente $S_{gásCH_4}$ este valor na corrente líquida é $0,0014 \text{ kgCODm}^{-3}$ e para a corrente S_{CH_4} este valor é de $4.2832 \times 10^{-5} \text{ kgCODm}^{-3}$, segundo a distribuição do Aspen Plus.

5.2 Simulação 2: Reações de equilíbrio, incluindo pares de AGV, método Ideal

A Simulação 2 foi feita considerando apenas as reações ácido-base e com o método ideal, não se considerando as reações biológicas. Neste sentido, observa-se que com exceção do CO_2 , para todos os outros gases a predição do simulador termodinâmico é a mesma do ADM1. Isso confirma que em relação ao equilíbrio termodinâmico, simular as mesmas reações de equilíbrio dispostas no ADM1 foi suficiente para representar o perfil de variação dos componentes.

Na Figura 12, são exibidas as predições das concentrações relacionadas às fases gasosas para o Metano (corrente $S_{gásCH_4}$) e o gás carbônico ($S_{gásCO_2}$). Na Figura 13 se exhibe as predições para o nitrogênio e hidrogênio. Para o CH_4 , N_2 e H_2 , observa-se que os valores das predições são os mesmos, destacando-se que para o N_2 , a mesma diferença discutida no tópico anterior permaneceu.

Figura 12 – Predição de concentração ADM1 e Aspen Plus

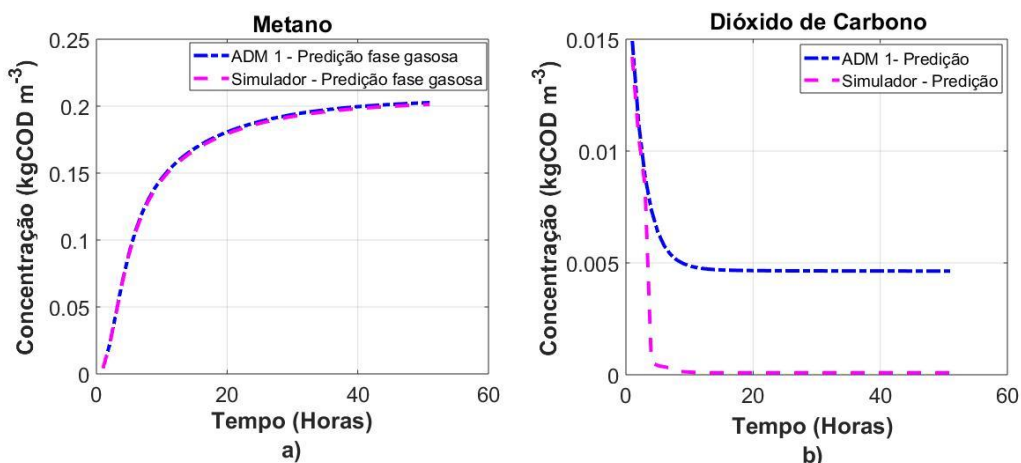
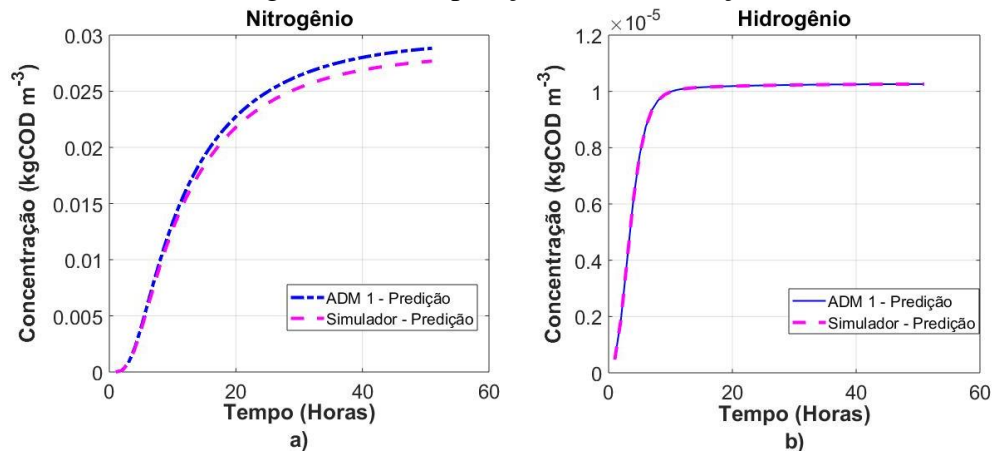


Figura 13 - Comparação de concentrações

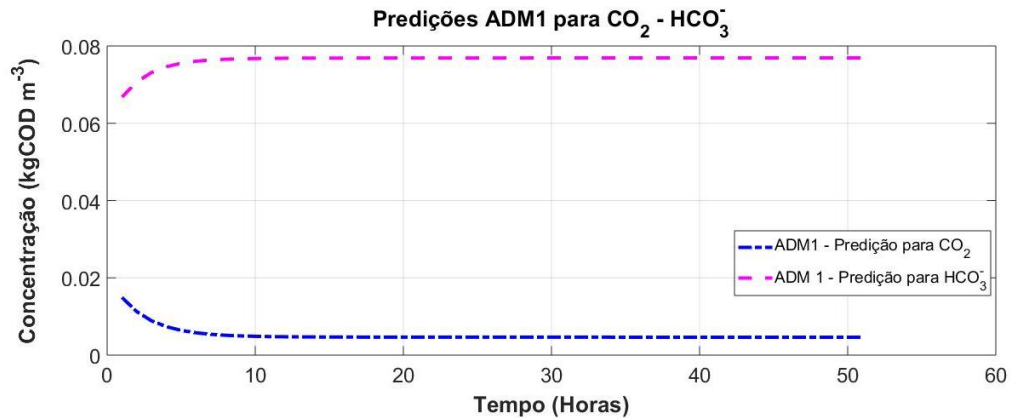


Propôs-se também nesta simulação representar os ácidos butírico, valérico e propiônico, já que atuam como substrato para a acetogênese e suas concentrações são importantes para a manutenção do pH do sistema. Isto porque o acúmulo de ácidos pode levar à queda do pH, fazendo com que atuem como inibidores do processo. Porém, não há indícios de que esta consideração afetou a produção final dos gases.

Em relação ao CO₂, nota-se que a predição do Aspen Plus® é inferior à do ADM1, embora seja seguido o mesmo padrão de variação da concentração. Em meio líquido, este gás se mantém nas formas ionizadas HCO₃⁻ e H⁺ e, juntamente com os ácidos voláteis ele controla o pH do meio. Sendo assim, baixos valores de pH inibem a metanogênese (hidrogenotrófica e acetoclástica), uma vez que os micro-organismos oxidantes sofrem uma diminuição na sua atividade oxidativa, levando a um acúmulo de hidrogênio ou ácido no sistema, caracterizando acidificação do meio. (Batstone *et al.*, 2002). Embora este comportamento não fosse esperado no sistema, ele é justificável devido às formas carbonatadas que foram consideradas na simulação. Vale considerar que a diferença verificada entre as predições não foi tão alta.

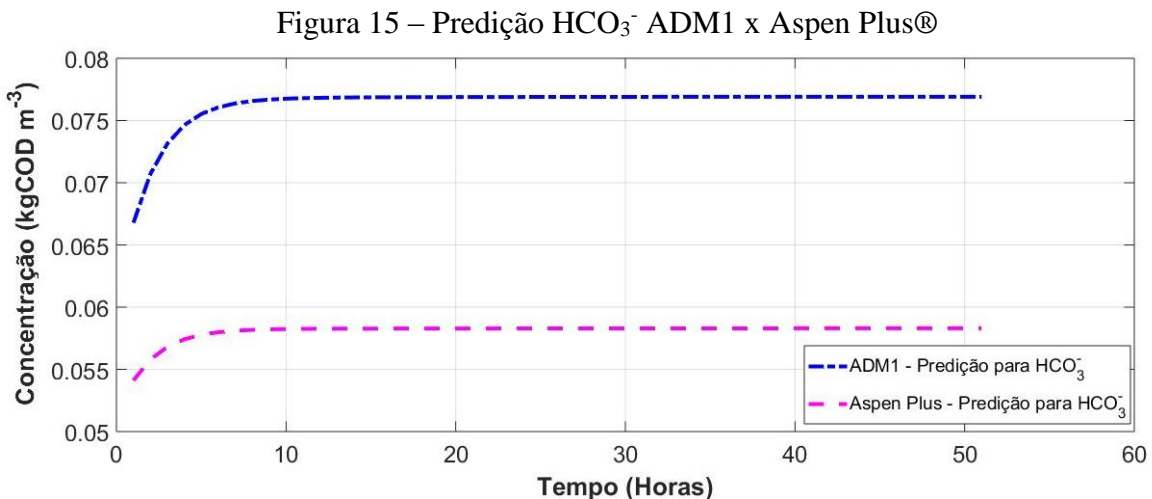
Na Figura 14, são mostradas as predições para concentração de CO₂ e de HCO₃⁻, segundo o ADM1.

Figura 14 – Predições do ADM1



É possível notar que de fato há um comportamento associado, em que ao passo que a concentração de gás CO_2 diminui, a concentração de HCO_3^- aumenta na fase líquida, até ser atingido o estado estacionário. O aumento na concentração da fase líquida pode indicar que o equilíbrio do CO_2 tende a se deslocar para esta fase, provavelmente por que há uma demanda pela participação deste componente nas reações, o que confirma o fato de que ele está sendo utilizado pelos micro-organismos para a produção de metano.

Já na Figura 15 é possível comparar a predição de HCO_3^- entre a predição do ADM1 e a do Aspen Plus®. Esta pequena diferença leva à predição de CO_2 pelo Aspen Plus® ser menor do que a do ADM1.



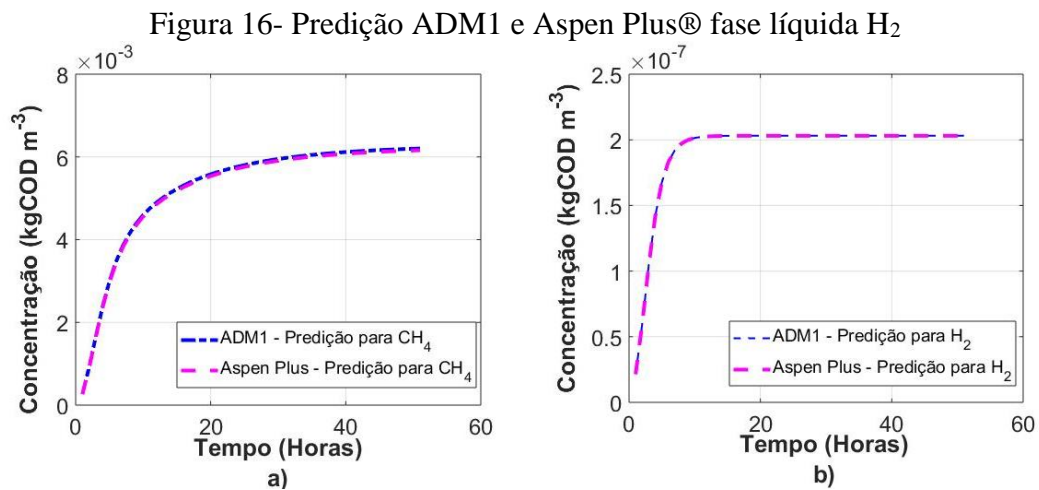
A menor quantidade de HCO_3^- e consequentemente CO_2 predita pelo Aspen Plus®, pode ser justificada pelo fato desta simulação não apresentar equações que representam a atuação dos micro-organismos (como a quebra de aminoácidos, como na Simulação 1). Com isso, o pH precisa ser controlado totalmente pelas vias das reações de equilíbrio. Neste caso, uma vez que

não há atividade microbiana para produção e consumo da forma ionizada do gás para formação de metano e conseqüentemente auxiliar o equilíbrio do pH, o equilíbrio termodinâmico prevê uma menor concentração.

Além disso, a equação de equilíbrio para este gás no Aspen Plus® foi representada até a etapa de formação de H_2CO_3 , como foi explicitado na Tabela 11. A ionização deste ácido não foi indicada. Assim, uma possibilidade para a diferença observada é que o CO_2 esteja mantendo o equilíbrio com o H_2CO_3 , enquanto no ADM1 o equilíbrio está em função de HCO_3^- .

Assim, é verificado que no Aspen Plus® está sendo considerada uma forma molecular intermediária que no ADM1 não é considerada, embora ela exista e faça parte do equilíbrio deste gás.

As previsões para o Hidrogênio dissolvido foram as mesmas tanto no ADM1 quanto no Aspen Plus®, como pode ser observado na Figura 16.

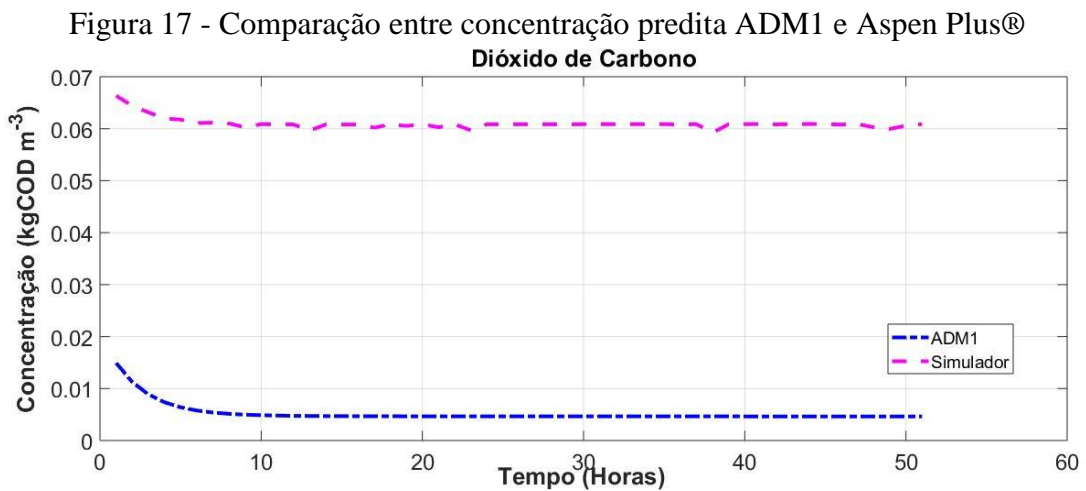


Da mesma forma que na simulação anterior, para a corrente de metano na fase líquida (S_{CH_4}), o modelo ADM1 prediz a concentração de aproximadamente 6×10^{-3} kgCOD m⁻³. Esta concentração corresponde a 2,9% do metano total produzido no sistema. Já em relação ao Aspen Plus, para esta mesma corrente S_{CH_4} , há uma distribuição de 6×10^{-3} kgCOD m⁻³ na fase vapor e um valor de 4.3518×10^{-05} remanescente em fase líquida, como na Simulação 1. Este comportamento é exibido na Figura 11.

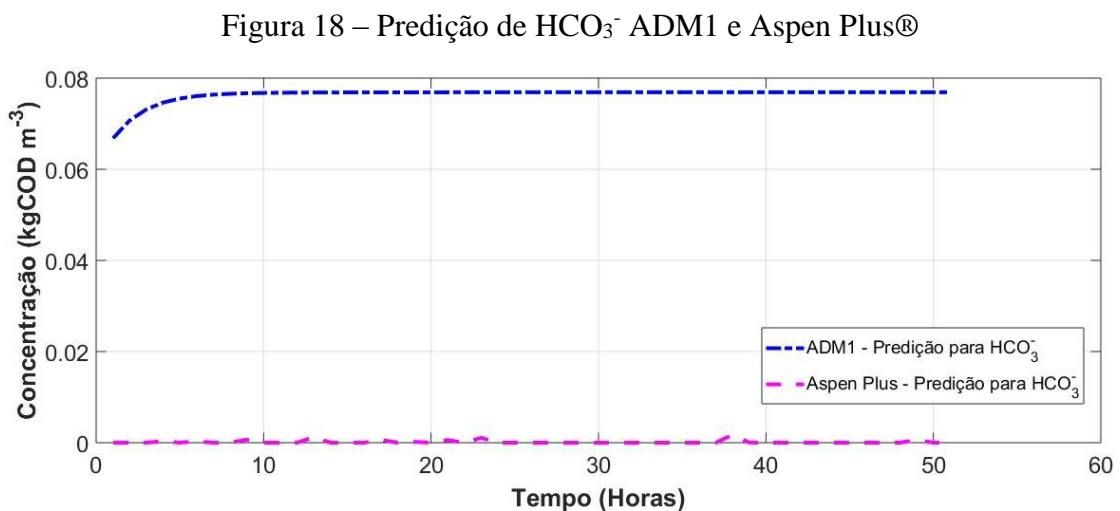
Já para a corrente $S_{gás, CH_4}$, a simulação termodinâmica predisse uma concentração de 0.0014 kgCOD m⁻³ dissolvida em fase líquida. Desta forma, este resultado demonstra que o CO_2 foi suscetível à representação utilizada e, mesmo no método Ideal, houve uma pequena variação no valor da sua predição

5.3 Simulação 3: Reações de equilíbrio, desconsiderando os pares de AGV, método Ideal

Esta simulação foi realizada utilizando-se o método ideal e considerando-se as principais reações, inclusive as reações ácido-base e os resultados das previsões para CH_4 , N_2 e H_2 foram os mesmos das simulações 2 e 1. É possível notar pela Figura 17, que houve uma diferença para o CO_2 , em que a simulação termodinâmica previu uma concentração maior do que a do ADM1. Vale ressaltar que nesta simulação os ácidos voláteis não foram considerados no equilíbrio.



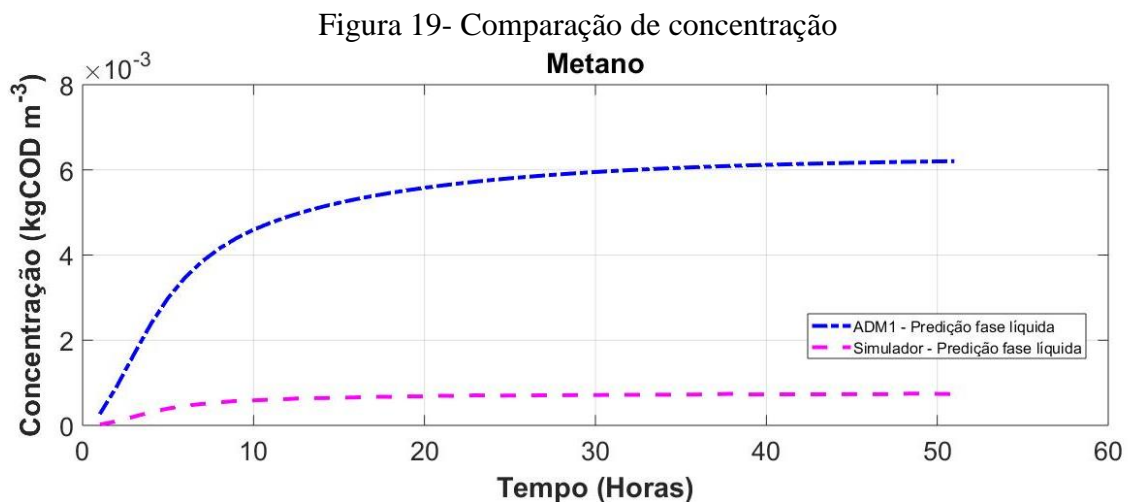
Conseqüentemente, a predição do Aspen Plus® para o HCO_3^- foi baixa, como é possível ser visualizado na Figura 18.



Uma possível justificativa é que o equilíbrio termodinâmico está contabilizando a concentração deste componente em função do íon CO_3^{2-} e H^+ , como é representado na Tabela 10 de reações de equilíbrio. Pela reação é possível perceber que se o HCO_3^- apresenta valor zero. Sabe-se que a forma intermediária H_2CO_3 se converte em CO_2 . Assim, é possível perceber que a consideração do H_2CO_3 permite visualizar outro comportamento do equilíbrio ácido-base, que no ADM1 não é possível verificar, uma vez que esta espécie não está representada.

O baixo valor de HCO_3^- encontrado na simulação termodinâmica indica que o bicarbonato praticamente não está presente na fase líquida, o que faz com que a fase gasosa simulada termodinamicamente tenha uma concentração maior de gás CO_2 , como foi possível perceber no gráfico. Além disso indica que de fato há a possibilidade de o CO_2 estar realizando seu equilíbrio com o H_2CO_3 como no item anterior.

Para o metano presente na fase líquida, o Aspen Plus indicou uma concentração de $7,35 \times 10^{-4}$, para a corrente $S_{gás, CH_4}$, e $2,2490 \times 10^{-5}$ para a corrente S_{CH_4} . A Figura 19 mostra a comparação entre as concentrações de metano. Em azul, representa-se a concentração da corrente S_{CH_4} predita pelo ADM1, e em rosa, representa-se o metano dissolvido relacionado à corrente $S_{gás, CH_4}$, indicado pelo Aspen Plus.



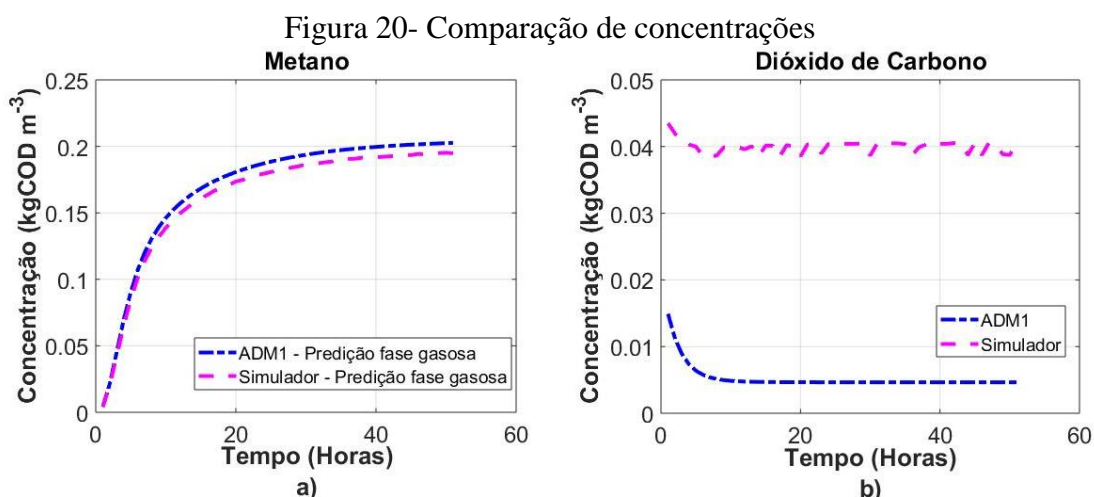
5.4 Simulação 4: Reações de equilíbrio incluindo AGV, método ELECCTRL

Esta simulação foi realizada considerando reações ácido-base, incluindo os ácidos voláteis. Os resultados para esta simulação são iguais ao resultado da Simulação 1, expostos nas Figuras 7 e 8, exceto para o metano dissolvido relacionado à corrente $S_{gás, CH_4}$, com valor

$6,8151 \times 10^{-6} \text{ kgCODm}^{-3}$ e $2,0865 \times 10^{-7}$ para a corrente S_{CH_4} .

5.5 Simulação 5: Reações de equilíbrio para CO_2 , H_2O e NH_3 , método ELECNRTL

Esta simulação foi realizada considerando três reações ácido-base. Para os gases nitrogênio e hidrogênio, os resultados preditos pelo Aspen Plus® foram iguais aos do ADM1. Em relação ao CH_4 pode-se observar na Figura 20, que foram bastante próximos. Já para o CO_2 , houve uma predição maior do que a concentração do ADM1.



Em geral, foi observado baixo valor de metano dissolvido em todas as simulações, em comparação com os valores relatados pelos autores citados no item 3.6.2. O teor de metano dissolvido verificado neste trabalho é 2,97% em relação ao ADM1. Na Tabela 15 verifica-se a comparação dos valores de CH_4 dissolvido para cada simulação. No Apêndice C, maiores detalhes acerca dos resultados obtidos podem ser visualizados, na Tabela i.

Tabela 15- Percentual de Metano dissolvido

| | CH_4 total (kgCOD m^{-3}) | % CH_4 dissolvido |
|-------------|---|----------------------------|
| ADM1 | 0,2088 | 2,97 |
| Simulação 1 | 0,2100 (Ideal) | 0,68 |
| | 0,2090 (Elecrtl) | 1,82 |
| Simulação 2 | 0,2088 | 0,69 |
| Simulação 3 | 0,2088 | 0,36 |
| Simulação 4 | 0,2088 | 0,0036 |
| Simulação 5 | 0,2088 | 3,73 |

Observa-se que a concentração total de metano é a mesma, porém, a distribuição realizada pelo simulador faz com que a concentração de gás dissolvido seja diferente. Vale

ressaltar que este resultado se baseia na distribuição de fases da corrente de metano dissolvido em fase líquida do ADM1, S_{CH_4} , que se distribui tanto em fase líquida, quanto em fase vapor no Aspen Plus®. Assim, foram consideradas apenas as parcelas que pelo Aspen Plus®, indicam a presença de CH_4 em fase líquida.

Para a Simulação 1, em que foram simuladas as principais reações do processo sem as reações ácido base, e verificados dois métodos diferentes, é possível notar que há uma diferença no teor de CH_4 dissolvido. Há uma redução de 76,73% de metano dissolvido predito pelo Aspen Plus. Isto considerando as duas parcelas de metano dissolvido indicadas pelo simulador (referentes às correntes de gás metano e gás dissolvido do ADM1). Apesar disto, não se pode dizer que o método eletrolítico exerceu grande influência no resultado, já que os valores se mantiveram próximos.

Verifica-se que há diferenças na distribuição de fases do CH_4 em cada simulação. Provavelmente, esta diferença ocorre devido às reações consideradas, que influenciam o resultado final. O caso da simulação 1 apresenta resultados semelhantes para os dois métodos aplicados, o que leva a sugerir que o método não exerce grande influência na distribuição final do metano. A dependência com as reações incluídas pode ser indicada ao se verificar por exemplo, que há variações para a predição de CO_2 a depender da forma como este componente foi representado no equilíbrio. Embora seja possível perceber estas diferenças, vale ressaltar que em todas as simulações do Aspen Plus a concentração relativa à corrente S_{CH_4} que no ADM1 representa a concentração de gás metano dissolvido de $0,0062 \text{ kgCODm}^{-3}$, no Aspen Plus compõe a corrente gasosa, mantendo esta mesma concentração que no ADM1.

Foi possível constatar que a utilização de método termodinâmico não ideal não contribuiu para verificar diferenças nas predições. Porém, as simulações possibilitaram verificar uma distribuição diferente que o modelo ADM1, indicando uma distribuição mais próxima ao esperado pelo equilíbrio termodinâmico, como foi possível observar na Figura 5.

A condição de idealidade proposta pelos modelos anaeróbios implica uma simplificação quanto à composição da mistura, presença de componentes como sais ou demais íons. Além disso, o equilíbrio é regido pela Lei de Henry, que faz jus à estas considerações. No caso desta pesquisa, para o processo aqui modelado foi possível verificar que a consideração da idealidade é admissível não sendo necessárias correções. Isto significa dizer que do ponto de vista termodinâmico, utilizar equações mais detalhadas para o equilíbrio líquido vapor não interferiu na predição final de gás Metano e tampouco na constatação de supersaturação do metano em fase líquida.

Um dos fatores pode ser o fato de o efluente não ser concentrado, nem apresentar alta

força iônica e, embora tenha diversos componentes de estruturas diferentes, ainda assim, não foi o suficiente para indicar um desvio de idealidade. Batstone *et al.* (2015) afirma a necessidade de correção de atividade em efluentes concentrados, uma vez que quanto maior a força iônica, mais relevante serão os desvios do comportamento ideal.

No caso de digestores anaeróbios, pondera-se a necessidade de correção de atividade para força iônica <1 M, e para plantas de tratamento de efluente doméstico em geral, de força iônica $<0,1$ M, sugere-se uma correção simples. (BATSTONE *et. al.*, 2012). Apesar desta indicação, para o efluente deste trabalho não houve influência.

Os resultados indicam que a condição de equilíbrio é atendida no modelo. A respeito dos relatos de concentrações de metano acima do esperado pelo equilíbrio, aqui pode-se ter uma possível confirmação de que uma vez que a Lei de Henry é válida. Assim, a supersaturação do metano pode ser um problema relacionado de fato à apenas a condição de transporte no reator e conseqüentemente de difusão. Isto porque reatores UASB apresentam fluxo não ideal, uma vez que a mistura ao longo do reator ocorre devido à ascensão das bolhas dos gases formados e, a retenção de biomassa ocorre pela força da gravidade, onde as partículas mais densas tendem a ficar no fundo do reator. Assim, há uma fraca agitação no meio, que dificulta a difusão dos gases formados. Em especial para o gás metano, a sua transferência de massa é afetada por esta condição, aliada à baixa velocidade ascensional do efluente.

Desta forma, observa-se as predições do ADM1 correspondem ao esperado pelo equilíbrio. Não foi possível verificar a condição de supersaturação de metano no sistema, uma vez que o sistema tende naturalmente a atingir a condição de equilíbrio. Apesar de a maioria dos estudos que relatam altas concentrações de metano dissolvido, relatarem um afastamento do equilíbrio previsto pela lei de Henry, Jiménez *et al.* (2012) constatou concentrações muito próximas ao equilíbrio e ainda assim, 43% de todo o CH_4 produzido no reator foi perdido por motivos de transporte.

Por estas simulações esperava-se verificar se pelo equilíbrio termodinâmico a condição de supersaturação de metano poderia ser indicada, porém, foi verificado que não é uma condição relacionada ao equilíbrio líquido vapor, bem como solubilidade do gás. Confirma-se que as condições que afetam o transporte das partículas exercem um fator de influência sobre esta situação.

A partir desta verificação é possível corroborar com os trabalhos relatados na seção 3.6.3, que utilizaram o Aspen Plus juntamente com o ADM1, ou modelos anaeróbios baseados no ADM1, para a purificação do biogás, de que para fins de predição a consideração das não idealidades, para as condições aqui trabalhadas é desnecessária. Porém, para a purificação já se

torna um fator de influência. Isto porque podem ser usados diversos solventes, além do fato de que a composição do biogás, traços de elementos presentes, a temperatura e pressão utilizadas nas unidades de operação de purificação irão provocar desvios da idealidade que neste caso serão relevantes. Isto se torna importante uma vez que a purificação antecede o aproveitamento energético do biogás, garantindo maior percentual recuperado.

5.6 Análise dos resultados

A condição de equilíbrio para este sistema foi testada e pôde-se verificar que a simplificação da Lei de Henry, no modelo ADM1, é válida para esta situação. Embora haja pequenas diferenças quanto à distribuição de fases do CH_4 , as concentrações previstas para este componente foram as mesmas. A consideração de um método não ideal não foi relevante para observar variações nos resultados, o que confirma que a solução pode ser considerada ideal.

Alguns fatores podem ter influenciado a não observação da condição de supersaturação do metano. Embora quando o ADM1 foi proposto já houvesse relatos sobre a perda de metano dissolvido, não há indicação da utilização destes dados para a elaboração do modelo. Um fato é a representatividade das simulações realizadas neste trabalho. O quanto elas foram efetivas na descrição do fenômeno e o quanto ainda necessitam ser refinadas para melhorar a representação.

Neste sentido, destaca-se a inclusão de mais reações de equilíbrio, como a consideração de sulfetos e fosfatos por exemplo, além de mais aprofundamentos para a representação dos gases dissolvidos, por meio de métodos disponíveis no simulador (adição de componentes de Henry, seleção de método “*dirty water*”). Embora estes métodos tenham sido utilizados nestas simulações, não houve diferença no resultado.

Uma das proposições da presente pesquisa foi investigar se pela termodinâmica do equilíbrio seria possível observar o problema da supersaturação. Assim, constatou-se que esta representação ainda não é o suficiente para observar este problema.

6 CONCLUSÕES

Por meio desta pesquisa foi possível verificar a distribuição de fases do CH_4 predito pelo ADM1, por meio de simulações externas considerando o método ideal e o método ELECNRTL. A partir destas simulações foi possível concluir que:

- Foi verificado por meio de simulações que a simplificação do equilíbrio pela Lei de Henry é válida para as considerações desta pesquisa.

- Não foi possível observar a supersaturação do CH₄ na corrente líquida nas altas concentrações relatadas pelos autores aqui citados.
- Foi possível constatar que não há diferenças de concentração entre a condição do ADM1 e dos métodos utilizados nesta pesquisa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Inclusão de outras espécies metanogênicas no modelo ADM1.
- Incluir na modelagem equações que representem o transporte de matéria e a geometria do reator, utilizando ferramentas/ pacotes para a modelagem CFD disponíveis em softwares como CFX-5.5, FLUENT 6.1, COMSOL 3.2, AQUASIM, entre outros que tem sido utilizados recentemente para modelagem de processo anaeróbio.
- Complementar a representação dos componentes presentes por meio de moléculas representativas e verificar a pertinência das constantes “genéricas” utilizadas.
- Simular a análise energética e exegética de purificação e aproveitamento do biogás como fonte de energia.
- Verificar se é possível constatar a condição de supersaturação em meios reacionais de alta força iônica, que sejam altamente não ideais, pelos métodos de coeficiente de atividade.
 - Avaliar a influência dos níveis de não-idealidade da mistura na produção de biogás.
 - Avaliar a possibilidade de incluir sulfetos e fosfatos na representação, visto que tem alta influência no pH do meio, além de competirem por alimento e terem seus próprios ciclos, rotas alternativas ao ciclo da matéria carbonácea.
- Avaliar a incerteza da modelagem termodinâmica, uma vez que as medições das relações de diversos componentes são medidas individualmente, ao passo que há um conjunto de componentes de mesmos grupos funcionais que irão possuir diferentes tamanhos moleculares.

8 PRODUTOS GERADOS NESTA PESQUISA

Esta dissertação é produto de uma pesquisa que gerou outros trabalhos, publicados em eventos na área de engenharia industrial, cujas referências são apresentadas abaixo.

BIJOS, J. C. B. F.; PESSOA, R. W. S. ; OLIVEIRA-ESQUERRE, K. P. . Prediction of Dissolved Methane Loss in Anaerobically Treated Effluent Based on ADM 1 and Equilibrium Conditions. In: 13th International Symposium on Process Systems Engineering ? PSE 2018, 2018, San Diego. Proceedings of the 13th International Symposium on Process Systems Engineering ? PSE 2018, 2018. v. 13.

BIJOS, J. C. B. F.; PESSOA, R. W. S. ; OLIVEIRA-ESQUERRE, K. P. . Modelagem de Biodigestão Anaeróbia: Fatores que Cooperam para Riscos Ambientais no Sistema ? Uma Revisão de Literatura. In: Congresso ABRISCO 2017, 2017, Rio de Janeiro. Anais ABRISCO 2017, 2017.

REFERÊNCIAS

ADEBAYO , A.O., JEKAYINFA, S.O., AKINLOYE, O. V., BABALOLA, A. M., USMAN, F. O. Design, Construction and Testing of a Plug Flow Digester for Converting Agricultural Residues to Biogas. **International Research Journal on Engineering**, v. 2, n. 4, p. 52-60, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Atlas Esgotos: Despoluição das Bacias Hidrográficas, 2017. Disponível em: <http://atlasesgotos.ana.gov.br/>. Acesso em: 29/11/2018.

AL-RUBAYE, H., KARAMBELKAR, S., SHIVASHANKARAIHAH, M. M., SMITH, J. D. Process Simulation of Two-Stage Anaerobic Digestion for Methane Production Haider. *Biofuels*, p. 1 – 11, 2017.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. Introduction. In:____. **Biometanation II: Applications of the Anaerobic Digestion Process. In: Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology**. Berlim: Springer, 2003. cap. 1, 2-3.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 63, n. 3, p. 363 - 372, 1999.

ASPEN TECHNOLOGY INC.. Aspen Physical Property System: Physical Property Models. Aspen Technology Inc. Version Number: V8.4., 2013

BARROS, R. M. Energia de Biogás da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos e de Aterros Sanitários. **Revista O Futuro da Energia** (CEMIG), v.1, n.1, p. 1-10. 2016. Disponível em < <http://sgpdj.cemig.com.br/ojs/index.php/ALTENER>>. Acesso em: 24 set. 2018.

BATSTONE, D. J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNY, S. V., PAVLOSTATHIS, S. G., ROZZI, A., SANDERS, W. T. M., SIEGRIST, H., VAVILIN, V. A. **Anaerobic digestion model No. 1**. Scientific and Technical Report No. 13. IWA Publishing, London, 2002a.

BATSTONE, D. J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNY, 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,

2002b.

BATSTONE, D. J. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 57 - 71, 2006.

BATSTONE, D. J.; AMERLINCK, Y.; EKAMA, G.; GOEL, R.; GRAU, P.; JOHNSON, B.; KAYA, I.; STEYER, J. P.; TAIT, S.; TAKÁCS, I.; VANROLLEGHEM, P. A.; BROUCKAERT, C. J.; VOLCKE, E. Towards a generalized physicochemical framework. **Water Science and Technology**, v. 66, n.6, p. 1147 - 1161, 2012.

BATSTONE, D. J., PUYOL, D., FLORES-ALSINA, X., RODRÍGUEZ, J., Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs. **Reviews In Environmental Science and Bio/Technology**, v. 11, n. 14, p. 595 - 613, 2015a.

Battino, R.; Letcher, T. M. An Introduction to the Understanding of Solubility. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n.1, p 103 – 111.

BEHROUZ, M. ; AGHAJANI, M. Solubility of Methane, Ethane, and Propane in Pure Water Using New Binary Interaction Parameters. **Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 51-59, 2015.

BIERNACKI, P. **Model based sustainable production of biomethane**. 2014. 196 f. Tese (Doutorado) - Universität Oldenburg, Oldenburg, 2014.

BRANDÃO, A. JR.; BARRETO, P.; LENTI, F.; SHIMBO, J.; ALENCAR, A. **Emissões do setor de mudança de uso da terra: período 1990 – 2016**, 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 430, de 13/05/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

F.Y. CAKIR; M.K. STENSTROM. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4197–4203, 2005.

CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. 1ed. LTC, 1986.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 1–18, 2009.

CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**. London: CRC Press, 2010.

CHERNICHARO, C. A. L., Biological wastewater treatment series. Anaerobic reactors. London, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. de. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Eng Sanit Ambient.**, v.15, n.3, p. 229-236, 2010.

CHERNICHARO, C.A.L.; ROSA, A.P.; SCHMIDT, A.D.U.C.; BORGES, J.M.; FONSECA, W.F.; MONTEIRO, A.D. Current limitations and the necessary improvements in the anaerobic technology for domestic sewage treatment. In: **13th World Congress of Anaerobic Digestion**, 2013, Santiago de Compostela.

CHONG, S., TUSHAR, K.S., KAYAALP, A., ANG, H.M. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment. **Water Research**, v. 46, p. 3434–3470, 2012.

COOKNEY, J.; CARTMELL, E.; JEFFERSON, B.; MCADAM, E. J. Recovery of methane from anaerobic process effluent using poly-di-methyl-siloxane membrane contactors. *Water Science & Technology*. v. 65, n. 4, p. 604 – 610, 2012.

CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 8, 2013, São Paulo. GUIMARÃES, C. M. M.; GALVÃO, V. **Produção e uso do biogás**. Anais de Evento. São Paulo, 2013.: – sp – 05 a 07 de novembro de 2013

CONRAD, R.; BAK, F.; SEITZ, H.; THERBRATH, B.; MAYER, H.; SCUTZ, H. Hydrogen turnover by psychrotrophic homoacetogenic and mesophilic methanogenic bacteria in anoxic paddy soil and lake sediment. **FEMS Microbial. Ecol.** v. 62, 285-294, 1989.

CRONE, B. C., GARLAND, J. L., SORIAL, G. A., VANE, L. M. Significance of dissolved methane in

effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. **Water Research**, v. 104, p. 520, 2016.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Part III: Biology. In:__. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008, cap. 2, p. 93 – 128.

DONOSO-BRAVO, A.; MAILIER, J., MARTIN, C.; RODRÍGUEZ J.; ACEVES-LARA, C. A.; WOUWER, A. V. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. **Water Research**, v. 45, p. 5347 - 5364, 2011.

DAUD, M. K.; RIZVI, H.; AKRAM, M. F.; ALI, S.; RIZWAN, M.; NAFEES, M.; JIN, Z. S. Review of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Technology: Effect of Different Parameters and Developments for Domestic Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry**, v. 2018, p. 1-13, 2018.

DOMINIAC, A. L.; TONELLO, J. P. C.; SILVA, W. A. Projeto e implantação de sistemas de geração de biogás em pequenas propriedades rurais como fonte alternativa de energia. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Monografia em Engenharia Elétrica), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

EMBASA. **Embasa inicia cooperação com IICA para projeto de esgotamento no Litoral Norte**. Disponível em: < <http://www.embasa.ba.gov.br/index.php/conteudo-multimedia/noticias/1449-embasa-inicia-cooperacao-com-iica-para-projeto-de-esgotamento-no-litoral-norte>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional. Relatório Síntese: Ano base 2017**. Rio de Janeiro, 2018. 62 p.

ESCALANTE-HERNÁNDEZ, H.; CASTRO-MOLANO, L.; BESSON, V.; JAIMES-ESTÉVEZ, J. Feasibility of the anaerobic digestion of cheese whey in a Plug Flow Reactor (PFR) under local conditions. **Ingeriria Investigación y Tecnología**, v. 18, n. 3, p. 265-278, 2017.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; GRENZHEUSER, P. **Vapor Liquid Equilibrium Data Collection**. DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1982.

GRAEF, S.; ANDREWS, J.; Stability and Control of Anaerobic Digestion. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 46, p. 667-682, 1974.

HAGHIGHI, H.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Methane and Water Phase Equilibria in the Presence of Single and Mixed Electrolyte Solutions Using the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 64, n. 2, p. 141-154, 2009.

HILL, D.T. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. **Transactions of the ASAE**, v. 25, n. 5, p. 1374 - 1380, 1982.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Fundamental principles of environmental engineering**. In:____. Principles of Water Treatment. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012, cap. 4, p. 47-138.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Editora: Blucher, 2000.

LI, Y; CHEN, PH; YU, Z. Spatial and temporal variations of microbial community in a mixed plug-flow loop reactor fed with dairy manure. **Microbial Biotechnology**, v. 7, n. 4, p. 332-346, 2014.

LYBERATOS G., SKIADAS I. **Modelling of Anaerobic Digestion - A review**. Global Nest: The International Journal, 1999, vol. 1, p. 63 – 73.

LOBATO, L. C. da S. **Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores uasb tratando esgoto doméstico**. 2011. 184f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LOHANI, S.P; WANG, S.; LACKNER, S.; HORN, H.; KHANAL, S. N.; BAKKE, R. ADM1 modeling of UASB treating domestic wastewater in Nepal. **Renewable Energy**, v. 95, p.263-268, 2016.

MASSÉ, D. I.; DROSTE, R. L. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3087-3106, 2000.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Public Works. v. 95, n. 9, 10, 11, 12, p. 1-66, 1964.

MOSEY, F., Mathematical Modeling of the Anaerobic Digestion Process - Regulatory

Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. **Water Science and Technology**, vol. 15, p. 209 - 232, 1983.

NGUYEN, H. H. **Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus®**. 2014. 278f. Tese (Doctor of Philosophy) - UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON FACULTY, Southampton, 2014.

NOYOLA, A; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ , J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, n.1, p. 93 -114, 2006.

PAUSS, A.; ANDRE, G.; PERRIER, M., GUIOT, S. R. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. **Applied Environmental Microbiology**, v.56, n.6, p.1636, 1990.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

POSSETTI, G. R. C. Biogás: o combustível para o saneamento ambiental no brasil. In.: **Seminário Geração de Energia Distribuída**, s.a.

PRABHUDESSAI, V. **Anaerobic digestion of food waste in a horizontal plug flow reactor**. 2013. 174f. Tese (Doctor of Philosophy) - Birla Institute of Technology and Science Pilani, RAJASTHAN, 2013.

RSTUDIO TEAM. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Boston, MA. 2016. <<http://www.rstudio.com/>>.

RAJENDRAN, K., KANKANALA, H. R., LUNDIN, M., TAHERZADEH, M. J. A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus®. **Bioresource technology**, v. 168, p. 7-13, 2014.

ROSA, A. P.; LOBATO, L. C. S. ; BORGES, J. M.; MELO, G. C. B.; CHERNICHARO, C. A. L. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: estudo de caso Estação de tratamento de efluentes Laboreaux (Itabira). Artigo Técnico. **Eng Sanit Ambient**, v.21, n.2, p 315-328, 2016
SADINO-RIQUELME, C.; HAYES, R. E.; JEISON, D.; DONOSO-BRAVO, A. Computational fluid dynamic (CFD) modelling in anaerobic digestion: General application and

recent advances. *Critical reviews in environmental science and technology*, v. 0, n. 0, p. 1–38, 2018.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SCHAUM, C.; FUNDNEIDER, T.; CORNEL, P. Analysis of methane emissions from digested sludge. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 7, p. 1599-1607, 2016.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIEL, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: the anaerobic treatment of sewage in uasb and egbs reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 175-190, 1998.

SERRA, M. C. C.; PESSOA, F.L.P.; PALAVRA, A.M.F. Solubility of methane in water and in a medium for the cultivation of methanotrophs bacteria. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 12, p.1629–1633, 2006.

SERRANO, R. P. **Biogas Process Simulation using Aspen Plus®**. 2011. 88f. Master thesis - Department of Chemical Engineering Syddansk Universitet, 2011.

SHARMA, V.K.; TESTA, C.; LASTELLA, G.; CORNACCHIA, G.; COMPARATO, M.P. Inclined-plug-flow type reactor for anaerobic digestion of semi-solid waste. **Applied Energy**, v. 65, p. 173-185, 2000.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOLON, K.; FLORES-ALSINA, X.; MBAMBA, C. K.; VOLCKE, E.I.P.; TAIT, S.; BATSTONE, D.; GERNAEY, K. V.; JEPPSSON, U. Effects of ionic strength and ion pairing on (plant-wide) modelling of anaerobic digestion. **Water Research**, v. 70, p. 235 – 245, 2015.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A L.; AQUINO, S. F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. **Water Science & Technology**, v. 64, n. 11, p. 2259, 2011.

MENDES SILVA, C. E. P. **Modelagem matemática e Simulação 4a remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbio-anóxico: uma aplicação do ADM1**. 2016. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

TARTAKOVSKY, B.; MOREL, E.; STEYER, J.; GUIOT, S., Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester. **Biotechnology Progress**, v. 18, n. 4, p. 898 – 903, 2002.

TENNETI, S. **Design of Auto Mix Single Stage Anaerobic Digester and Aspen Plus® Simulation for Biogas Production**. 2015. 65f. Dissertação (Master of Technology) - National Institute of Technology, Rourkela, 2015.

VAN HAANDEL, A.; VAN DER LUBBEV, J. **Handbook Biological Waste Water Treatment e Design and Optimization of Activated Sludge Systems**. Quist Publishing, 2007

VON SPERLING, M. Anaerobic reactors: Biological Wastewater Treatment Series. Volume 2: Basic Principles os Wastewater Treatment. Local: IWA Publishing, 2007.

WINTER, J., 1985. **Mikrobiologische Grundlagen der anaeroben Schlammfaulung**. Wasser- Abwasser, 126(2), pp. 51-56.

YEO, H.; AN, J.; REID, R.; RITTMANN, B. E.; LEE, H. S. Contribution of Liquid/Gas Mass-Transfer Limitations to Dissolved Methane Oversaturation in Anaerobic Treatment of Dilute Wastewater. **Environmental Science & Technology**. v. 49, p. 10366–10372, 2015.

YEO, H., LEE, H.S., 2013. The effect of solids retention time on dissolved methane concentration in anaerobic membrane bioreactors. **Environmental Technology**. v. 34, n. 13 - 14, 2013.

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

ANEXO

APÊNDICE A- Matriz estequiométrica para compostos

Tabela 2a – Matriz estequiométrica para compostos solúveis (i = 1-12, j = 1 – 19)
 *kgDQO.m⁻³ **kmolC.m⁻³ ***kmolNm⁻³

| Componentes → i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------|--|--|---|--|--|-----------------------------|------------------------------------|--|--------------------------|
| j Processos ↓ | S _{su} | S _{sa} | S _{fa} | S _{va} | S _{bu} | S _{pro} | S _{ac} | S _{h2} | S _{ch4} | S _{ic} | S _{in} | S _i |
| 1 Desintegração | | | | | | | | | | | | <i>f_{si,sc}</i> |
| 2 Hidrólise de carboidrato | 1 | | | | | | | | | | | |
| 3 Hidrólise de proteína | | 1 | | | | | | | | | | |
| 4 Hidrólise de lipídeo | 1- <i>f_{fo,li}</i> | | <i>f_{fo,li}</i> | | | | | | | | | |
| 5 Consumo de S _{su} | -1 | | | | (1- <i>Y_{su}</i>) <i>f_{bu,su}</i> | (1- <i>Y_{su}</i>) <i>f_{pro,su}</i> | (1- <i>Y_{su}</i>) <i>f_{ac,su}</i> | (1- <i>Y_{su}</i>) <i>f_{h2,su}</i> | | $\sum_{i=9,11-24} C_i \rho_{i,5}$ | -(<i>Y_{su}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 6 Consumo de S _{sa} | | -1 | | (1- <i>Y_{sa}</i>) <i>f_{oa,sa}</i> | (1- <i>Y_{sa}</i>) <i>f_{va,sa}</i> | (1- <i>Y_{sa}</i>) <i>f_{pro,sa}</i> | (1- <i>Y_{sa}</i>) <i>f_{ac,sa}</i> | (1- <i>Y_{sa}</i>) <i>f_{h2,sa}</i> | | $\sum_{i=9,11-24} C_i \rho_{i,6}$ | <i>N_{sa}</i> - (<i>Y_{sa}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 7 Consumo de S _{fa} | | | -1 | | | | (1- <i>Y_{fa}</i>)0,7 | (1- <i>Y_{fa}</i>)0,3 | | | -(<i>Y_{fa}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 8 Consumo de S _{va} | | | | -1 | | (1- <i>Y_{va}</i>)0,54 | (1- <i>Y_{va}</i>)0,31 | (1- <i>Y_{va}</i>)0,15 | | | -(<i>Y_{va}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 9 Consumo de S _{bu} | | | | | -1 | | (1- <i>Y_{bu}</i>)0,8 | (1- <i>Y_{bu}</i>)0,2 | | | -(<i>Y_{bu}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 10 Consumo de S _{pro} | | | | | | -1 | (1- <i>Y_{pro}</i>)0,57 | (1- <i>Y_{pro}</i>)0,43 | | $\sum_{i=9,11-24} C_i \rho_{i,10}$ | -(<i>Y_{pro}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 11 Consumo de S _{ac} | | | | | | | -1 | | (1- <i>Y_{ac}</i>) | $\sum_{i=9,11-24} C_i \rho_{i,11}$ | -(<i>Y_{ac}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 12 Consumo de S _{h2} | | | | | | | | -1 | (1- <i>Y_{h2}</i>) | $\sum_{i=9,11-24} C_i \rho_{i,12}$ | -(<i>Y_{h2}</i>) <i>N_{bac}</i> | |
| 13 Decaimento de X _{su} | | | | | | | | | | | | |
| 14 Decaimento de X _{sa} | | | | | | | | | | | | |
| 15 Decaimento de X _{fa} | | | | | | | | | | | | |
| 16 Decaimento de X _{va} | | | | | | | | | | | | |
| 17 Decaimento de X _{pro} | | | | | | | | | | | | |
| 18 Decaimento de X _{ac} | | | | | | | | | | | | |
| 19 Decaimento de X _{h2} | | | | | | | | | | | | |

* Monossacarídeo

* Aminoácidos

* Ácidos graxos

* Valerato

* Butirato

* Propionato

* Acetato

* Hidrogênio

* Metano

** Carbono Inorgânico

*** Nitrogênio inorgânico

* Solúvel inerte

Tabela 3a- Matriz estequiométrica para compostos solúveis ($i = 13 - 26, j = 1 - 19$)
 *kgDQOm⁻³ **kmolm⁻³

| Componentes → i | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|-------------------|--------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-------|-----------|-------------|
| j | Processos ↓ | X_c | X_{ch} | X_{pr} | X_{li} | X_{su} | X_{aa} | X_{fa} | X_{c4} | X_{pro} | X_{ac} | X_{h2} | X_i | S_{cat} | S_{an} |
| 1 | Desintegração | -1 | $f_{ch,xc}$ | $f_{pr,xc}$ | $f_{li,xc}$ | | | | | | | | | | $f_{xi,xc}$ |
| 2 | Hidrólise de carboidrato | | -1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Hidrólise de proteína | | | -1 | | | | | | | | | | | |
| 4 | Hidrólise de lipídeo | | | | -1 | | | | | | | | | | |
| 5 | Consumo de S_{su} | | | | | Y_{su} | | | | | | | | | |
| 6 | Consumo de S_{aa} | | | | | | Y_{aa} | | | | | | | | |
| 7 | Consumo de S_{fa} | | | | | | | Y_{aa} | | | | | | | |
| 8 | Consumo de S_{c4} | | | | | | | | Y_{c4} | | | | | | |
| 9 | Consumo de S_{bu} | | | | | | | | Y_{c4} | | | | | | |
| 10 | Consumo de S_{pro} | | | | | | | | | Y_{pro} | | | | | |
| 11 | Consumo de S_{ac} | | | | | | | | | | Y_{ac} | | | | |
| 12 | Consumo de S_{h2} | | | | | | | | | | | Y_{h2} | | | |
| 13 | Decaimento de X_{su} | 1 | | | | -1 | | | | | | | | | |
| 14 | Decaimento de X_{aa} | 1 | | | | | -1 | | | | | | | | |
| 15 | Decaimento de X_{fa} | 1 | | | | | | -1 | | | | | | | |
| 16 | Decaimento de X_{c4} | 1 | | | | | | | -1 | | | | | | |
| 17 | Decaimento de X_{pro} | 1 | | | | | | | | -1 | | | | | |
| 18 | Decaimento de X_{ac} | 1 | | | | | | | | | -1 | | | | |
| 19 | Decaimento de X_{h2} | 1 | | | | | | | | | | -1 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---------------|------------|------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-----------|----------|
| * Compostos | * Carboidrato | * Proteína | * Lipídeos | * Degradadores de monossacarídeo | * Degradadores de aminoácidos | * Degradadores de AGCL | * Degradadores de valerato e butirato | * Degradadores de propionato | * Degradadores de acetato | * Degradadores de lítio | * Partículas inerte | ** Cation | ** Anion |
|-------------|---------------|------------|------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-----------|----------|

APÊNDICE B – Parâmetros das equações dos métodos termodinâmicos

Tabela 7- Parâmetros Pitzer-Debye-Rueckel e Born

| | | |
|--------------|---|--------------------------------------|
| x_i | = | Mole fraction of component i |
| M_s | = | Molecular weight of the solvent |
| A_j | = | Debye-Hückel parameter |
| N_A | = | Avogadro's number |
| d_s | = | Mass density of solvent |
| Q_e | = | Electron charge |
| ϵ_s | = | Dielectric constant of the solvent |
| T | = | Temperature |
| k | = | Boltzmann constant |
| I_x | = | Ionic strength (mole fraction scale) |
| r | = | "Closest approach" parameter |
| z_i | = | Charge number of ion i |

Tabela 8- Parâmetros NRTL

| | | |
|---------------|---|---|
| G_{ij} | = | $\exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ |
| τ_{ij} | = | $a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$ |
| α_{ij} | = | $c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15 K)$ |
| τ_{ii} | = | 0 |
| G_{ii} | = | 1 |

Fonte: ASPENTECH, 2013.

Tabela 9 - Parâmetros da equação de Redlich Kwong

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = \frac{R^2 T_{ci}^{2.5}}{p_{ci}}$$

$$b_i = \frac{RT_{ci}}{p_{ci}}$$

p_{ci} *Temperatura crítica*
 T_{ci} *Pressão crítica*

APÊNDICE B – Propriedades preenchidas no simulador

i. Propriedades para as formas carbonatadas

| DHVLWT | | | |
|------------------------|------------|------------|------------|
| Componentes | H2CO3 | HCO3- | CO32- |
| Unidade de Temperatura | K | K | K |
| Unidade da propriedade | J/kmol | J/kmol | J/kmol |
| 1 | 17165880 | 17165880 | 17165880 |
| 2 | 194,7 | 194,7 | 194,7 |
| 3 | 0,35762919 | 0,35762919 | 0,35762919 |
| 4 | | | |
| 5 | 194,7 | 194,7 | 194,7 |

Fonte: SERRANO, 2011.

| TC | | | | |
|----|---------|------------|-------|-------|
| | Unidade | Componente | | |
| | | H2CO3 | HCO3- | CO32- |
| TC | K | 304,2 | 304,2 | 304,2 |

| | | | | |
|--------|----------|------------|------------|------------|
| VC | cum/kmol | 0,094 | 0,094 | 0,094 |
| PC | N/sqm | 7383000 | 7383000 | 7383000 |
| RKTZRA | | 0,2727 | 0,2727 | 0,2727 |
| DGFORM | J/kmol | -623080000 | -586770000 | -527810000 |
| DHFORM | J/kmol | -699650000 | -691990000 | -677140000 |

Fonte: SERRANO, 2011.

ii. Propriedades Simulação 1

| Parameters | Units | Data set | Component SVAION | Component SBUION | Component SPROION | Component SNH3 | Component SGASH2 | Component SGASCH4 | Component SGASCO2 | Component Q | Component CH4 |
|------------|---------|----------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------|------------------|
| DGAQFM | cal/mol | 1 | | | | -6,32942e... | 4,20369e+09 | -8,19958e... | -9,21897e... | | -8,19958e... |
| DGAQHG | cal/mol | 1 | | | -9,343e+09 | -6,383e+09 | 4,236e+09 | -8,234e+09 | -9,225e+09 | | -8,234e+09 |
| DGFORM | cal/mol | 1 | -8,76564e... | -8,64861e... | -8,75848e... | -3,91707e... | 0 | -1,20593e... | -9,41937e... | -5,45978e... | -1,20593e... |
| DGSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -5,65492e... | |
| DHAQFM | cal/mol | 1 | | | | -1,91769e... | -1,00315e... | -2,12668e... | -9,88344e... | | -2,12668e... |
| DHAQHG | cal/mol | 1 | | | -1,2247e+12 | -1,944e+09 | -1e+09 | -2,101e+09 | -9,89e+09 | | -2,101e+09 |
| DHFORM | cal/mol | 1 | -1,22934e... | -1,15625e... | -1,08317e... | -1,09625e... | 0 | -1,77988e... | -9,39882e... | -5,77563e... | -1,77988e... |
| DHSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -6,99627e... | |
| DHVLB | cal/mol | 1 | 9,31664e+09 | 8,24506e+09 | 7,43069e+09 | 5,57189e+09 | 2,14136e+09 | 1,95168e+09 | 3,90998e+09 | 9,74787e+09 | 1,95168e+09 |
| FREEZEPT | C | 1 | -2,93e+09 | -4,6e+09 | -2,07e+09 | -7,774e+09 | -2,592e+09 | -1,82456e... | -5,657e+09 | 0 | -1,82456e... |
| HCOM | cal/mol | 1 | -6,24654e... | -4,77787e... | -3,3319e+12 | -7,56735e... | -5,77577e... | -1,91702e... | | | -1,91702e... |
| IONRDL | cc/mol | 1 | | | | | | | | | |
| IONTYP | | 1 | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| MUP | debye | 1 | .6299984423 | 1,09125e+09 | 1,75079e+09 | 1,46899e+09 | 0 | 0 | 0 | 1,84972e+09 | 0 |
| MW | | 1 | 1,02133e+09 | 8,81063e+09 | 7,40794e+09 | 1,70306e+09 | 2,01588e+09 | 1,60428e+09 | 4,40098e+09 | 1,80153e+09 | 1,60428e+09 |
| OMEGA | | 1 | 6,917520000 | 6,140500000 | 5,705150000 | Value retrieved from DB-PURE27... | 0,115470000 | 0,226310000 | 0,249630000 | 0,115470000 | 0,115470000 |

iii. Propriedades Simulação 2

| Parameters | Units | Data set | Component SVAION | Component SBUION | Component SPROION | Component SNH3 | Component SGASH2 | Component SGASCH4 | Component SGASCO2 | Component Q | Component CH4 |
|------------|---------|----------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------|------------------|
| CHARGE | | 1 | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| DGAQFM | cal/mol | 1 | | | | -6,32942e... | 4,20369e+09 | -8,19958e... | -9,21897e... | | -8,19958e... |
| DGAQHG | cal/mol | 1 | | | -9,343e+09 | -6,383e+09 | 4,236e+09 | -8,234e+09 | -9,225e+09 | | -8,234e+09 |
| DGFORM | cal/mol | 1 | 634e... | -8,76564e... | -8,64861e... | -8,75848e... | -3,91707e... | 0 | -1,20593e... | -9,41937e... | -5,45978e... |
| DGSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -5,65492e... | |
| DHAQFM | cal/mol | 1 | | | | -1,91769e... | -1,00315e... | -2,12668e... | -9,88344e... | | -2,12668e... |
| DHAQHG | cal/mol | 1 | | | -1,2247e+12 | -1,944e+09 | -1e+09 | -2,101e+09 | -9,89e+09 | | -2,101e+09 |
| DHFORM | cal/mol | 1 | 753e... | -1,22934e... | -1,15625e... | -1,08317e... | -1,09625e... | 0 | -1,77988e... | -9,39882e... | -5,77563e... |
| DHSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -6,99627e... | |
| DHVLB | cal/mol | 1 | 71e+09 | 9,31664e+09 | 8,24506e+09 | 7,43069e+09 | 5,57189e+09 | 2,14136e+09 | 1,95168e+09 | 3,90998e+09 | 9,74787e+09 |
| FREEZEPT | C | 1 | e+09 | -2,93e+09 | -4,6e+09 | -2,07e+09 | -7,774e+09 | -2,592e+09 | -1,82456e... | -5,657e+09 | 0 |
| HCOM | cal/mol | 1 | 054e... | -6,24654e... | -4,77787e... | -3,3319e+12 | -7,56735e... | -5,77577e... | -1,91702e... | | -1,91702e... |
| IONRDL | cc/mol | 1 | | | | | | | | | |
| IONTYP | | 1 | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| MUP | debye | 1 | 5e+09 | .6299984423 | 1,09125e+09 | 1,75079e+09 | 1,46899e+09 | 0 | 0 | 1,84972e+09 | 0 |
| MW | | 1 | 1,02133e+09 | 8,81063e+09 | 7,40794e+09 | 1,70306e+09 | 2,01588e+09 | 1,60428e+09 | 4,40098e+09 | 1,80153e+09 | 1,60428e+09 |

iv. Propriedades Simulação 3

| Parameters | Units | Data set | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component |
|------------|---------|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | SI | SVAION | SBUION | SPROION | SNH3 | SGASH2 | SGASCH4 | SGASCO2 | Q | C |
| CHARGE | | 1 | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| DGAQFM | cal/mol | 1 | | | | | -6,32942e... | 4,20369e+09 | -8,19958e... | -9,21897e... | | -8, |
| DGAQHG | cal/mol | 1 | | | | | -9,343e+09 | -6,383e+09 | 4,236e+09 | -8,234e+09 | -9,225e+09 | -8, |
| DGFORM | cal/mol | 1 | 1,89634e... | -8,76564e... | -8,64861e... | | -8,75848e... | -3,91707e... | 0 | -1,20593e... | -9,41937e... | -5,45978e... |
| DGSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | | | -5,65492e... |
| DHAQFM | cal/mol | 1 | | | | | -1,91769e... | -1,00315e... | -2,12668e... | -9,88344e... | | -2, |
| DHAQHG | cal/mol | 1 | | | | | -1,2247e+12 | -1,944e+09 | -1e+09 | -2,101e+09 | -9,89e+09 | -2, |
| DHFORM | cal/mol | 1 | 7,54753e... | -1,22934e... | -1,15625e... | -1,08317e... | -1,09625e... | 0 | -1,77988e... | -9,39882e... | -5,77563e... | -1, |
| DHSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | | | -6,99627e... |
| DHVLB | cal/mol | 1 | 3,1771e+09 | 9,31664e+09 | 8,24506e+09 | 7,43069e+09 | 5,57189e+09 | 2,14136e+09 | 1,95168e+09 | 3,90998e+09 | 9,74787e+09 | 1, |
| FREEZEPT | C | 1 | 2,25e+09 | -2,93e+09 | -4,6e+09 | -2,07e+09 | -7,774e+09 | -2,592e+09 | -1,82456e... | -5,657e+09 | 0 | -1, |
| HCOM | cal/mol | 1 | 5,93054e... | -6,24654e... | -4,77787e... | -3,3319e+12 | -7,56735e... | -5,77577e... | -1,91702e... | | | -1, |
| IONRDL | cc/mol | 1 | | | | | | | | | | |
| IONTYP | | 1 | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| MUP | debye | 1 | 1,705e+09 | .6299884423 | 1,09125e+09 | 1,75079e+09 | 1,46899e+09 | 0 | 0 | 0 | 1,84972e+09 | 0 |
| MMW | | 1 | 12,116e+09 | 1,02122e+09 | 8,91062e+09 | 7,40701e+09 | 1,70206e+09 | 2,01598e+09 | 1,60428e+09 | 1,40008e+09 | 1,90152e+09 | 1, |

v. Propriedades Simulação 4

Pure component scalar parameters

| Parameters | Units | Data set | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component |
|------------|---------|----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| | | | N | SI | SPROION | SNH3 | SGASH2 | SGASCH4 | SGASCO2 | WATER | CH4 | CO |
| API | | 1 | 1e+09 | 1,83235e+09 | 1,01e+09 | 3,4e+09 | 3,4e+09 | 3,4e+09 | 3,4e+09 | 1e+09 | 3,4e+09 | 3,4e+09 |
| CHARGE | | 1 | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 |
| DGAQFM | cal/mol | 1 | | | | -6,32942e... | 4,20369e+09 | -8,19958e... | -9,21897e... | | -8,19958e... | -9,2, |
| DGAQHG | cal/mol | 1 | 47e+09 | | -9,343e+09 | -6,383e+09 | 4,236e+09 | -8,234e+09 | -9,225e+09 | | -8,234e+09 | -9,2, |
| DGFORM | cal/mol | 1 | | -4,89634e... | -8,75848e... | -3,91707e... | 0 | -1,20593e... | -9,41937e... | -5,45978e... | -1,20593e... | -9,4, |
| DGSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -5,65492e... | | |
| DHAQFM | cal/mol | 1 | | | | -1,91769e... | -1,00315e... | -2,12668e... | -9,88344e... | | -2,12668e... | -9,8, |
| DHAQHG | cal/mol | 1 | 495e+09 | | -1,2247e+12 | -1,944e+09 | -1e+09 | -2,101e+09 | -9,89e+09 | | -2,101e+09 | -9,8, |
| DHFORM | cal/mol | 1 | | -7,54753e... | -1,08317e... | -1,09625e... | 0 | -1,77988e... | -9,39882e... | -5,77563e... | -1,77988e... | -9,3, |
| DHSFRM | cal/mol | 1 | | | | | | | | -6,99627e... | | |
| DHVLB | cal/mol | 1 | 2997e+09 | 1,31771e+09 | | 5,57189e+09 | 2,14136e+09 | 1,95168e+09 | | 9,74787e+09 | 1,95168e+09 | |
| FREEZEPT | C | 1 | 10001e... | -2,25e+09 | -2,07e+09 | -7,774e+09 | -2,592e+09 | -1,82456e... | -5,657e+09 | 0 | -1,82456e... | -5,6, |
| HCOM | cal/mol | 1 | | -5,93054e... | -3,3319e+12 | -7,56735e... | -5,77577e... | -1,91702e... | | | -1,91702e... | |
| IONRDL | cc/mol | 1 | | | | | | | | | | |
| IONTYP | | 1 | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 |
| MUP | debye | 1 | 1,705e+09 | .6299884423 | 1,09125e+09 | 1,75079e+09 | 1,46899e+09 | 0 | 0 | 1,84972e+09 | 0 | 0 |

vi. Propriedades Simulação 5

Pure component scalar parameters

| Parameters | Units | Data set | Component | Component | Component | Component | Component | Component | Component |
|------------|---------|----------|-------------|-----------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| | | | CARBON-I | HEMECELL | TRIOI-01 | PROPI-01 | ISOBU-01 | ISOVA-01 | ASPARTIC |
| DHVLB | cal/mol | 1 | 0 | 0 | .2388458966 | 7,43069e+09 | 0 | 0 | 0 |
| VB | cc/mol | 1 | 3,50189e+09 | 1,34e+09 | 2,70798e+09 | 8,6085e+09 | 1,08687e+09 | 1,30518e+09 | 1,40903e+09 |
| RGYR | meter | 1 | 0,00104 | 0,003689 | 0,12633 | 0,003107 | 0,003444 | 0,003762 | 0,00359098 |
| TB | C | 1 | | | | | | | 3,8088e+09 |
| TC | C | 1 | | | | | | | 6,02697e+09 |
| PC | bar | 1 | | | | | | | 5,41453e+09 |
| VC | cc/mol | 1 | | | | | | | 3,305e+09 |
| ZC | | 1 | | | | | | | .2457407230 |
| DHFORM | cal/mol | 1 | | | | | | | -1,9058e+12 |
| DGFORM | cal/mol | 1 | | | | | | | -1,53103e... |
| OMEGA | | 1 | | | | -3,890078... | | | |
| VLSTD | cc/mol | 1 | | | | 9,73995e+09 | | | 0 |

APÊNDICE C - Resultados
i. Resultados das simulações

| | $S_{\text{gas,CH}_4}$ | S_{CH_4} | S_{gasCO_2} | S_{HCO_3} | S_{gasH_2} | S_{H_2} | S_{gasN_2} |
|------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| ADM1 | 0,2026 | 0,0062 | 0,0046 | 0,0769 | $1,0260e^{-05}$ | $2,0309e^{-07}$ | 0,0288 |
| Sim 1 - Ideal | 0,2024 | 0,0062 | 0,0045 | 0,0583 | $1,0258e^{-05}$ | $2,0305e^{-07}$ | 0,0277 |
| | 0,0014 | $4,2832e^{-05}$ | $1,6076e^{-04}$ | | $2,0485e^{-09}$ | $4,0550e^{-11}$ | 0,0011 |
| Sim 1 - ELECRTL | 0,1996 | 0,0062 | 0,0045 | 0,0583 | $1,0260e^{-05}$ | $2,0309e^{-07}$ | 0,0280 |
| | 0,0037 | $4,3518e^{-05}$ | $1,3219e^{-04}$ | | $4,5694e^{-14}$ d | $9,0449e^{-16}$ | $8,4326e^{-04}$ |
| Sim 2 | 0,2012 | 0,0061 | $8,7311e^{-05}$ | 0,0583 | $1,0258e^{-05}$ | $2,0305e^{-07}$ | 0,0277 |
| | 0,0014 | $1,1375e^{-04}$ | $3,1730e^{-06}$ | | $2,0816e^{-09}$ | $2,0816e^{-09}$ | 0,0011 |
| Sim 3 | 0,2019 | 0,0062 | 0,0609 | $1,6454e^{-14}$ | $1,0259e^{-05}$ | $2,0307e^{-07}$ | 0,0277 |
| | $7,3456e^{-04}$ | $2,2490e^{-05}$ | 0,0011 | | $1,0722e^{-09}$ | $2,1223e^{-11}$ | 0,0011 |
| Sim 4 | 0,2026 | 0,0062 | 0,0046 | $2,5231e^{-11}$ | $1,0260e^{-05}$ | $2,0309e^{-07}$ | 0,0282 |
| | $6,8151e^{-06}$ | $2,0865e^{-07}$ | $5,8092e^{-07}$ | | $2,9329e^{-13}$ | $5,8056e^{-15}$ | $6,0198e^{-04}$ |
| Sim 5 | 0,1948 | 0,0062 | 0,0405 | $2,5231e^{-11}$ | $1,0260e^{-05}$ | $2,0309e^{-07}$ | 0,0287 |
| | 0,0078 | $2,0865e^{-07}$ | 0,0025 | | $9,8401e^{-14}$ | $5,8056e^{-15}$ | $1,2738e^{-04}$ |

Item retirado

5.7 Verificação de CH₄ no sistema

Esta etapa auxilia a verificação da distribuição dos componentes da mistura e na constatação de perda de material, vazamentos, entre outros. Assim, verifica-se as duas correntes de CH₄ presentes, e se compara com o obtido no Aspen Plus®. A equação geral segue a forma :

Alimentação = corrente GÁS + corrente LÍQUIDO

- Corrente $S_{GÁS_{CH_4}}$ – Aspen Plus®

x = fração molar de metano na corrente

F = vazão (kmol/hr), para cada corrente

$$x_{CH_4} F_a = x_{CH_4} F_g + x_{CH_4} F_l$$

$$0,0080 \times 0,424369 = 0,0184 \times 0,318105 + 4,4982 \times 10^{-05} \times 0,106264$$

$$3,395 \times 10^{-3} \text{ kmol/hr} = 5,85 \times 10^{-3} + 4,78 \times 10^{-6}$$

$$3,395 \times 10^{-3} = 5,85 \times 10^{-3} \text{ kmol/hr}$$

- Corrente S_{CH_4} - Aspen Plus®

$$x_{CH_4} F_a = x_{CH_4} F_g + x_{CH_4} F_l$$

$$2,4565 \times 10^{-04} \times 0,424369 = 5,6336 \times 10^{-04} \times 0,318105 + 1,3772 \times 10^{-06} \times 0,106264$$

$$1,042 \times 10^{-4} = 1,7921 \times 10^{-4} + 1,463 \times 10^{-7} \text{ kmol/hr}$$

Observa-se que há uma maior quantidade de metano no produto para as duas correntes, o que confirma sua produção no sistema.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

