



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Ailton João Gonçalves Moreira

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS A TESTES DO POTENCIAL DE
BIOMETANIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS DIVERSOS**

Florianópolis, SC

2021

Ailton João Gonçalves Moreira

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS A TESTES DO POTENCIAL DE
BIOMETANIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS DIVERSOS**

Dissertação de mestrado submetido(a) ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior

Coorientador: Prof. Dr. Davide Franco

Florianópolis, SC

2021

Ficha de identificação da obra

Moreira, Ailton João Gonçalves

Aplicação de modelos cinéticos a Testes do Potencial de Biometanização de substratos orgânicos diversos / Ailton João Gonçalves Moreira ; orientador, Armando Borges de Castilhos Junior, coorientador, Davide Franco, 2021.
86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Digestão anaeróbia. 3. BMP. 4. Modelagem cinética. 5. Simulação de Monte Carlo. I. Castilhos Junior, Armando Borges de . II. Franco, Davide. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Ailton João Gonçalves Moreira

Aplicação de modelos cinéticos a Testes do Potencial de Biometanização de substratos orgânicos diversos

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Sílvia Maria Alves Corrêa Oliveira, Dra.
Universidade Federal de Minas Gerais

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

Nelson Libardi Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior
Orientador

Florianópolis, 2021.

Dedico este trabalho aos meus pais que sabiamente investiram em
minha educação, não obstante às limitações econômicas e sociais
da família.

AGRADECIMENTOS

Ao término de mais uma etapa acadêmica quero endereçar meus agradecimentos às pessoas amigas e queridas bem como instituições que fizeram parte desta árdua caminhada. Antes de mais, agradeço a Deus que me proporcionou vida e saúde para chegar até aqui. Após um ano tão atípico, estar psicologicamente e fisicamente apto a perseguir os sonhos e a abraçar sem temor a jornada da vida, é sem dúvida algo que transcende a nossa vã existência e que só é possível porque existe um Deus que zela por todos, sem distinção. Que nunca falte um *Pingu di Speransa* de que tudo isto passará e em breve o sol terá outro brilho nos lares e corações dos que têm esperança.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina – FAPESC e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelos apoios financeiros concedidos durante grande parte do meu mestrado.

Agradeço o meu orientador Armando Borges Castilhos Junior pelo apoio incondicional, liderança e todo o suporte dado durante esta caminhada. Ao meu coorientador, Davide Franco, um muito obrigado pela paciência, pela humildade com que compartilhou o seu vasto conhecimento técnico e suas experiências de vida comigo, e pelo engajamento à esta pesquisa. Agradeço também à Isabela Bonatto (UFSC) e ao Tales de Sousa (UEPB) pelo engajamento nesta pesquisa e por me permitirem analisar seus experimentos laboratoriais nesta dissertação. Obrigado aos membros da banca tanto de qualificação de mestrado quanto da defesa final, os professores Sílvia Oliveira (UFMG), Paulo Belli (UFSC), Tales de Sousa e Nelson Libardi pelas importantes contribuições dada a este trabalho.

Agradeço a Socioambiental Consultores Associados Ltda pela oportunidade que me deu de fazer parte do seu time como estagiário de pós-graduação num momento crucial, sem o qual talvez eu não estivesse terminando esta etapa. Muito obrigado pelos conhecimentos compartilhados durante esta jornada acadêmica e sobretudo profissional.

À Embrapa Suínos e Aves, pelo curto, mas produtivo período de aprendizado no Projeto Cisternas – FAPESC.

Agradeço a todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada. Um especial obrigado aos colegas do LARESO pelas trocas que fizemos e continuaremos a fazer e aos meus conterrâneos (cabo-verdianos) que sempre me apoiam.

Agradeço aos meus familiares, em especial os meus pais João e Maria pelo apoio incondicional e, sobretudo, pelo zelo e seriedade com que cuidaram de mim e me ensinaram os

valores que carrego comigo aonde quer que eu vá. Um obrigado aos meus cinco irmãos em especial minhas irmãs Jaelsa, Eunice e Evandra pela constante presença e apoios durante esta jornada.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a minha namorada Nélida Duarte pelo apoio incessante durante todo este período. Obrigado pelos conselhos, pela paciência e pelo companheirismo tanto nos momentos baixos quanto nos altos, que me ajudaram a transpor obstáculos, mas sem fintar os reais objetivos que me trouxeram para o Brasil.

Un Pingu di Speransa e sufisienti pa mata sedi di kenha ki ten fé

(MOREIRA, 2019)

RESUMO

O processo de digestão anaeróbia (DA) é uma das melhores alternativas para o aproveitamento energético dos resíduos, transformando um problema em solução. Com vista à otimização deste processo e reduzir seu custo, a modelagem do processo de digestão anaeróbia tem sido aplicada. Ensaio laboratoriais tais como o potencial de biometanização (BMP) permitem avaliar o potencial e as taxas de produção de biogás de um determinado substrato bem como o tempo de adaptação dos microrganismos no reator de forma prática antes da implementação de um projeto em escala real. Assim modelos cinéticos foram aplicados a testes BMP, por forma a descrever a cinética do processo de digestão anaeróbia de diversos substratos orgânicos. Foi feita uma avaliação da aplicabilidade dos modelos de primeira-ordem, função transferência e logístico ao teste BMP da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos padronizada (FORSUDp) com presença de nanopartículas de prata (NPAg), no qual conclui-se que o modelo logístico ajustou melhor os resultados experimentais e, conseqüentemente, forneceu melhores parâmetros para a descrição cinética daquele processo de DA. Em um outro teste BMP, desta feita do lodo aeróbio solubilizado por enzimas e a associação em série com o pré-tratamento térmico, foram aplicados os modelos primeira-ordem e função transferência, determinando-se os seus parâmetros e erros associados bem como os intervalos de confiança a partir da Simulação de Monte Carlo, concluindo-se que ambos os modelos ajustam bem os resultados experimentais e que o seus usos combinados favorecem a descrição dos resultados e a obtenção dos parâmetros cinéticos. Assim a aplicação dos modelos cinéticos a testes BMP se mostrou benéfica para a agilização do processo de tomada de decisão quanto as melhores alternativas de bioconversão de resíduos em energia.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. BMP. Modelagem cinética. Nanopartículas de prata. Lodo aeróbio solubilizado.

ABSTRACT

The anaerobic digestion (AD) process is one of the best alternatives for energy recovery from wastes, transforming a problem into a solution. To optimize this process and reduce its cost, modeling of the anaerobic digestion process has been applied. Laboratory tests such as Biochemical Methane Potential (BMP) allow to evaluate the potential and the rates of biogas production of a given substrate as well as the adaptation time of the microorganisms in the reactor, in a practical way, before the implementation of some project in full scale. Thus, kinetic models were applied to BMP tests, to describe the kinetics of the anaerobic digestion process of several organic substrates. An evaluation of the applicability of the first-order, transfer function, and logistic models were performed to the BMP test of Organic Fraction of Domestic Municipal Solid Waste standardized (OFDMSWs) with the presence of silver nanoparticles (AgNP), in which it is concluded that the logistic model adjusted better the experimental results and, consequently, provided better parameters for the kinetic description of that AD process. In another BMP test, the aerobic sludge solubilized by enzymes and the association in series with the thermal pretreatment, the first-order and transfer function models were applied, determining its parameters and associated errors as well as the confidence intervals through Monte Carlo Simulation, concluding that both models fit the experimental results well and that their combined uses favor the description of the results and the obtaining of kinetic parameters. Thus, the application of kinetic models to BMP tests proved to be beneficial for streamlining the decision-making process regarding the best alternatives for bioconversion of waste into energy.

Keywords: Anaerobic digestion. BMP. Kinetic modeling. Silver nanoparticles. Aerobic sludge solubilized.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Papel dos bioprocessos na gestão dos RSU.	20
Figura 2 - Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.....	26
Figura 3 - Fases de crescimento bacteriano e suas respectivas taxas de crescimento.	36
Figura 4 - Ilustração dos conceitos de regressão	42
Figura 5 - Ilustração de uma função sigmoideal e sua derivada.	46
Figura 6 - (a) Produção acumulada média de metano ao longo do período do ensaio e (b) relação entre o S para diferentes concentrações de NPAg.....	56
Figura 7 - Ajuste do modelo função transferência aos dados experimentais.	58
Figura 8 - Ajuste do modelo de primeira-ordem aos dados experimentais variando-se os valores das constantes de degradação de primeira-ordem.	59
Figura 9 - Relação entre os parâmetros R_{max} (a) e λ (b) pela concentração de NPAg através do ajuste do modelo logístico.	60
Figura 10 - Ajuste do modelo logístico aos dados experimentais.	61
Figura 11 - Produção acumulada de biogás por gramas de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo.	72
Figura 12 - Tempo necessário para atingir 90% ($t_{90\%}$), 95% ($t_{95\%}$) e 99% ($t_{99\%}$) do potencial máximo de produção de biogás, conforme o modelo de primeira-ordem.	77
Figura 13 - Variações percentuais dos parâmetros do modelo primeira-ordem e do $t_{90\%}$ para os diferentes cenários, em relação ao cenário Controle.....	78
Figura 14 - Ajuste dos dados pelo modelo função transferência e ilustração dos intervalos de confiança de 95% obtidos a partir da SMC para os cenários representativos (Controle, C.Protease, 95-Protease e -30-Protease).....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Variação dos modelos de taxas de crescimento.	38
Quadro 2 - Modelos cinéticos de primeira-ordem segundo Brulé; Oechsner; Jungbluth (2014).	39
Quadro 3 - Modelos estacionários aplicados no dimensionamento de reatores CSTR, Mata-Alvarez (2003).	40
Quadro 4 - Funções sigmóides aplicados na digestão anaeróbia.	46
Quadro 5 - Modelos aplicados na avaliação do potencial de metanização de substratos contendo nanopartículas de prata.	55
Quadro 6 - Cenários dos processos de solubilização avaliados no teste BMP.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Obtenção dos parâmetros do modelo função transferência a partir do ajuste dos dados experimentais.....	57
Tabela 2 - Obtenção dos parâmetros do modelo logístico a partir do ajuste dos dados experimentais.....	59
Tabela 3 - Resultado da análise de variância (ANOVA).....	72
Tabela 4 - Resultado do teste post hoc de Tukey para os cenários que apresentaram diferenças significativas em relação ao cenário Controle ($p < 0.05$).....	73
Tabela 5 - Sumário dos resultados do estudo da cinética da digestão do lodo aeróbio com e sem pré-tratamentos enzimáticos e térmicos, para os modelos primeira-ordem e função transferência.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AGV - Ácidos Graxos Voláteis

AME - Atividade Metanogênica Específica

AMPTs - *Automatic Methane Potential Test System*

ANOVA – Análise de Variância

BMP - *Biochemical methane potencial*

CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento

CNTP - Condições normais de temperatura e pressão

CO - Carga orgânica

DA – Digestão anaeróbia

DQO - Demanda química de oxigênio

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

EXTRABES – Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário

FORSUDp - Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos Padronizada

H₂S - Sulfeto de Hidrogênio

k ou k_h - Constante de primeira-ordem de conversão do substrato em biogás

LA – Lodo aeróbio

LARESO - Laboratório de Resíduos Sólidos

LIMA - Laboratório Integrado do Meio Ambiente

pH - Potencial hidrogeniônico

PPGEA - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

PVA - Acetato de Polivinila

R_{max} – Produção máxima de biogás/metano

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

S – Potencial final de produção de biogás/metano

SMC – Simulação de Monte Carlo

SSF - Sólidos suspensos fixos

SST - Sólidos suspensos totais

SSV - Sólidos suspensos voláteis

T - Temperatura

TDH - Tempo de detenção hidráulica

UEPB - Universidade Estadual da Paraíba

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

λ – Duração da lag fase ou fase de latência

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – *Introdução e estrutura da dissertação*

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS.....	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos.....	21
2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	22
	REFERÊNCIAS	23

CAPÍTULO II – *Revisão bibliográfica*

1	FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	25
2.1	FASES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	25
2.2	PARÂMETROS OPERACIONAIS E PRÉ-TRATAMENTOS.....	27
2.3	CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RSU (forsu).....	29
2.4	ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME).....	29
2.5	POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO (BMP).....	31
3	MODELAGEM APLICADA À DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	32
3.1	CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MODELOS	33
3.2	MODELOS BASEADOS NAS CINÉTICAS DE CRESCIMENTO DE MICRORGANISMOS	35
3.3	MODELOS NO DIMENSIONAMENTO DE REATORES	40
4	APLICAÇÕES DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS	41
4.1	ANÁLISE DE VARIÂNCIA	41
4.2	REGRESSÃO NÃO LINEAR E SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO	42
5	TRABALHOS RELACIONADOS	43
	REFERÊNCIAS	47

CAPÍTULO III – Modelagem do potencial de biometanização da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos domésticos padronizada com presença de nanopartículas de prata

1	INTRODUÇÃO	51
1.1	OBJETIVO.....	53
2	METODOLOGIA	53
2.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	53
2.2	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1	ENSAIO DO BMP DE RSU COM PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA	55
3.2	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	56
3.2.1	Modelo Função Transferência e Primeira-ordem.....	57
3.2.2	Modelo Logístico.....	59
4	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	62

CAPÍTULO IV – Modelagem cinética do Potencial de Biometanização do Lodo Aeróbio pré-tratado: Solubilização térmica e enzimática independentes e em série

1	INTRODUÇÃO	65
2	METODOLOGIA	67
2.1	ETAPA EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO INVESTIGADOS.....	67
2.2	TESTE DO POTENCIAL DE BIOMETANIZAÇÃO (BMP).....	68
2.3	TRATAMENTO ESTATÍSTICO	68
2.4	APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS AO TESTE BMP	69
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.1	PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS.....	71
3.2	ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE FATOR ÚNICO	72

3.3	RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO.....	73
3.4	TEMPOS PARA SE ATINGIR 90, 95 E 99% DA PRODUÇÃO MÁXIMA DE BIOGÁS	76
3.5	VARIAÇÕES PERCENTUAIS DOS PRINCIPAIS COEFICIENTES CINÉTICOS E DO $T_{90\%}$	77
3.6	SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO	79
4	CONCLUSÕES	80
	REFERENCIAS	81

CAPÍTULO V – *Considerações finais e recomendações*

1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
2	RECOMENDAÇÕES	86

CAPÍTULO I

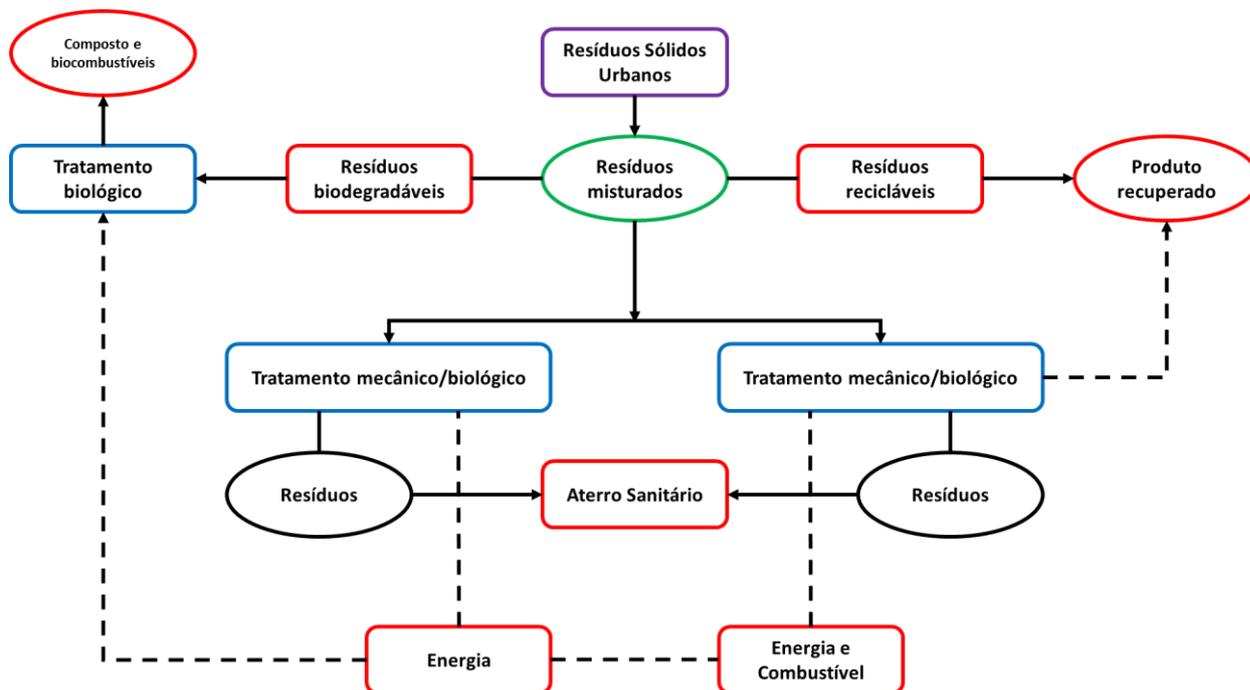
Introdução e estrutura da Dissertação

1 INTRODUÇÃO

A geração quali-quantitativa dos resíduos em áreas urbanas e rurais tem aumentado de forma alarmante. A disposição final desses resíduos em grande parte dos países em desenvolvimento são os lixões. Com a escassez de áreas, a gestão descentralizada desses resíduos, especialmente a fração orgânica, pode colaborar na redução da quantidade de resíduos biodegradáveis depositados nos aterros sanitários, resultando na minimização dos impactos dos lixiviados, odores e gases da degradação dos resíduos (PUROHIT et al., 2017). Dada a limitação da tecnologia de disposição final, Pandit et al. (2015) sugerem o uso de energias renováveis a partir da fração orgânica dos RSU, produzindo os biocombustíveis na forma de metano.

Com aumento da crise energética mundial, uma vez que as reservas petrolíferas estão em constante declínio, bem como o incentivo a fontes limpas de energia, existe uma necessidade de se pautar o desenvolvimento numa economia sustentável, desenvolvendo e otimizando as tecnologias e processos que garantam a utilização das energias renováveis e da biomassa (PUROHIT et al., 2017). Garantir o acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos é um dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecida pela Organização das Nações Unidas (ONU). Nesse sentido, aplicação de diferentes bioprocessos, dentre os quais a digestão anaeróbia, pode ser uma forma sustentável de gestão dos resíduos e fazer seus aproveitamentos energéticos. A Figura 1 apresenta o papel dos bioprocessos na geração de energia e subprodutos valiosos a partir de RSU, sem associar os problemas de poluição e provendo uma solução sustentável para fazer face ao aumento na geração de RSU (PUROHIT et al., 2017).

Figura 1 - Papel dos bioprocessos na gestão dos RSU.



Fonte: Adaptado de Purohit et al. (2017).

A digestão anaeróbia (DA) é considerada uma das melhores alternativas para o aproveitamento energético dos RSU principalmente em países em desenvolvimento, cuja fração orgânica dos RSU (FORSU) é elevada (PANDIT et al., 2015). Ela é definida como sendo um processo metabólico complexo que ocorre na ausência de oxigênio, através do qual, diferentes tipos de microrganismos degradam o substrato ou a matéria orgânica produzindo o biogás (CHERNICHARO, 2007). O biogás produzido é composto majoritariamente por dióxido de carbono e metano, sendo este último altamente energético, podendo ser convertido em energias elétrica e térmica, combustível veicular, abastecimento de gasodutos com gás de qualidade, entre outros diferentes usos.

Devido ao aumento da importância de se aplicar a digestão anaeróbia no tratamento dos RSU, aumentaram-se os esforços para reduzir os custos desse processo bem como otimizar sua operação. Uma forma de fazer isso é por meio da modelagem matemática dos processos de digestão anaeróbia (MANJUSHA; BEEVI, 2016). Essa modelagem traz diversos benefícios, principalmente no que tange a design, operação e otimização de plantas em escala real, além de possibilitar a transferência de tecnologias da pesquisa para a indústria (BATSTONE et al., 2002). Para o êxito deste processo como um todo se faz necessário avaliar o potencial de biodegradabilidade dos substratos e seus potenciais de produção de biogás. O teste do potencial

de biometanização (BMP) é atualmente o parâmetro mais relevante para estimar o potencial de produção de bioenergia acumulada na forma de metano (TRIOLO et al., 2011).

Modelos matemáticos e técnicas estatísticas têm sido associados aos testes BMP, por forma a descrevê-los e a auxiliar na obtenção de parâmetros que descrevem o processo de digestão anaeróbia de um determinado substrato. Os modelos podem ser úteis na determinação do tempo de adaptação do inóculo, estimar a máxima produção de biometano e taxas máximas de conversão do substrato em energia (PERERVA; MILLER; SIMS, 2020). Assim, a digestão anaeróbia incluindo pilotos e ensaios laboratoriais bem como cálculos teóricos e sua modelagem, têm sido áreas de constantes pesquisas nos últimos anos. A modelagem quando bem empregada, auxilia no design e operação de unidades de tratamento de resíduos, na previsão do comportamento do processo, além de auxiliar numa melhor compreensão das condições ótimas operacionais de um projeto de digestão anaeróbia (MANJUSHA; BEEVI, 2016).

Assim, pretende-se com este trabalho aplicar modelos cinéticos e técnicas estatísticas a resultados de testes BMP de diferentes substratos orgânicos sob diferentes condições, objetivando determinar os parâmetros cinéticos que melhor descrevem o processo de DA, determinar os erros associados as estimativas dos valores desses parâmetros bem como seus intervalos de confiança consoante o modelo de melhor ajuste.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Aplicar modelos cinéticos e técnicas estatísticas a testes BMP visando descrever globalmente a cinética do processo de digestão anaeróbia de substratos orgânicos diversos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a aplicabilidade de três modelos cinéticos a um teste BMP, escolhendo o modelo de melhor ajuste através de diferentes métricas;
- Avaliar o uso combinado de dois modelos cinéticos a um teste BMP, determinar os parâmetros e seus erros associados bem como determinar os intervalos de

confiança de 95% para os parâmetros do modelo de melhor ajuste através da Simulação de Monte Carlo.

2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação se encontra dividida em 5 capítulos que são descritos individualmente na sequência. Os capítulos 3 e 4 por serem trabalhos publicados ou em vias de publicação, foram estruturados em formato de artigo.

- **Capítulo 1, Introdução e estrutura da dissertação:** neste capítulo são apresentados a ideia central da dissertação e a problemática bem como os objetivos gerais e específicos do trabalho;
- **Capítulo 2, Revisão bibliográfica:** apresenta-se o estado da arte com relação à digestão anaeróbia e sua modelagem bem como a aplicação de modelos cinéticos aos testes (BMP);
- **Capítulo 3, Modelagem do potencial de biometanização da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos Padronizada com presença de Nanopartículas de Prata:** neste artigo apresentado no 11º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos (11º FIRS) são avaliados a aplicabilidade de três modelos cinéticos ao ensaio BMP de resíduos sólidos contendo nanopartículas de prata;
- **Capítulo 4, Modelagem cinética do Potencial de Biometanização do Lodo Aeróbio pré-tratado: Solubilização térmica e enzimática independentes e em série:** neste artigo são apresentados os resultados da aplicação combinada de dois modelos cinéticos a um ensaio BMP de lodo aeróbio solubilizado, visando descrever a cinética deste processo de digestão anaeróbia bem como comparar os efeitos das tecnologias de solubilização aplicados na recuperação energética do lodo;
- **Capítulo 5, Considerações finais e recomendações:** neste capítulo apresentam-se as conclusões e considerações finais da dissertação bem como recomendações para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). [s. l.], v. 1, n. 1, p. 65–74, 2002.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 5. ed. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

MANJUSHA, C.; BEEVI, Sajeena. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. **Procedia Technology**, [s. l.], v. 24, p. 654–660, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.174>>

PANDIT, Prabhakar Dattatray et al. Technological Advances for Treating Municipal Waste. In: **Springer India**. [s.l: s.n.]. p. 217–229.

PERERVA, Yehor; MILLER, Charles D.; SIMS, Ronald C. Existing Empirical Kinetic Models in Biochemical Methane Potential (BMP) Testing, Their Selection and Numerical Solution. **Water**, Reston, VA, v. 12, n. 6, p. 1831, 2020. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/9780784404607.ch06>>

PUROHIT, Hemant J. et al. **Optimization and Applicability of Bioprocesses**. Singapore: Springer Singapore, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-6863-8>>

TRIOLO, Jin M. et al. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 20, p. 9395–9402, 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411009527>>. Acesso em: 29 out. 2020.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

1 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

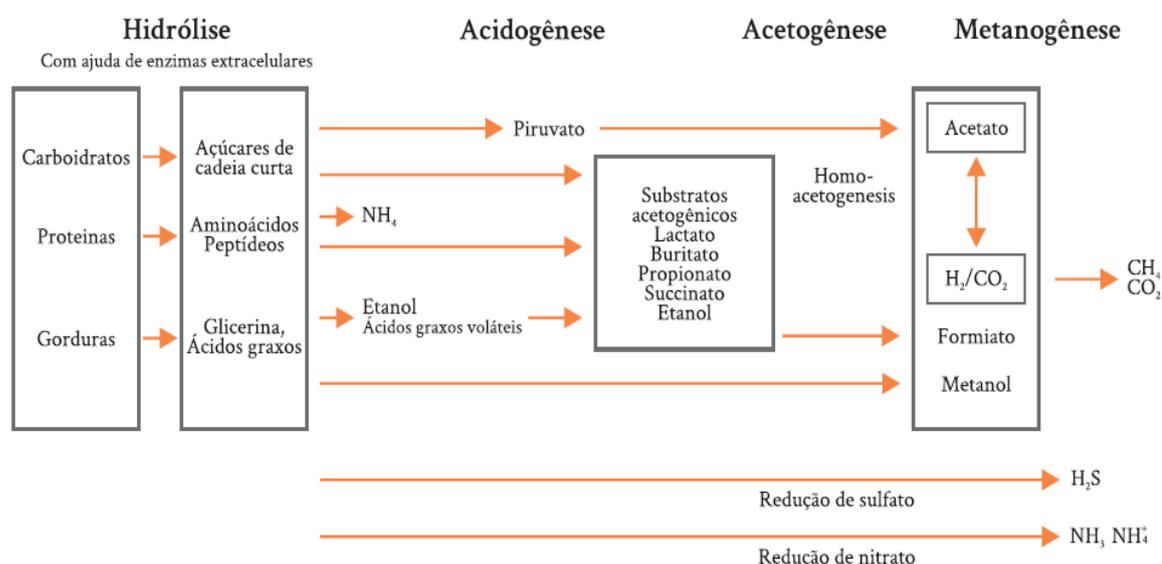
A digestão anaeróbia é um processo que ocorre em ambientes naturais onde há ausência de oxigênio (VÖGELI et al., 2014). Entretanto, o controle desse processo em ambientes fechados, por exemplo reatores, traz benefícios para o ambiente de dois modos conforme Ward et al., (2008): i) prevenção da emissão do metano para a atmosfera e ii) substituição dos combustíveis fósseis através do aproveitamento energético do metano, reduzindo assim a produção de um dióxido de carbono que não faz parte do ciclo recente do mesmo.

1.1 FASES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo de digestão anaeróbia está dividido em quatro fases, a saber: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada etapa é mediada por microrganismos que requerem diferentes condições ambientais, conforme apresentado na Figura 2 (KUNZ et al., 2019). Além dessas quatro etapas citadas anteriormente, a digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma quinta fase, chamada sulfetogênica, que depende da composição química do despejo a ser tratado, em especial, aqueles que contenham enxofre na composição (CHERNICHARO, 2007).

Na etapa da hidrólise, compostos com alta massa molecular como os lipídios, polissacarídeos e proteínas são transformados em substâncias orgânicas mais simples e solúveis, pela ação de enzimas extracelulares excretadas por bactérias hidrolíticas. A duração desta fase está condicionada ao tipo de substrato a ser digerido, sendo os mais simples de forma rápida (proteínas, lipídios e carboidratos simples) e os recalcitrantes mais demorado (Lignocelulose e lignina) (KUNZ et al., 2019).

Figura 2 - Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.



Fonte: Deublein e Steinhauser (2011) apud (KUNZ et al., 2019).

Durante a acidogênese, produtos oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em compostos mais simples como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 2007). A terceira etapa da digestão anaeróbia, a acetogênese, é considerada crítica ao processo de digestão anaeróbia. Nesta fase, as bactérias acetogênicas, que estabelecem uma relação de simbiose com as arqueas metanogênicas e as bactérias homoacetogênicas, oxidam os produtos gerados na fase anterior produzindo um substrato apropriado para as bactérias metanogênicas. Os produtos desta etapa são: hidrogênio, dióxido de carbono e acetato (CHERNICHARO, 2007; KUNZ et al., 2019).

A etapa final, metanogênese, ocorre em condições estritamente anaeróbias. Nesta fase, as bactérias metanogênicas utilizam somente alguns substratos como ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono, produzindo assim o biogás. Dois grupos principais de bactérias metanogênicas podem atuar, a saber: as acetoclásticas, que convertem o acetato em metano e as hidrogenotróficas, que convertem o hidrogênio e dióxido de carbono em metano (KUNZ et al., 2019; CHERNICHARO, 2007).

O equilíbrio entre os diferentes tipos de bactérias atuantes nas etapas descritas anteriormente é fundamental para a garantia da eficiência do sistema de tratamento bem como

da maximização da produção do biogás, um subproduto altamente energético, composto essencialmente de metano (50% - 75% em volume) e dióxido de carbono (25% - 50% em volume). Este pode conter ainda, conforme substrato, pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço (FNR, 2010). No entanto, para que se alcancem esse equilíbrio, se faz necessário um controle rigoroso dos parâmetros operacionais do biodigestor (VÖGELI et al., 2014).

1.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS E PRÉ-TRATAMENTOS

A eficiência da biometanização depende do crescimento dos microrganismos que são afetados por diversas condições operacionais como temperatura, pH, fração carbono/nitrogênio/fósforo (C/N/P), carga orgânica (CO), configuração do reator, inóculo, mistura e tempo de detenção hidráulico (KRISHANIA et al., 2013; WARD et al., 2008; VÖGELI et al., 2014). As medições de temperatura e o pH são as chaves para o monitoramento de todas as plantas de biogás (HOLM-NIELSEN; OLESKOWICZ-POPIEL, 2013). A temperatura é um dos parâmetros fundamentais na seleção de espécies microbianas que atuarão na digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007). A maior parte das plantas de tratamento por digestão anaeróbia operam em temperaturas mesofílicas (35 -37°C) e alguns em condições termofílicas (55°C). No entanto pesquisas têm mostrado a viabilidade deste processo em baixas temperaturas, principalmente para regiões mais frias (RAJAGOPAL; BELLAVANCE; RAHAMAN, 2017).

Já o pH ideal para a digestão anaeróbia é na faixa da neutralidade (6,5 - 7,5), sendo que valores afastados desta faixa podem inibir completamente as bactérias formadoras de metano (CHERNICHARO, 2007). Existem diversas configurações de biodigestores, consoante os parâmetros operacionais e tipo de substrato. Entretanto cabe ressaltar que o maior desafio na definição do design ou tipo de reator passa pelo suporte de uma alta CO com um tempo curto de detenção hidráulica (para minimizar o volume do reator) e maximizar a produção do metano. Existem vários tipos de reatores e seus designs estão relacionados com o tipo de substrato a ser digerido. Os três grupos principais são: i) reatores em batelada no qual o substrato é deixado no reator por um determinado período que pode ser considerado tempo de detenção hidráulica e depois esvaziado; ii) reatores de um estágio no qual todas as reações bioquímicas ocorrem num único reator e iii) reatores de dois ou mais estágios, onde a hidrólise-acidificação e acetogênese-metanogênese acontecem de forma separada, assegurando uma ótima taxa de crescimento e o

pH requerido pelas bactérias acidogênicas e metanogênica ao mesmo tempo (5,5-6.5 e 7, repectivamente) (MATA-ALVAREZ, 2003; WARD et al., 2008; PUROHI et al., 2017; MANJUSHA; BEEVI, 2016). Consoante a concentração de sólidos, podem-se distinguir mais dois tipos principais de reatores a saber: úmido e seco. Os digestores úmidos são aqueles nos quais o percentual de sólidos nos reatores é 16% ou menos enquanto os digestores a seco têm um percentual de sólidos totais de 22% a 40%. Reatores que ficam entre úmido e seco são considerados semi-secos (MATA-ALVAREZ, 2003).

Relativamente aos nutrientes, Kunz et al. (2019) afirmam que são necessárias relações de 700:5:1 de demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio e fósforo para o processo anaeróbio. Contudo, é usual relações de 500:5:1 ou mais para o bom desempenho do processo. Além destes, são igualmente importantes para o crescimento microbiano, elementos traços como ferro, cobre, zinco, magnésio, molibdênio e vanádio. Estes últimos, segundo Mata-Alvarez (2003), estimulam o crescimento dos microrganismos em pequenas quantidades. No entanto ultrapassando-se determinadas concentrações, a presença destes pode causar inibição no processo de digestão anaeróbia.

Para se avaliar a estabilidade do processo e informações acerca do ambiente interno no reator, pode-se usar como parâmetro de monitoramento, os ácidos graxos voláteis (AGV). Estes são produtos intermediários que podem se acumular durante o processo de fermentação, seja em condições de alto ou baixo tamponamento. O pH e a alcalinidade somente são aplicáveis como parâmetro de monitoramento neste segundo caso (HOLM-NIELSEN; OLESKOWICZ-POPIEL, 2013).

Além da otimização dos parâmetros operacionais citados anteriormente, para se evitar a baixa produção do biogás durante a digestão anaeróbia, é também essencial um pré-tratamento em função do substrato (PANDIT et al., 2015). Esse pré-tratamento é necessário uma vez que a matéria prima da digestão anaeróbia tende a ter alta concentração de celulose. Esse processo pode, portanto, quebrar fisicamente, termicamente ou quimicamente esses polímeros recalcitrantes (de difícil degradação). Diversas literaturas descrevem os pré-tratamentos aplicados aos substratos utilizados na digestão anaeróbia como: pré-tratamento alcalino, termoquímico, moagem, aditivos e nutrientes, pré-aeração, pré-tratamento enzimático, entre outros (KRISHANIA et al., 2013; WARD et al., 2008; RAFIEENIA et al., 2017, SOUSA, 2019)

1.3 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RSU (FORSU)

A co-digestão anaeróbia é a digestão anaeróbia de dois ou mais substratos, simultaneamente (WARD et al., 2008). A otimização do processo de digestão anaeróbia está fortemente ligada a eficiência da hidrólise/acidificação. Considerando esta etapa como a limitante no processo, a degradação dos resíduos alimentares, como substrato único, tem apresentado instabilidades a baixas relações C/N, tendendo nestes casos, a rápida acidificação, que pode inibir a etapa da metanogênese se não for corretamente misturado, tamponado e dosado. A co-digestão da FORSU com outros compostos orgânicos pode promover maior equilíbrio nutricional e reduzir os elementos inibidores como a amônia e o lipídio e consequentemente aumentar a produção do metano (RAJAGOPAL; BELLAVANCE; RAHAMAN, 2017; WARD et al., 2008).

O processo de digestão anaeróbia da FORSU pode enfrentar problemas devido à alta concentração de sólidos totais (30 – 50%), alta relação carbono-nitrogênio (C:N), deficit de macronutrientes e presença de compostos tóxicos. No entanto, a alta concentração de matéria orgânica facilmente biodegradável configura uma grande vantagem do uso da mesma na co-digestão (MATA-ALVAREZ, 2003).

Diversos estudos sobre a co-digestão anaeróbia têm sido desenvolvidos, como o caso de Li et al. (2018b) que estudaram a co-digestão dos resíduos alimentares e hortícolas, em reatores de dois estágios, e concluíram que a produção de biogás é maior nestes reatores e que o processo de digestão anaeróbia ficou mais estável, quando comparado aos reatores de estágio único, tendo-se obtido uma produção média de metano de 113,4 mL/gSV. Em seus estudos, Malinowsky et al. (2018) avaliaram o potencial de produção de metano na co-digestão de resíduos alimentares e resíduos da jardinagem, através do ensaio de Atividade Metanogênica Específica (AME), para diferentes proporções de inóculo e substrato, tendo concluído que a proporção 1:3 foi a mais eficiente para o tratamento dos resíduos orgânicos.

1.4 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

Um dos parâmetros mais importantes da operação de uma planta de produção de biogás é o volume, podendo ser expresso como volume do biogás ou taxas de produção de metano que é o produto valioso (HOLM-NIELSEN; OLESKOWICZ-POPIEL, 2013). A viabilidade da biomassa presente e sua atividade devem ser acompanhadas por forma a não comprometer o processo anaeróbio devido a uma microbiota pouco adaptada (SIMÕES, 2017).

Assim, a AME é o principal ensaio utilizado para avaliar o desempenho dos microrganismos metanogênicos (ou inóculos) (KUNZ et al., 2019). A mesma pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás (AQUINO et al., 2007). A partir de quantidades conhecidas de biomassa (gSVT) e de substrato (gDQO), e sob condições estabelecidas, pode-se avaliar a produção de metano ao longo do período do teste. A AME representa a taxa máxima de produção de metano e reflete a degradação biológica da matéria orgânica (mLCH₄/gSVT.h ou gDQOCH₄/gSVT.d) (CHERNICHARO, 2007). A conversão da produção volumétrica de metano em mLCH₄/d para DQO em gDQOCH₄/d, pode ser efetuada através da Equação 14.

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{\text{DQO}_{\text{CH}_4}}{K(t)} e^{K(t)} = \frac{PK}{R(273+T)} \quad (14)$$

O conhecimento da AME do lodo de um determinado reator permite estabelecer em última análise, a capacidade máxima de remoção da DQO da fase líquida, e por isso permite estimar a CO máxima que pode ser aplicada sem que haja um desbalanceamento do processo de digestão anaeróbia. Fazendo uma análise inversa, a AME permite determinar a massa mínima de lodo anaeróbio a ser mantido no reator para a remoção de determinada CO (AQUINO et al., 2007). Para além de utilizado na determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios, o ensaio da AME pode ser utilizado na obtenção de informações sobre a digestão anaeróbia, para avaliação de inóculos para partida de reatores, para estimar percentagem de biomassa acetoclástica em lodos anaeróbios, estimar os diferentes grupos fisiológicos presentes nos lodos, investigar a distribuição da atividade bacteriológica em reatores anaeróbios, entre outros (FLORENTINO; BISCARO; PASSOS, 2010).

Quanto às metodologias para a realização do ensaio da AME, Aquino et al., (2007) apresentam os diferentes protocolos aplicados bem como os métodos para a quantificação do metano produzido durante o teste. Entretanto não existe uma metodologia padronizada para a realização do ensaio.

1.5 POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO (BMP)

A digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, lodos, dejetos de animais e outras biomassas, produzindo energias renováveis, tem suscitado maiores interesses por parte dos tomadores de decisão. Como consequência, aumentou-se a aplicação desta tecnologia e a necessidade de se conhecer o potencial de produção de biogás de diversos tipos de substratos (ANGELIDAKI et al., 2009). O BMP corresponde a produção de metano final/total da digestão anaeróbia e reflete a decomposição biológica de substratos orgânicos (RODRIGUES et al., 2019; SILVA; MORAIS JR.; ROCHA, 2016). Entretanto para além da obtenção do potencial de biodegradabilidade de um substrato, este ensaio permite avaliar a possibilidade de inibição da digestão anaeróbia para diferentes condições, estimar melhores relações inóculo e substratos e ainda verificar o tempo de detenção necessário para se completar a digestão anaeróbia de um substrato complexo (ANGELIDAKI et al., 2009; BLASIUS, 2019). Assim, o ensaio de BMP é considerado um parâmetro chave para avaliar questões design, economia e gerenciamento de processos de digestão anaeróbia em escala real e para o conhecimento de quais tipos de substratos possuem o maior potencial de serem utilizadas nestes processos (ANGELIDAKI et al., 2009; RODRIGUES et al., 2019).

Para a realização do teste BMP, são inoculadas amostras contendo uma pequena fração de resíduo sólido, meio de cultura e inóculo, sendo medida a produção de metano durante o período de incubação (HAMILTON, 2012; SILVA; MORAIS JR.; ROCHA, 2016). O metano (ou biogás) produzido pode ser medido por diferentes técnicas tais como: métodos volumétricos, manométricos, métodos cromatográficos a gás com ionização de chama (FID) ou detectores de condutividade térmica (TCD) (ANGELIDAKI et al., 2009). Segundo Hamilton (2012), existem diferentes formas de se interpretar os resultados deste ensaio, em termo de: produção específica de metano (volume de metano produzido pela massa de sólidos voláteis adicionada – $\text{mL.gSTV}_{\text{adc}}^{-1}$), potencial de metano de massa úmida (volume de metano produzido pela massa de amostra úmida) e potencial volumétrico de metano (volume de metano produzido pelo volume de substrato adicionado).

Vale ressaltar que, assim como a AME, não existe uma metodologia padrão para a realização do teste BMP, o que dificulta a comparação entre diferentes ensaios. Entretanto, em sua maioria, o mesmo ocorre em batelada (BRULÉ; OECHSNER; JUNGBLUTH, 2014). Para contornar esta limitação, alguns modelos têm sido desenvolvidos visando correlacionar o BMP com a composição dos componentes dos substratos orgânicos (sólido voláteis (SV), demanda química de oxigênio (DQO), proteínas, carboidratos, lipídios, celulose, hemicelulose, lignina, etc) com base em modelos de regressão preditivos (LI et al., 2018a). Assim, pacotes

computacionais como o OBA (Online Biogas App, <https://biotransformers.shinyapps.io/oba1/>) foram desenvolvidas para facilitar a análise e interpretação dos resultados desse ensaio (HAFNER et al., 2018).

O ensaio de BMP pode ser influenciado por diversos fatores relacionados com o inóculo, substrato, método utilizado na quantificação do biogás, parâmetros operacionais (temperatura, fração inóculo-substrato, tempo de ensaio, etc). Entretanto este processo pode demorar de 20 a mais de 100 dias, o que não é favorável ao processo de tomada de decisão por parte das indústrias. Dada a esta limitação, modelos teóricos e algumas relações empíricas baseadas na composição química e bioquímica do substrato têm sido propostos (RODRIGUES et al., 2019).

2 MODELAGEM APLICADA À DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é uma tecnologia inovadora no campo dos resíduos sólidos, sendo o principal objetivo dos pesquisadores, analisar os parâmetros que afetam a produção do biogás. Esses parâmetros devem estar na correta proporção para que possam garantir uma produção de biogás em um determinado nível (MANJUSHA; BEEVI, 2016). Paralelamente ao desenvolvimento de pesquisas experimentais, consideráveis esforços têm sido canalizados à modelagem matemática da digestão anaeróbia, uma vez que este resulta num melhor entendimento da dinâmica do processo, revela oportunidades de otimização e melhoria do desempenho dos biodigestores, evitando assim instabilidades no processo (LAUWERS et al., 2013; MANJUSHA; BEEVI, 2016; HOLM-NIELSEN; OLESKOWICZ-POPIEL, 2013).

A modelagem dinâmica e simulações têm sido empregados como um auxílio no design e operação de unidades de tratamento de resíduos. Os modelos dinâmicos podem ser úteis na previsão do comportamento do processo em regime transiente (variação no tempo) e para uma melhor compreensão das condições ótimas operacionais, além de possibilitar a transferência de tecnologias da pesquisa para a indústria (MANJUSHA; BEEVI, 2016; BATSTONE et al., 2002). Esses modelos transientes são normalmente descritos por equações diferenciais onde o termo d/dt representa a taxa de conversão de um determinado inventário em um determinado volume de controle (RHINECHART, 2016). Os principais objetivos da modelagem matemática são (DONOSO-BRAVO et al., 2011):

- Entender o comportamento do sistema e o papel de cada componente;

- Formular e validar hipóteses;
- Prever o comportamento futuro do sistema sob diferentes condições.

A digestão anaeróbia é um sistema complexo no qual ocorrem transformações simultâneas de vários componentes que podem ser tanto reagentes como produtos da reação (MATA-ALVAREZ, 2003).

Devido a essa complexidade, cada modelo é desenvolvido para um propósito específico, resultando numa diversidade de modelos. Alguns modelos mais simples permitem calcular a produção teórica máxima de biogás durante a digestão, enquanto outros calculam a taxa de produção de biogás considerando a taxa de degradação de diferentes componentes da biomassa (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014). Devido a limitação de alguns modelos para descrever a natureza dinâmica do processo de digestão anaeróbia, modelos mais complexos têm sido desenvolvidos para incluir a cinética de crescimento microbiano. A atividade destes microrganismos e consequente taxa de produção de biogás podem ser investigados para diferentes substratos, taxa de mortalidade e eliminação de microrganismos por diferentes mecanismos. Alguns modelos podem ser aplicáveis a um determinado substrato e não aplicável a outros. Contudo, a maioria permite calcular a taxa de produção de biogás e do metano que são parâmetros essenciais para se avaliar a eficiência das plantas de digestão anaeróbia (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014).

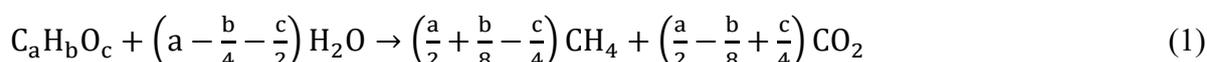
2.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MODELOS

De modo geral existem dois tipos de classificações de modelos segundo Lauwers et al. (2013), a saber: dinâmicos ou não dinâmicos e caixa branca, caixa preta ou caixa cinza. Os modelos dinâmicos são aqueles capazes de fazerem previsões contínuas no tempo, ou pelo menos, em intervalos discretos regulares. Já os modelos não dinâmicos somente fazem previsões de variáveis independentes do tempo (LAUWERS et al., 2013). A distinção entre modelos caixa branca, caixa preta e caixa cinza está na quantidade de informações incluídas a priori no modelo, conforme Lauwers et al. (2013):

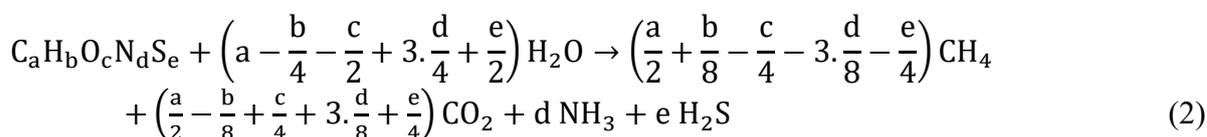
- Modelos de caixa branca ou dedutivos: utilizam informações prévias para descrever as reações bioquímicas que ocorrem durante a digestão anaeróbia.

- Modelos de caixa preta ou direcionados a dados: relacionam os dados de entrada diretamente com os de saída, sem incluir conhecimentos prévios das reações físicas e químicas que ocorrem.
- Modelos de caixa cinza: são aqueles nos quais os parâmetros têm interpretação física, mas são ajustáveis, por exemplo num procedimento de estimação de parâmetros. Estes modelos normalmente resultam numa simplificação do processo. Entretanto, devido à complexidade do processo de digestão anaeróbia, a maioria dos modelos são deste tipo.

Os modelos mais populares para o dimensionamento dos reatores são os estacionários (não dinâmicos), pois descrevem o desempenho da digestão anaeróbia para valores constantes tanto das influências como dos parâmetros operacionais. Normalmente se baseiam numa simples definição do substrato e das cinéticas de consumo para a criação de um balanço de massa em estado estacionário. No entanto estes modelos não fazem previsões de substratos complexos devido à falta de uma descrição específica do fenómeno (MATA-ALVAREZ, 2003). Alguns modelos não dinâmicos do tipo caixa branca, permitem estimar taxas de produção de metano e dióxido de carbono com uma incerteza de 5% conforme a Equação 1 (BUSWELL e MUELLER, 1952¹ apud KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014).



Com a inclusão de nitrogênio e ácido sulfúrico na Equação 1 feita por Boyle (1977² apud KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014), se obtém a Equação 2 que permite estimar as taxas de produção destes parâmetros conforme segue.



Os modelos dinâmicos consistem numa série de equações diferenciais ordinárias (EDO), baseados no balanço de massa. A maior parte delas são do tipo apresentado na Equação 3, onde ξ é o vetor estado das variáveis como concentração de componentes e biomassa ativa,

¹ Buswell AM, Mueller HF. Mechanism of methane fermentation. J Ind Eng Chem 1952;44(3):550e2.

² Boyle, W. C. (1977). Energy Recovery from Sanitary Landfills - A review. Microbial Energy Conversion, 119–138. doi:10.1016/b978-0-08-021791-8.50019-6

D (d^{-1}) o fator de diluição, ou seja, a razão entre vazão volumétrica de alimento ($m^3 \cdot d^{-1}$) e volume líquido do reator (m^3), K a matriz de razão estequiométrica, $r(\xi)$ a matriz da velocidade de reação e $F(\xi)$ a dinâmica de transferência de massa, interações gás-líquido (LAUWERS et al., 2013).

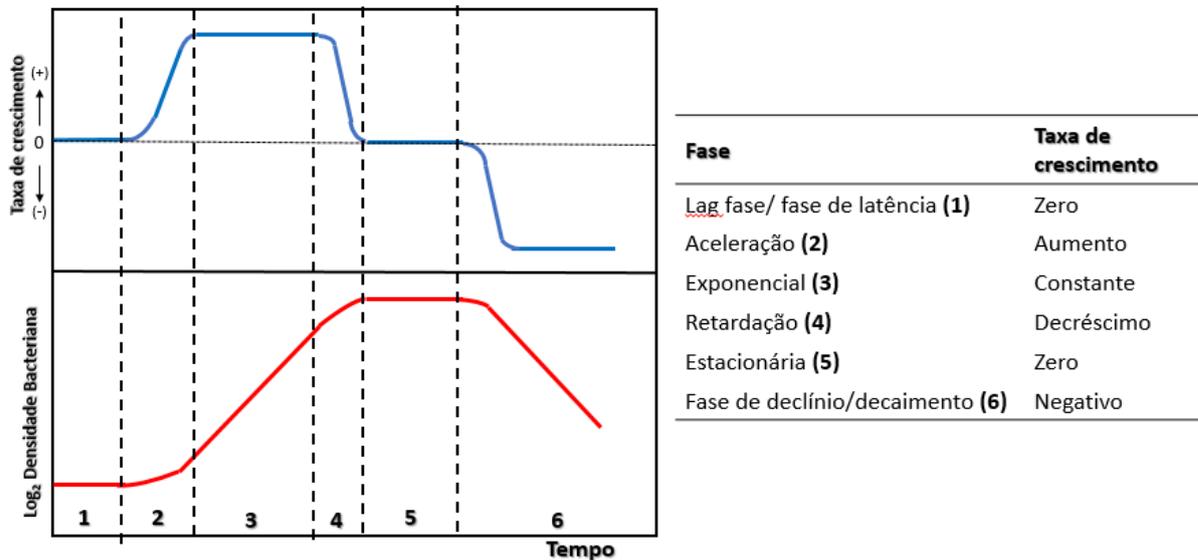
$$\frac{d\xi}{dt} = (\xi_{in} - \xi)D + Kr(\xi) - F(\xi) \quad (3)$$

Além das EDOs, equações algébricas também são requeridas na estrutura de muitos modelos. Estes se originam do balanço de massa ou de cargas ou de reações instantâneas como o caso de neutralizações e vazão de componentes gasosos insolúveis (LAUWERS et al., 2013).

2.2 MODELOS BASEADOS NAS CINÉTICAS DE CRESCIMENTO DE MICRORGANISMOS

Para investigar as cinéticas do processo de digestão anaeróbia, o crescimento dos microrganismos, a degradação do substrato e a formação dos subprodutos devem ser considerados, seja para processos contínuos quanto os descontínuos. Nos processos contínuos ocorrem entradas e saídas de vazões constantes de substratos e da produção do gás enquanto nos processos descontínuos (bateladas), a degradação do substrato e a produção de gás mudam ao longo do tempo de retenção hidráulica (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014). Em se tratando de um processo em batelada, o ciclo de vida das bactérias, assim como de todos os microrganismos, é caracterizado por diversas fases com diferentes taxas de crescimento, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Fases de crescimento bacteriano e suas respectivas taxas de crescimento.



Fonte: Adaptado de Angelidaki; Ellegaard; Ahring (1993).

Quando a energia, fonte de carbono e o aceptor de elétrons requeridos para o crescimento dos microrganismos são suficientes em sistemas em bateladas, aumenta a concentração da biomassa com o tempo, proporcionalmente a concentração dos microrganismos presente no meio, conforme a Equação 4 (MATA-ALVAREZ, 2003; CHERNICHARO, 2007).

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \mu \cdot X \quad (4)$$

Onde:

dX/dt – taxa de geração de microrganismos (mg/L.d)

μ - taxa de crescimento específico (d⁻¹)

X – concentração de microrganismos (mg/L).

O modelo exponencial apresentado acima é um dos mais utilizados na descrição da variação da concentração de biomassa durante a fase de crescimento. Entretanto este modelo não é completamente satisfatório uma vez que se verificou que a taxa de crescimento não é constante. Assim para uma melhor descrição dessa taxa crescimento, Monod propôs um modelo que calcula a taxa de crescimento de microrganismos em função da concentração de substrato, conforme a Equação 5 (VELÁZQUEZ-MARTÍ et al., 2018).

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (5)$$

Em que:

μ_{max} – taxa de crescimento específico máxima (d-1)

S- concentração do substrato ou nutriente limitante (mg/L)

K_s – constante de saturação, ou concentração de substrato correspondente a 50% da taxa de crescimento máximo (mg/L).

Em se tratando de dois substratos (S1 e S2), isto é, da co-digestão, digerido por um grupo de bactérias, ambos podem ser o substrato limitante. Assim, dois coeficientes de Monod com constantes de saturação diferentes devem ser usados, conforme a Equação 6 (MATA-ALVAREZ, 2003).

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot \frac{S_2}{K_{S2} + S_2} \quad (6)$$

Assim como a cinética de Monod, existem modelos similares conforme Quadro 1. Em todos eles, é possível ver que a cinética de crescimento de microrganismos é inversamente proporcional a concentração de substrato.

Enquanto uns descrevem o crescimento microbiano somente pelo substrato e pela população microbiana, outros consideram fatores associados ao tipo de substrato ou produtos resultantes do próprio processo de digestão anaeróbia, que podem comprometer a velocidade de crescimento dos microrganismos, isto é, inibindo o processo (MATA-ALVAREZ, 2003).

Quadro 1 - Variação dos modelos de taxas de crescimento.

Tipo de modelo	Autor	Modelo	Ref.
Modelos cinéticos sem inclusão da inibição	Tessier	$\mu = \mu_{\max} \cdot (1 - e^{-S/K_s})$	[1]
	Moser	$\mu = \mu_{\max} \frac{S^n}{K_s \cdot a + S^n}$	[1]
	Contois	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K \cdot X + S}$	[2]
	Chen e Hashimoto	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K \cdot S_0 + (1 - K)S}$	[2]
Modelos cinéticos com inclusão da inibição	Andrews e Noak	$\mu = \mu_{\max} \frac{1}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{si}}}$	[1]
	Webb	$\mu = \mu_{\max} \frac{S \cdot (1 + \frac{\beta \cdot S}{K_{si}})}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{si}}}$	[1]
	Aiba et al.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} e^{-S/K_{si}}$	[1]
	Teissier	$\mu = \mu_{\max} \cdot [e^{-S/K_{si}} - e^{-S/K_s}]$	[1]
	Tseng e Wymann	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - K_{si}(S - S_c)$	[1]

[1] Velázquez-Martí et al. (2018);

[2] Mata-Alvarez (2003).

A equação de Monod em algumas circunstâncias, como por exemplo o negligenciamento dos efeitos de saturação, pode ser simplificada tornando-se numa cinética de primeira ordem, que é comum em reações químicas (BRULÉ; OECHSNER; JUNGBLUTH, 2014). A equação básica que descreve um modelo de primeira ordem é (MATA-ALVAREZ, 2003), conforme a Equação 7:

$$\frac{dS}{dt} = -K \cdot S \quad (7)$$

Onde,

K – constante cinético de primeira ordem;

S – concentração de todos os componentes biodegradáveis presentes no reator.

Em seus estudos, Brulé; Oechsner; Jungbluth (2014) apresentam 4 grupos de modelos cinéticos baseados na cinética de primeira ordem, que descrevem a produção de metano em reatores em batelada, conforme apresentado no Quadro 2. Segundo estes autores, enquanto que do ponto de vista bioquímico são consideradas 4 etapas de digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), do ponto de vista da engenharia do processo, a produção de biogás pode ser dividida em 2 etapas: uma de acidificação, que contempla hidrólise e acidificação, e a etapa de produção de metano, que contempla acetogênese e metanogênese.

Quadro 2 - Modelos cinéticos de primeira-ordem segundo Brulé; Oechsner; Jungbluth (2014).

Tipo	Modelo
Reações de estágio único e cinética de primeira ordem	$M = S \cdot (1 - e^{-kt})$
Reações de dois estágios e cinética de primeira ordem	$M = S \cdot \left(1 + \frac{k_H \cdot e^{k_{VFA} \cdot t} - k_{VFA} \cdot e^{-k_H \cdot t}}{k_{VFA} - k_H} \right)$
Reações de duas velocidades em uma única etapa com cinética de primeira ordem	$M = S \cdot (1 - \alpha \cdot e^{-k_F \cdot t} - (1 - \alpha) \cdot e^{-k_L \cdot t})$
Reações de duas velocidades em duas etapas com cinética de primeira ordem	$M = S \cdot \left[\alpha \cdot \left(1 + \frac{k_F \cdot e^{-k_{VFA} \cdot t} - k_{VFA} \cdot e^{-k_F \cdot t}}{k_{VFA} - k_F} \right) + (1 - \alpha) \cdot \left(1 + \frac{k_L \cdot e^{-k_{VFA} \cdot t} - k_{VFA} \cdot e^{-k_L \cdot t}}{k_{VFA} - k_L} \right) \right]$

M- produção acumulada de metano no tempo t;

k_H – constante de primeira ordem de degradação do substrato em ácidos graxos voláteis (VFA);

k_{VFA} – constante de primeira ordem de degradação de VFA em metano (segunda etapa);

k_F – constante de primeira ordem de degradação dos substratos rapidamente biodegradável;

k_L – constante de primeira ordem de degradação dos substratos lentamente biodegradável;

α – razão entre substrato rapidamente biodegradável e o total de substrato biodegradável.

Uma outra função usada em estudos sobre a modelagem aplicada à Digestão anaeróbia, são os modelos baseados nas funções de transferência (ALI et al., 2018). Estes resultam do modelo cinético de primeira-ordem com a substituição da constante cinética pela razão entre a

taxa máxima de produção de metano (R_{max}) e o potencial de produção de metano (S), conforme pode ser visto na Equação 8.

$$M = S \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{max}(\lambda-t)}{S}\right) \right] \quad (8)$$

Um outro modelo aplicado aos ensaios da AME chama-se modelo cônico. Este modelo tem apresentado bons resultados no que tange à descrição do processo de digestão anaeróbia de alguns substratos (EL-MASHAD, 2013; LI; LIU; SUN, 2015). O comportamento deste modelo é descrito pela Equação 9, no qual n representa o fator de forma.

$$M = \frac{S}{1+(kt)^{-n}} \quad (9)$$

2.3 MODELOS NO DIMENSIONAMENTO DE REATORES

Visando o dimensionamento de reatores perfeitamente agitados (CSTR - *continuous stirred-tank reactor model*), Mata-Alvarez, (2003) apresenta três modelos estacionários que consideram a produção de metano (M) em função do tempo de detenção hidráulica (TDH), a saber: o modelo de primeira ordem, modelo de Monod e modelos para processos limitados pela transferência de massa, conforme apresentado no Quadro 3. O primeiro apesar de simples, pode fornecer constantes cinéticas (K) simples e bastante útil no tratamento de substratos complexos.

Quadro 3 - Modelos estacionários aplicados no dimensionamento de reatores CSTR, segundo Mata-Alvarez (2003).

Tipo	Modelo
Primeira ordem	$M = M_0 \cdot \frac{K \cdot TDH}{1 + K \cdot TDH}$
Monod	$M = M_0 \cdot \left(1 - \frac{K_S/S_0}{TDH \cdot Y \cdot K_{max} - 1} \right)$
Modelo para processos limitados pela transferência de massa	$M = M_0 \cdot \left(1 - \frac{K}{TDH \cdot Y \cdot K_{max} - 1 - K} \right)$

M – produção acumulada de metano num reator por unidade de sólidos voláteis (SV) adicionados;

M_0 – produção final de metano por unidade de sólidos voláteis (SV) adicionados;

K_{max} – funciona como μ_{max} , ou seja, taxa de consumo de substrato máximo;

K_S - constante de saturação, ou concentração de substrato correspondente a 50% da taxa de crescimento máximo (mg/L);

Y – coeficiente de produção ou crescimento de biomassa ($Y=\mu/K$).

Um outro modelo apresentado como sendo o mais eficiente no dimensionamento de reatores, segundo (ALI et al., 2018), é o modelo Hashimoto (Equação 10). Esse modelo

determina a produção de metano como função da temperatura do substrato (T), TDH e volume do reator, além de considerar também o potencial de produção de metano do substrato.

$$Q_{CH_4} = M \cdot V \cdot \frac{O_x}{TDH} \quad (10)$$

Sabendo que:

$$M = M_0 \cdot \left(1 - \frac{K}{TDH \cdot \mu_m + K - 1} \right) \quad (11)$$

$$K = 0,6 + 0,021 \cdot 10^{0,09 \cdot O_x} \quad (12)$$

$$\mu_m = 0,13 \cdot T - 0,129 \quad (13)$$

Em que:

Q_{CH_4} - volume diário de metano (m^3CH_4 /dia)

M – produção de metano por unidade de sólidos voláteis (SV) adicionados por dia (m^3CH_4 /kg/dia);

V - volume do reator (m^3)

M_0 –potencial de produção de metano (m^3CH_4 /kg)

O_x - material oxidável ou SV por dia (kg/dia)

TDH - tempo de detenção hidráulica (dia)

T – temperatura da digestão ($^{\circ}C$)

μ_m - cinética de crescimento bacteriano, por dia, como função da temperatura

3 APLICAÇÕES DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS

3.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A análise de variância – ANOVA (*Analysis of Variance*) permite avaliar as diferenças entre médias de três ou mais grupos ou variáveis regressoras por forma a ver se existe diferença significativa entre elas. Ela se refere a uma classe amostral ou delineamento experimental no qual a variável preditora é categórica (duas ou mais categorias) e a variável resposta é contínua (medidas em escala numérica contínua) (GOTELLI; ELLISON, 2013). Nos casos em que se tem uma única variável resposta (produção acumulada de metano ou biogás) para os diversos fatores ou variáveis independentes, podem ser aplicados um teste de ANOVA de uma via (*One-way ANOVA*). Caso exista diferença significativa, esta análise não permitirá saber entre quais grupos existe essa diferença, pelo que poderão ser aplicados testes de comparações múltiplas como o caso do Teste de Tukey (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Vale ressaltar que para a aplicação desta técnica são importantes alguns pressupostos como:

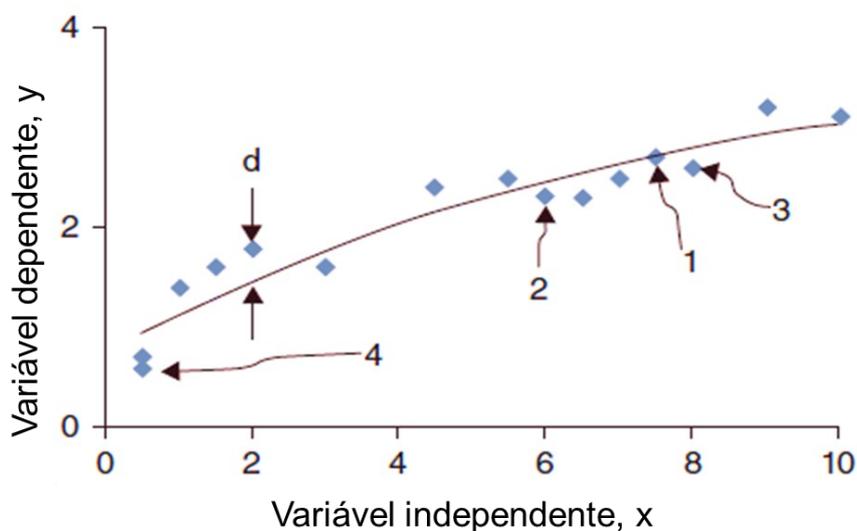
- Variância constante;
- Resíduos normalmente distribuídos e;
- Independência dos resíduos.

3.2 REGRESSÃO NÃO LINEAR E SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

Os modelos bioquímicos descrevem sistemas metabólicos dinâmicos e complexos, afetados por diferentes parâmetros, e são sistemas não lineares, pelo que, para a identificação dos parâmetros se faz necessário uma regressão não linear a partir de dados experimentais.

A avaliação dos ajustes dos modelos começa com a determinação dos coeficientes das equações dos modelos utilizados, através de um processo iterativo de minimização das diferenças entre os dados medidos experimentalmente e os dados simulados (RHINECHART, 2016). Como exemplo, é ilustrado na Figura 4 um conjunto de valores observados representados pelos números 1 a 4, sendo a diferença entre o valor observado e o ajustado pelo modelo não linear representado pela letra d. A minimização da Função Objetiva, isto é, função que minimiza a soma do quadrado dos resíduos resulta num modelo com características não lineares (quadrática, cúbica, exponencial, etc) conforme ilustrado. Os parâmetros deste modelo não linear são otimizados quando a soma dos erros quadráticos é mínima (RHINECHART, 2016).

Figura 4 - Ilustração dos conceitos de regressão



Fonte: Adaptado de Rhinechart (2016)

Devido à natureza estocástica dos experimentos, isto é, das incertezas associados ao mesmo, se faz necessário além da determinação dos parâmetros de melhor ajuste, determinar a distribuição desses parâmetros e aplicar testes de hipótese sobre os valores obtidos. Ciente de que modelos analíticos não são aplicáveis nestes casos, a simulação de Monte Carlo (SMC) apresenta-se como uma poderosa ferramenta para modelar processos bioquímicos (TENEKEDJIEV; NIKOLOV; KOLEV, 2011). Segundo estes autores, a SMC pode ser entendida como sendo um método de simulação estatística que utiliza uma sequência de números randômicos ou aleatórios para atribuir valores às variáveis do sistema que se deseja investigar.

Assim pode-se contornar as incertezas dos dados experimentais através da determinação dos intervalos de confiança assintóticas através das SMC (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003). O procedimento para a execução do método consistirá na geração de um conjunto de dados hipotéticos com o mesmo comportamento dos dados originais, por forma a representar casos que possivelmente seriam obtidos se o experimento fosse executado diversas vezes. A cada novos conjuntos de dados determinados, serão determinados os novos parâmetros do modelo ajustado. Após, em cima de cada parâmetro do modelo, serão encontrados os percentis 2,5 e 97,5. O intervalo entre estes dois percentis corresponderá ao intervalo de confiança daquele parâmetro (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003). A simulação de Monte Carlo permite ainda relacionar os parâmetros do modelo entre si, permitindo desta forma, conhecer detalhadamente os parâmetros do modelo que descreve o processo em análise.

4 TRABALHOS RELACIONADOS

Na grande maioria dos estudos são feitas comparações entre os diferentes modelos escolhendo-se o que melhor se ajusta ao experimento (LI et al., 2018; RODRIGUES et al., 2019; CÁRDENAS-CLEVES; MARMOLEJO-REBELLÓN; TORRES-LOZADA, 2018). Para se efetuar esse estudo comparativo, dois principais critérios para a escolha da função de melhor ajuste são adotados, conforme Velázquez-Martí et al. (2018) a saber: (a) coeficiente de determinação do ajuste (R^2) apresentado na Equação 15 e (b) erro quadrático médio (RMSE), conforme apresentada na Equação 16, onde M_{model} é o valor da produção de metano calculado pelo modelo para um tempo t , M_{ob} é o valor da produção de metano observado experimentalmente e $\overline{M_{\text{ob}}}$ é a média de M_{ob} . Entretanto além destes, o Critério de Informação

de Akaike (AIC) e o Critério de Informação Bayesiano (BIC) coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) têm sido utilizados na escolha do modelo de melhor ajuste, conforme a Equação 17, no qual o termo $(N-m)$ representa graus de liberdade dos dados, isto é, a diferença entre o número total de amostras e a quantidade de parâmetros do modelo. (EL-MASHAD, 2013; EMILIANO et al., 2010).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(M_{\text{model}} - M_{\text{ob}})^2}{\sum(M_{\text{ob}} - \bar{M}_{\text{ob}})^2} \quad (15)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum(M_{\text{model}} - M_{\text{ob}})^2}{n}} \quad (16)$$

$$R^2_a = 1 - \left(\frac{N-1}{N-m}\right) * (1 - R^2) \quad (17)$$

Além dos critérios ou métricas supracitados, pode-se utilizar também a estatística Durbin-Watson. Este testa a presença de autocorrelação (dependência) nos resíduos do modelo conforme a Equação 18 (JI, 2015). O valor de “d” é aproximadamente igual a $2(1 - \hat{\rho})$, onde $\hat{\rho}$ é a correlação simples dos resíduos. Assim, o seu valor sempre se situa entre 0 e 4, sendo que quanto mais perto de 2 for seu valor, melhor o comportamento dos resíduos do modelo, isto é, fortes indicativos de ausência de autocorrelação. Quando seu valor for substancialmente superior ou inferior a 2, os termos de erros são negativamente ou positivamente correlacionados, respectivamente (STATSMODELS, 2020).

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n \{[y_i - f(t_i, p)] - [y_{i-1} - f(t_{i-1}, p)]\}^2}{\sum_{i=1}^n [y_i - f(t_i, p)]^2} \quad (18)$$

Li et al. (2018) avaliaram a produção de metano de diferentes resíduos de cultura vegetal através de métodos analíticos, em condições mesofílicas, e uma posterior análise estatística como a regressão linear simples e múltipla, análise de variância (ANOVA) e regressão não linear; este último para determinar os parâmetros cinéticos de três modelos utilizados (modelo cinético de primeira ordem, modelo de Chen e Hashimoto e o modelo Gompertz modificado). A avaliação da qualidade de ajuste destes modelos aos dados experimentais foi efetuada através do cálculo do coeficiente de determinação (R^2) e do erro quadrático médio (EQM). Os resultados mostraram que o modelo Gompertz modificado foi o

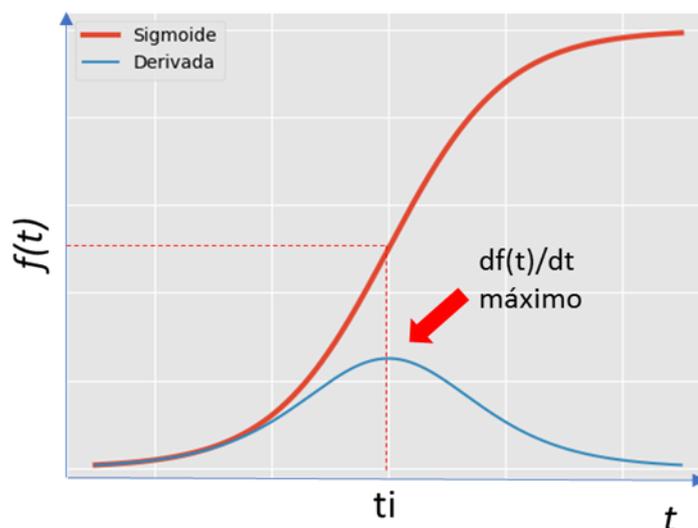
que melhor se ajustou aos dados experimentais (R^2 de 0,986 – 0,997) seguido do modelo de primeira ordem (R^2 de 0,947 – 0,987) e por fim o modelo Chen e Hashimoto (R^2 de 0,934 – 0,965). A previsão da produção de metano a partir de resultados da BMP previamente obtidos de 3 experimentos laboratoriais e mais de 150 artigos da literatura, para diferentes categorias de substratos, foi o propósito do estudo efetuado por Rodrigues et al. (2019). No estudo, diferentes modelos teóricos para a determinação do BMP foram aplicados assim como modelos de regressão multivariadas que correlacionam o resultado de BMP com componentes do substrato. Os resultados da regressão linear simples entre BMP e componentes singulares do substrato apontaram uma não correlação determinística quando são consideradas 10 categorias de substratos. Entretanto, quando efetuado uma regressão multivariada, foram obtidos 5 modelos que descrevem o BMP em função de componentes do substrato, com um R^2 superior a 0,9 e, portanto, sendo considerados modelos satisfatórios na descrição da BMP.

No estudo de Cárdenas-Cleves; Marmolejo-Rebellón; Torres-Lozada (2018) foram avaliados o potencial de produção de metano a partir da co-digestão de resíduos alimentares e esterco suíno através de métodos analíticos e do ajuste dos dados experimentais por dois modelos: modelo de primeira ordem e Gompertz modificado. Os resultados mostraram um melhor ajuste por parte da função Gompertz modificado pois considera a fase estacionária observada nos dados experimentais, diferentemente do modelo de primeira-ordem que, o qual não foi preciso na representação do processo. A aplicação do modelo modificado de Gompertz e modelo cinético de primeira ordem conduzido pelo Yoon et al. (2018), apresentou uma boa aproximação dos resultados dos testes do potencial de produção de metano do lodo e resíduos alimentares.

No estudo de Florentino; Biscaro; Passos (2010), foram aplicadas 6 funções sigmoidais ao ensaio da AME, a saber: Logística, Gompertz, Richards, Morgan-Mercer-Flodin (MMF), Boltzmann e a função tipo Weibull (Quadro 4), tendo a função de Boltzmann apresentado o melhor ajuste dos dados experimentais. Neste estudo a métrica utilizada na avaliação destes modelos foi a soma de quadrado dos resíduos. A funções sigmoidais, em forma de “S”, são as mais populares na representação de relações não lineares como o caso da produção de biogás (KANAT; SARAL, 2008). Conforme apresentado na

Figura 5, a taxa máxima de variação da função ocorre no ponto de inflexão onde a derivada segunda é nula.

Figura 5 - Ilustração de uma função sigmoideal e sua derivada.



Fonte: Adaptado de Facure (2017).

Quadro 4 - Funções sigmoideais aplicadas na digestão anaeróbia.

Função	Expressão matemática $f(t), t \geq 0$	Restrições para os parâmetros	$f'(t) = \frac{dy}{dx} f(t)$	Coordenadas do ponto de inflexão $(t, f(t))$
Logística	$\frac{\alpha}{1 + \beta e^{-\gamma t}}$	$\alpha > 0, \beta > 1$ e $\gamma > 0$	$\frac{\alpha \beta \gamma e^{-\gamma t}}{(1 + \beta e^{-\gamma t})^2}$	$t = \frac{1}{\gamma} \ln \beta, y = \frac{\alpha}{2}$
Gompertz	$\alpha e^{-\beta e^{-\gamma t}}$	$\alpha > 0, \beta > 1$ e $\gamma > 0$	$\alpha \beta \gamma e^{-\beta e^{-\gamma t}} e^{-\gamma t}$	$t = \frac{1}{\gamma} \ln \beta, y = \alpha e^{-1}$
Richards	$\frac{\alpha}{(1 + \beta e^{-\gamma t})^{1/\delta}}$	$\alpha > 0, \beta > 1, \gamma > 0$ e $\delta > 0$	$\frac{\alpha \beta \gamma M^{\frac{1}{\delta}-1} e^{-\gamma t}}{\delta (M^{\frac{1}{\delta}})^2}$ $M = 1 + \beta e^{-\gamma t}$	$t = \frac{1}{\gamma} \ln \left(\frac{\beta}{\delta} \right),$ $y = \frac{\alpha}{(1+\delta)^{1/\delta}}$
MMF	$\frac{\beta \gamma + \alpha t^\delta}{\gamma + t^\delta}$	$0 < \beta < \alpha, \gamma > 0$ e $\delta > 1$	$\frac{\delta \alpha t^{\delta-1} L - N \delta t^{\delta-1}}{L^2}$ $N = \beta \gamma + \alpha t^\delta$ $L = \gamma + t^\delta$	$t = \left(\frac{\gamma(\delta-1)}{\delta+1} \right)^{1/\delta},$ $y = \frac{\alpha(\delta-1) + \beta(\delta+1)}{2\delta}$
Weibull	$\alpha - (\alpha - \beta) e^{-\gamma t^\delta}$	$0 < \beta < \alpha, \gamma > 0$ e $\delta > 1$	$\gamma \delta (\alpha - \beta) e^{-\gamma t^\delta} t^{\delta-1}$	$t = \left(\frac{\delta-1}{\gamma \delta} \right)^{1/\delta},$ $y = \alpha - (\alpha - \beta) e^{-\left(\frac{\delta-1}{\delta} \right)}$
Boltzman	$\frac{\delta}{1 + e^{-\frac{t-\beta}{\gamma}}} + \alpha$	$\alpha > 0, \beta > 0, \gamma > 0,$ $\delta < 0$ e $\alpha > -\delta / (1 + e^{-\frac{\beta}{\gamma}})$	$\frac{-\delta e^{-\frac{t-\beta}{\gamma}}}{\gamma (1 + e^{-\frac{t-\beta}{\gamma}})^2}$	$t = \beta, y = \frac{\delta}{2} + \alpha$

Fonte: Florentino; Biscaro; Passos, (2010)

Os estudos de Silveira et al. (2018), no qual foram testadas os modelos de regressão não lineares de Boltzman, Gompertz e Logístico, alcançaram resultados satisfatórios nos ajustes dos dados experimentais dos três modelos, sendo o modelo de Boltzmann o que apresentou um melhor R^2 de 0,9957.

REFERÊNCIAS

- ALI, M. M. et al. Theoretical models for prediction of methane production from anaerobic digestion: A critical review. **International Journal of Physical Sciences**, v. 13, n. 13, p. 206–216, 2018.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops : a proposed protocol for batch assays. p. 927–934, 2009.
- ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, n. 2, p. 159–166, 20 jun. 1993.
- AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, jun. 2007.
- BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). v. 1, n. 1, p. 65–74, 2002.
- BLASIUS, J. P. **Influência de diferentes composições de resíduos alimentares no processo de biometanização**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.
- BRULÉ, M.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T. Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion : a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. **Bioprocess Biosyst Eng**, n. i, 2014.
- CÁRDENAS-CLEVES, L. M.; MARMOLEJO-REBELLÓN, L. F.; TORRES-LOZADA, P. Improvement of the biochemical methane potential of food waste by means of anaerobic co-digestion with swine manure. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 4, p. 1219–1229, 2018.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. **Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 5. ed. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- DONOSO-BRAVO, A. et al. Model selection , identification and validation in anaerobic digestion : A review. v. 5, 2011.
- EL-MASHAD, H. M. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 305–312, 2013.
- EMILIANO, P. C. et al. Critérios de Informação de Akaike Versus Bayesiano: Análise Comparativa. p. 1–6, 2010.
- FACURE, M. **Funções de Ativação: entendendo a importância da ativação correta nas redes neurais**. Disponível em: <<https://matheusfacure.github.io/2017/07/12/activ-func/>>.

FLORENTINO, H. DE O.; BISCARO, A. DE F. V.; PASSOS, J. R. DE S. Funções Sigmoidais aplicadas na determinação da Atividade Metanogênica Específica - AME. p. 141–150, 2010.

FNR. Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização. **Gülzow**, v. 5, p. 233, 2010.

GOTELLI, N. J.; ELLISON, A. M. **A Primer of Ecological Statistics**. 2. ed. Massachusetts U.S.A: Sinauer Associates, Inc., 2013.

HAFNER, S. D. et al. Software for biogas research: Tools for measurement and prediction of methane production. **SoftwareX**, v. 7, p. 205–210, 2018.

HAMILTON, D. W. Anaerobic Digestion of Animal Manures: Methane Production Potential of Waste Materials. **Bae** **1762**, n. 2, p. 4–7, 2012.

HOLM-NIELSEN, J. B. O.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. Process control in biogas plants. In: **The biogas handbook**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 228–247.

JI, L. Q. An Extended Boltzmann Model for Forecasting Biogas Consumption in Rural China. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 10, n. 4, p. 371–380, 2015.

KANAT, G.; SARAL, A. Estimation of Biogas Production Rate in a Thermophilic UASB Reactor Using Estimation of Biogas Production Rate in a Thermophilic UASB Reactor Using Artificial Neural Networks. n. October 2008, p. 607–614, 2008.

KRISHANIA, M. et al. Analysis of different techniques used for improvement of biomethanation process: A review. **Fuel**, v. 106, p. 1–9, 1 abr. 2013.

KUNZ, A. et al. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia, SC: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; TASSOU, S. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 71, p. 701–714, 2014.

LAUWERS, J. et al. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, n. 4, p. 383–402, 2013.

LI, K.; LIU, R.; SUN, C. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 133–140, 2015.

LI, P. et al. Evaluation of biochemical methane potential and kinetics on the anaerobic digestion of vegetable crop residues. **Energies**, v. 12, n. 1, 2018a.

LI, W. et al. Two-stage anaerobic digestion of food waste and horticultural waste in high-solid system. **Applied Energy**, v. 209, p. 400–408, 1 jan. 2018b.

MALINOWSKY, Carina et al. **A Avaliação da produção de metano na co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e resíduos da jardinagem**. In: 1º CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE, 1., 2018,

Gramado-rs. Anais... . Gramado-rs: Ibeas, 2018. p. 1 - 7. Disponível em: <<https://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2018/XII-026.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2020.

MANJUSHA, C.; BEEVI, S. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. **Procedia Technology**, v. 24, p. 654–660, 2016.

MATA-ALVAREZ, J. **Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes**. [s.l.] IWA, 2003.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade Para Engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

MOTULSKY, H. J.; CHRISTOPOULOS, A. **Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression: A practical guide to curve fitting**. 2nd. ed. San Diego CA: [s.n.].

PANDIT, P. D. et al. Technological Advances for Treating Municipal Waste. In: **Springer India**. p. 217–229, 2015.

PUROHIT, H. J. et al. **Optimization and Applicability of Bioprocesses**. Singapore: Springer Singapore, 2017.

RAFIEENIA, R. et al. Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions. **Waste Management**, v. 59, p. 194–199, 1 jan. 2017.

RAJAGOPAL, R.; BELLAVANCE, D.; RAHAMAN, M. S. Psychrophilic anaerobic digestion of semi-dry mixed municipal food waste: For North American context. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 101–108, 1 jan. 2017.

RHINECHART, R. R. **Nonlinear regression modeling ofr engineering applications: modeling, model validation, and enabling design of experiments**. 1. ed. Chennai, India: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.

RODRIGUES, R. P. et al. Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1599–1608, 2019.

SILVA, G. A.; MORAIS JR., J. A.; ROCHA, E. R. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 11–16, 2016.

SILVEIRA, S. D. C. et al. Modelos não lineares ajustados à produção acumulada de biogás provenientes de camas sobrepostas de suínos. **Revista Agrogeoambiental**, v. 10, n. 3, p. 91–104, 21 nov. 2018.

SIMÕES, A. L. G. **Estudo da aclimação de lodos anaeróbios como estratégia de inoculação para partida de biometanizadores alimentados com fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

SOUSA, T. A. T. DE. **Solubilização de material carbonáico e nutrientes de lodo aeróbio através do pré-tratamento químico.** [s.l.] Universidade Estadual da Paraíba, 2019.

VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. et al. Review of Mathematical Models for the Anaerobic Digestion Process. **IntechOpen**, p. 20, 2018.

VÖGELI, Y. et al. **Anaerobic Digestion of Biowaste in Developing Countries.** p 137, 2014.

TENEKEDJIEV, Kiril Ivanov; NIKOLOV, Natalia Danailova; KOLEV, Krasimir. Applications of Monte Carlo Simulation in Modelling of Biochemical Processes. In: PROF. CHARLES J. MODE (Ed.). **Applications of Monte Carlo Methods in Biology, Medicine and Other Fields of Science.** Rijeka, Croatia: IntechOpen, 2011. p. 58–76.

WARD, A. J. et al. Bioresource Technology Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. v. 99, p. 7928–7940, 2008.

YOON, Y. et al. Study of anaerobic co-digestion on wastewater treatment sludge and food waste leachate using BMP test. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 1, p. 283–292, 2018.

CAPÍTULO III

Modelagem do potencial de biometanização da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos domésticos padronizada com presença de nanopartículas de prata

Artigo apresentado no 11º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos

1 INTRODUÇÃO

A crescente produção e aplicação de nanomateriais tem provocado ampla discussão sobre os riscos que os mesmos apresentam ao ambiente e à saúde humana, devido às suas características intrínsecas como o tamanho, área superficial e capacidade de aglomeração/dispersão, as quais podem facilitar a sua translocação pelos compartimentos ambientais e ocasionar, de forma acumulativa, danos à cadeia alimentar, pelo que se faz necessário maiores estudos sobre estes materiais (PASCHOALINO et al., 2010; FARRÉ et al., 2008, BOLYARD et al., 2013). Nanomateriais (NMs) é definido como sendo um material natural, fabricado ou acidentalmente criado contendo partículas, em um estado não ligado, agregado ou aglomerado e onde pelo menos uma de suas dimensões estão na faixa de tamanho 1 nm - 100 nm (ANDRADE, 2012; JOUE, 2011). As exigências cada vez mais crescentes do mercado consumidor pelos materiais com propriedades melhoradas fazem com que as indústrias redobrem esforços, buscando soluções no desenvolvimento de materiais com maior desempenho através da incorporação de materiais nanoparticulados (MACHECA, 2012). Diferentes tipos de nanopartículas (NPs) são produzidas tais como de cobre, zinco, titânio, magnésio, ouro, alginato e prata (BONATTO, 2019). Este último vem se destacando pela eficácia antimicrobiana contra bactérias, vírus e outros microorganismos (DANKOVICH e GRAY, 2011). Essas NPs que compõe os NMs acabam por ser depositadas diretamente ou indiretamente em locais de disposição final ao fim de suas vidas úteis (REINHART et al, 2010). Entretanto, pouco se conhece sobre os impactos das NPs na digestão anaeróbia em aterros sanitários (YANG et al, 2012), mas é consensual que as transformações de NPs dependem fortemente de suas características particulares e ambiente em que se encontram (BONATTO, 2019).

Por outro lado, o aumento na geração dos resíduos em áreas urbanas tem aumentado as preocupações quanto aos locais de disposição final ambientalmente adequados desses resíduos. Com a escassez de áreas, a gestão descentralizada desses resíduos, especialmente a fração orgânica, pode colaborar na redução da quantidade de resíduos biodegradáveis depositados nos aterros sanitários, resultando na minimização dos impactos dos lixiviados, odores e gases da degradação dos resíduos (PUROHIT et al., 2017). Dada a limitação da tecnologia de disposição final, Pandit et al. (2015) sugere o uso de energias renováveis a partir da fração orgânica dos RSU (FORSU), produzindo os biocombustíveis na forma de metano. A digestão anaeróbia é considerada uma das melhores alternativas para o aproveitamento energético dos RSU principalmente em países em desenvolvimento, cuja FORSU é elevada (PANDIT et al., 2015). Ela é definida como sendo um processo metabólico complexo que ocorre na ausência de oxigênio, através do qual, diferentes tipos de microrganismos degradam o substrato ou a matéria orgânica produzindo o biogás (CHERNICHARO, 2007; PUROHI et al., 2017; KUNZ et al., 2019). O biogás é um subproduto valioso do processo, composto essencialmente de metano (50% - 75% em volume), dióxido de carbono (25% - 50% em volume) e pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço em função do tipo do substrato (FNR, 2010). Assim, o volume de produção de biogás ou do metano, é um dos parâmetros mais importantes na operação de uma planta de digestão anaeróbia.

O Potencial Biometanogênico ou potencial de biometanização, do inglês *Biochemical Methane Potential* (BMP), corresponde a produção de metano final/total da digestão anaeróbia e reflete a decomposição biológica de substratos orgânicos (RODRIGUES et al., 2019). Entretanto para além da obtenção do potencial de biodegradabilidade de um substrato, este ensaio permite avaliar a possibilidade de inibição da digestão anaeróbia para diferentes condições, estimar melhores relações inóculo e substratos e ainda verificar o tempo de detenção necessário para se completar a digestão anaeróbia de um substrato complexo (ANGELIDAKI et al, 2009; BLASIUS, 2019). Modelos estatísticos têm sido associados aos ensaios da BMP por forma a descrevê-los e a auxiliar na obtenção de parâmetros que descrevem o processo de digestão anaeróbia de um determinado substrato. Nesse sentido, a modelagem matemática aplicada à digestão anaeróbia resulta num melhor entendimento das dinâmicas do processo, revelando oportunidades de otimização e melhoria do desempenho de biodigestores, evitando assim instabilidades no processo (LAUWERS et al., 2013; MANJUSHA; BEEVI, 2016). Além disso, a aplicação de modelos agiliza a tomada de decisão por parte das indústrias de produção

de biogás (RODRIGUES et al., 2019). Nesse contexto, a modelagem do potencial de metanização de RSU com presença de nanopartículas é útil na avaliação dos possíveis efeitos das NPs no processo de degradação anaeróbia, em escala laboratorial, e assim compreender os possíveis efeitos que estes podem ter nos biodigestores em escala real e em aterros sanitários. Nesse sentido, Yang et al. (2012) estudaram os efeitos de nanopartículas de prata (NPAg) em biorreatores idênticos ao aterros sanitários, em diferentes concentrações, tendo verificado que em baixas concentrações (1 mg NPAg/kg) os efeitos na digestão anaeróbia são mínimos e que em concentrações acima de 10 mg NPAg/kg acaba inibindo a metanogênese e consequente produção de biogás a partir dos RSU. A comparação dos efeitos de NPAg e íons de prata (Ag^+) nos aterros sanitários foi o objetivo do estudo de Yang et al (2013). No referido estudo, foi mostrado que os íons de prata na concentração de 10 mg/kg têm efeitos mínimos na produção de metano, ao contrário do que acontece com as NPAg. Isso acontece possivelmente devido a liberação lenta e prolongada de íons de prata (Ag^+), aumentando sua biodisponibilidade e dissolução em lixiviados. Ensaio do BMP tem sido utilizados para avaliar a toxicidade de metais como óxidos de ferro e alumínio sobre lodos anaeróbios (ÜNŞAR; PERENDECI, 2018). Assim nesse trabalho foi aplicado o ensaio BMP na determinação dos efeitos de NPAg na digestão anaeróbia da FORSUDp.

1.1 OBJETIVO

Avaliar a aplicabilidade de diferentes modelos estatísticos na descrição do ensaio de do potencial de biometanização (BMP) de resíduos sólidos urbanos (RSU) com presença de nanopartículas de prata, considerando a obtenção dos seus parâmetros e seus erros associados.

2 METODOLOGIA

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Nesse ensaio conduzido Bonatto (2019) no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), foram avaliados a influência de nanopartículas de prata (NPAg) no processo de biodegradação de um substrato composto da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos padronizada (FORSUDp) e do inóculo (lodo de esgoto), através do ensaio BMP. A FORSUDp representou uma mistura de matéria orgânica seguindo o padrão quali-

quantitativo adaptado de Pinto (2000). Para o ensaio foi utilizado o *Automatic Methane Potential Test System II* (AMPTS II). Esse sistema foi mantido sob temperatura controlada na faixa de 32 a 35 °C, em caixa térmica de banho maria, além de agitação constante. O experimento foi dividido em duas etapas, em que na primeira foram testadas as concentrações de nanopartículas de prata (NPAg) de 5, 15 e 45 mgNPAg/kg RSU e na segunda a concentração de 450 mgNPAg/kg RSU. Foram escolhidas as nanopartículas de prata em base alcoólica PVA (em álcool polivinílico), com concentração comercial de 10000 ppm, uma vez que é o tipo mais estável e mais comercializado, sendo diluídas e misturadas em solução de 40 mL. As NPAg foram fornecidas pela empresa TNS Solutions. O ensaio foi feito em triplicata e acompanhada por um branco (sem adição de NPAg), sendo os resultados expressos como a média da produção acumulada de metano (NmL).

2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

Para a modelagem matemática foram testados três modelos com diferentes complexidades, a saber: o modelo de primeira ordem (o mais simples), o modelo função transferência e o modelo sigmoidal do tipo logístico. O modelo logístico e função Transferência (GALLIPOLI et al., 2020) foram aplicados na análise do potencial de metanização e obtenção dos coeficientes cinéticos de substratos orgânicos com presença de nanopartículas de prata, devido aos seus frequentes usos na literatura. Parâmetros como o Potencial de Produção de metano (S) em unidade de volume (NmL), taxa máxima de produção de metano (R_{\max}) em unidades de volume por tempo (NmL/hora) e duração da fase lag (λ) em horas (horas), foram determinados para cada modelo, a partir do melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo. O modelo baseado na cinética de primeira-ordem (GALLIPOLI et al., 2020), em particular, foi testado uma vez que, quando se ajusta adequadamente os dados, permite a determinação da constante global de primeira-ordem de degradação do substrato em metano (k). Os modelos utilizados estão apresentados na Quadro 5. É importante frisar que o modelo função transferência resulta do modelo de primeira-ordem com a substituição da constante k pela razão entre R_{\max} e S, quando λ for igual a zero.

Quadro 5 - Modelos aplicados na avaliação do potencial de metanização de substratos contendo nanopartículas de prata.

Modelos	Equações
Primeira-ordem	$M = S \cdot (1 - e^{-kt})$
Função Transferência	$M = S \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{R_{max}(\lambda - t)}{S}\right) \right]$
Logístico	$M = \frac{S}{1 + \exp\left(\frac{4R_{max}(\lambda - t)}{S} + 2\right)}$

Os ajustes dos modelos aos dados experimentais, a determinação dos parâmetros dos modelos e seus erros associados foram efetuados no Python por intermédio da função *curvefit* da biblioteca Scipy. Esta função usa o método dos mínimos quadrados para ajustar funções à um determinado conjunto de dados (SCIPY.ORG, 2020). A partir dos valores dos parâmetros e seus erros, buscou-se uma correlação entre os parâmetros dos modelos com a concentração de NPAg através da regressão linear, feitas no Microsoft Excel.

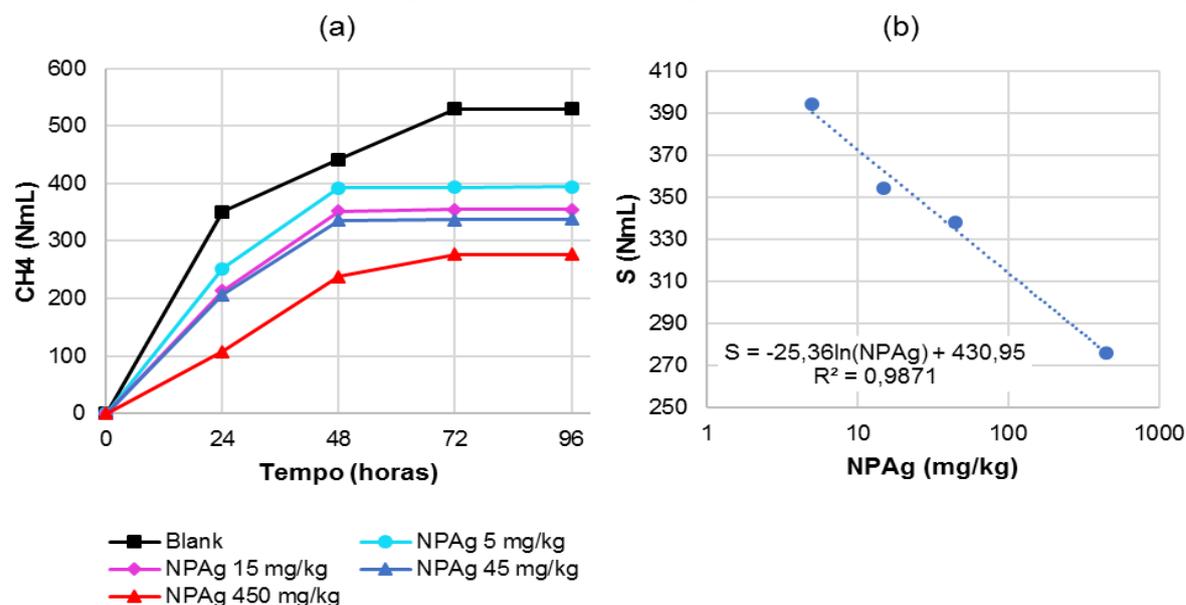
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENSAIO DO BMP DE RSU COM PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os resultados em termos de produção acumulada média de metano para o ensaio da BMP do substrato com diferentes concentrações de nanopartículas de prata do tipo PVA estão apresentados na Figura 6a. Os resultados obtidos mostram que para as amostras com presença de NPAg, os incrementos mais significativos ocorrem nas primeiras 48h e após, a produção de metano se estabiliza nos reatores. Já no caso particular do branco, que não contém NPAg, o incremento continua até 72h do experimento e só se estabiliza após esse período, atingindo um volume acumulativo total médio de cerca de 530 NmL CH₄. Ainda na Figura 6a, é possível verificar que existe uma tendência de redução na produção de metano em função do aumento na concentração de nanopartículas de prata. O menor potencial de produção de metano foi causado pela concentração de nanopartículas de 450 mg/kg. A partir dos resultados experimentais apresentados na Figura 6a é possível verificar que o parâmetro S, que representa o potencial de produção de metano, pode ser facilmente ser determinado. O mesmo representa o valor máximo atingido ou o valor da estacionaridade das curvas de produção acumulada de metano. Assim, foi possível correlacionar este parâmetro com as diferentes concentrações de

NPAg testadas, a partir da regressão linear. Conforme pode ser observado na Figura 6b, existe uma relação linear entre o parâmetro S e o logaritmo da concentração de NPAg, conforme a equação apresentada na figura. A partir da regressão linear, pode-se estimar empiricamente os valores de S para concentrações intermediárias de nanopartículas de prata que não foram testadas experimentalmente. O R^2 desse ajuste foi de 0.9871 que demonstra um bom ajuste destes dados pela equação. Assim, pode-se concluir a partir destes dados, que o aumento na concentração de NPAg ocasiona uma redução no potencial de produção de metano. Este resultado é compatível com os estudos de Yang et al (2012) e Bolyard et al (2013) que observaram que para baixas concentrações de NPAg poucas eram os efeitos na produção de acumulada de metano mas que em concentrações de NPAg maiores, pode-se ocasionar uma redução significativa na produção de metano.

Figura 6 - (a) Produção acumulada média de metano ao longo do período do ensaio e (b) relação entre o S (potencial de produção de metano) para diferentes concentrações de NPAg.



3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

A partir dos dados experimentais, testou-se diferentes modelos, conforme a complexidade, por forma a encontrar o modelo mais simples que possa descrever satisfatoriamente os resultados obtidos. Como o parâmetro S dos modelos foi possível de ser

identificado facilmente através dos dados experimentais, esse parâmetro foi fixado durante os ajustes por parte dos diferentes modelos apresentados na sequência.

3.2.1 Modelo Função Transferência e Primeira-ordem

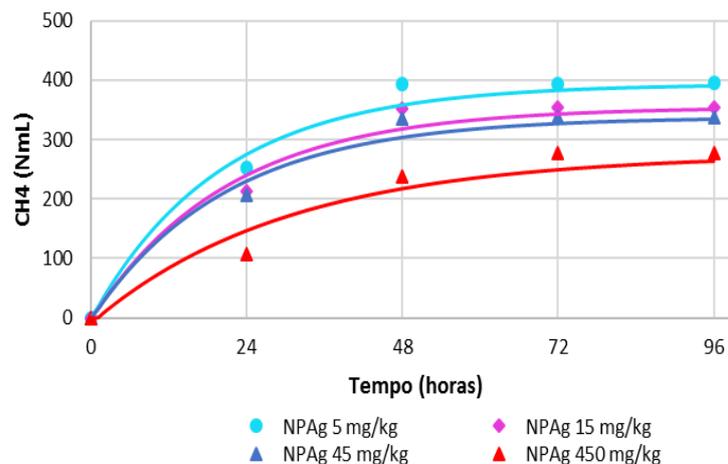
Os modelos função transferência e de primeira-ordem são os mais simples dentre os três modelos aplicados. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do modelo função transferência com os seus respectivos erros padrão associados. No caso do parâmetro R_{max} , os erros das estimativas são coerentes, entretanto para o caso do λ pode-se ver que os erros associados a esse parâmetro são superiores ao próprio valor estimado, o que é incoerente do ponto de vista estatístico. Isso significa que não se pode confiar nos valores deste parâmetro fornecido por este modelo, nas condições particulares deste experimento. Com isso, pode-se concluir que a modelo função transferência não descreve satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos. A Figura 7 demonstra o fato supracitado, no qual pode-se constatar que as curvas construídas a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 1, não conseguem ajustar todos os pontos experimentais de forma satisfatória. Este modelo tende a superestimar os valores iniciais e a subestimar os valores finais da produção acumulada de metano.

Tabela 1 - Obtenção dos parâmetros do modelo função transferência a partir do ajuste dos dados experimentais.

NPAg (mg/kg)	S (NmL)*	R_{max} (NmL/hora)	λ (hora)
5	394,4	19,85 ± 2,95	0,18 ± 1,21
15	354,3	16,83 ± 2,82	0,26 ± 1,49
45	337,9	16,23 ± 2,67	0,24 ± 1,44
450	276,3	9,14 ± 1,99	1,13 ± 3,12

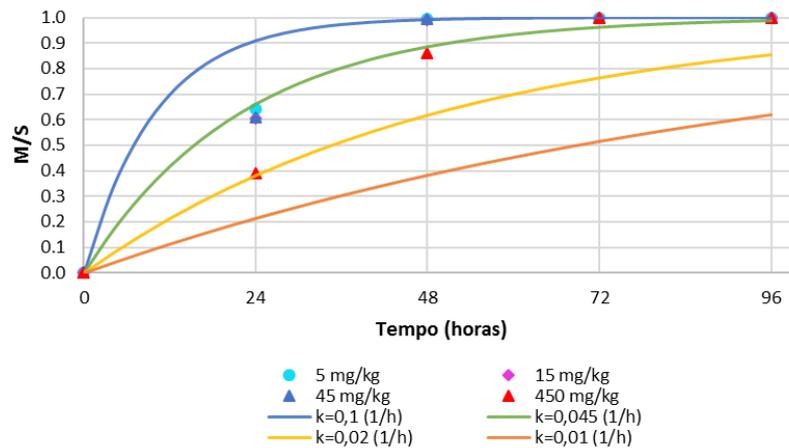
*Valor fixado a partir dos dados experimentais

Figura 7 - Ajuste do modelo função transferência aos dados experimentais.



Uma vez que o modelo função transferência resulta do modelo de primeira-ordem, conforme explanado na seção 3.2, pode-se intuir que este último também não descreve bem os dados uma vez que, pela Tabela 2, já se pode ver que o λ apresenta valores próximos a zero para a maior parte das concentrações de NPAg testadas, demonstrando que o modelo função transferência se torna um modelo de primeira-ordem quando ajustado a esses dados. Assim, como se conhece o parâmetro S deste modelo, uma análise do valor da constante de degradação do substrato a metano (k) foi feita, conforme apresentado na Figura 8. A razão entre a produção de metano sobre o potencial de produção de metano (M/S), normaliza os dados das diferentes concentrações, ficando assim entre 0 para o valor mínimo alcançado pela curva de produção acumulada de metano e 1 para o valor máximo. Desta forma, foi possível avaliar todas as concentrações de NPAg testadas ao longo do período de duração do teste. Pela Figura 8, vê-se que quando o k é de 0,1 horas⁻¹, o modelo consegue ajustar os dados somente após 48 horas do experimento, quando este atinge a estacionaridade. Entretanto, quando reduzimos o k para 0,045 horas⁻¹, o modelo consegue descrever alguns dados intermediários (24 horas), mas subestima os valores de estacionaridade alcançados. Para valores de k menores (0,02 e 0,01 horas⁻¹), o modelo de primeira ordem não consegue descrever os dados experimentais de modo adequado. Assim, desta análise, concluímos que o modelo de primeira-ordem, assim como o modelo função transferência, não são adequados na descrição desse experimento do BMP.

Figura 8 - Ajuste do modelo de primeira-ordem aos dados experimentais variando-se os valores das constantes de degradação de primeira-ordem.



3.2.2 Modelo Logístico

O modelo logístico foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e que melhor descreve o experimento em questão. Isso se deve ao fato de ser um modelo sigmoidal e, portanto, considera a fase estacionária que foi observada nos dados. A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros deste modelo bem como os erros padrão associados. Nesse caso, vê-se que os valores dos erros dos parâmetros são coerentes ao contrário do que foi observado no modelo função transferência visto anteriormente. Entretanto, apesar do bom ajuste do modelo logístico aos dados, devido à baixa quantidade de pontos amostrais, os parâmetros apresentam erros padrão da estimativa relativamente elevados. No caso particular do R_{\max} , o erro é, em média, na ordem de 25% do valor do parâmetro enquanto no λ esse erro é, em média, na ordem de 17%.

Tabela 2 - Obtenção dos parâmetros do modelo logístico a partir do ajuste dos dados experimentais.

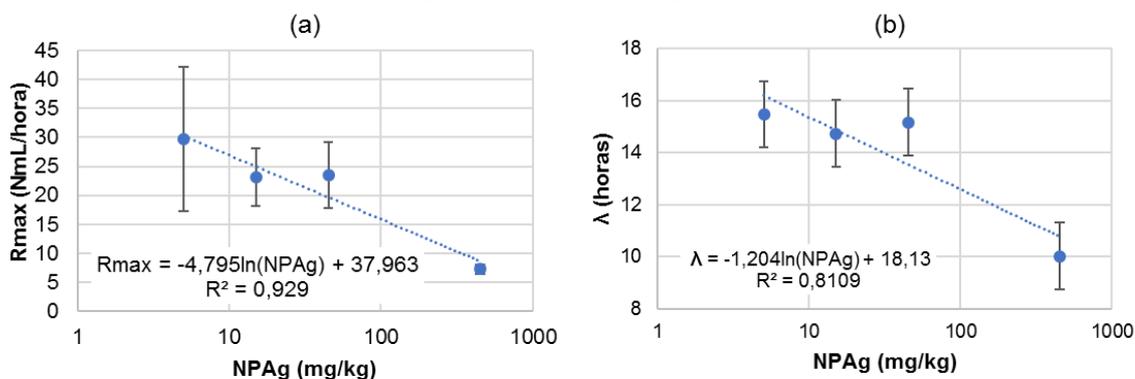
NPAg (mg/kg)	S (NmL)*	R_{\max} (NmL/hora)	λ (hora)
5	394,4	29,74 ± 12,45	15,47 ± 3,03
15	354,3	23,12 ± 4,93	14,73 ± 1,98
45	337,9	23,44 ± 5,66	15,17 ± 2,13
450	276,3	7,30 ± 0,81	10,02 ± 2,22

*Valor fixado a partir dos dados experimentais

A partir dos dados da Tabela 2, buscou-se correlacionar os parâmetros R_{\max} e o λ com as concentrações de NPAg conforme apresentado nas Figura 9 (a) e (b). Observa-se que tanto o R_{\max} quanto o λ apresentam uma relação linear com o logaritmo da concentração de NPAg.

Sendo os coeficientes angulares das duas equações negativas, demonstra-se que existe uma redução na produção acumulada de metano em função do aumento na concentração de NPAG. No caso particular do R_{\max} , o R^2 do ajuste foi de 0,929 enquanto que para λ o valor foi menor, sendo este 0,811. Quando a concentração de NPAG for abaixo do limite de detecção (adotado $<0,01$), considerado para o branco, a taxa de produção de metano (R_{\max}) será de 60 NmL/hora e o tempo de retardamento (λ) será de aproximadamente 24h, conforme se esperava já que sem NPAG viu-se que a produção acumulada média de metano foi superior.

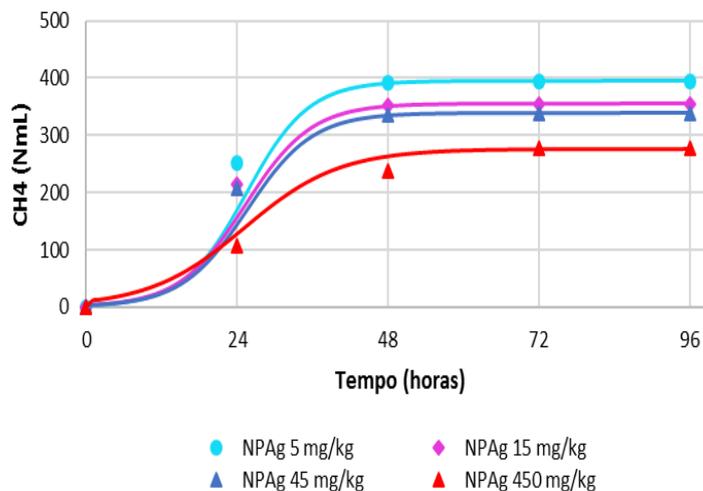
Figura 9 - Relação entre os parâmetros R_{\max} (a) e λ (b) pela concentração de NPAG através do ajuste do modelo logístico.



R_{\max} : taxa máxima de produção de metano
 λ : duração da fase lag.

Por fim, ajustando-se o modelo logístico sobre os dados experimentais, com os parâmetros definidos na Tabela 2, conforme a Figura 10, observa-se que este se ajusta melhor aos dados quando comparado aos modelos vistos anteriormente. Assim como obtido neste trabalho, estudos têm mostrado que os modelos sigmoidais, dentre os quais o modelo logístico, apresentam bons ajustes dos dados de ensaios de digestão anaeróbia em escala laboratorial, como é o caso do BMP (SILVEIRA et al., 2018; FLORENTINO et al., 2010).

Figura 10 - Ajuste do modelo logístico aos dados experimentais.



4 CONCLUSÃO

Com o aumento no consumo de nanomateriais, ocorre também o aumento de deposição de NPs no local de disposição final de RSU, pelo que estudos destes são importantes na avaliação dos impactos destes materiais no ambiente. Neste estudo, no qual, através da modelagem estatística avaliou-se os efeitos das NPAg no processo de digestão anaeróbia dos RSU, foi possível constatar que existe uma relação linear entre o potencial de produção de metano (S) e o logaritmo concentração de NPAg, conforme a equação empírica obtida na regressão linear. Assim, quanto maior a concentração de NPs em resíduos (ou oriundas de outras fontes), maiores são as probabilidades de estes ocasionarem uma inibição ou redução nas atividades dos microrganismos responsáveis pela degradação dos RSU nos locais de disposição final. Além disso, a aplicação de modelos estatísticos ao ensaio BMP auxiliou na obtenção de parâmetros dos modelos e na caracterização do processo de digestão anaeróbia de resíduos com presença de NPAg. Dos três modelos aplicados, o modelo logístico foi o que melhor ajustou os dados experimentais, fornecendo valores mais coerentes, tanto para os parâmetros deste modelo quanto para seus erros padrão associados. A partir da regressão linear dos parâmetros deste modelo com a concentração de NPAg, foram obtidas equações empíricas que demonstram o decréscimo nos valores dos parâmetros com o aumento na concentração de NPAg. Entretanto, verificou-se que o número reduzido de pontos amostrais resulta em erros relativamente elevados dos parâmetros, tendo este fato sido um limitante à aplicação de modelos mais robustos a este ensaio. Portanto, recomenda-se que ao desenvolver estes tipos de experimentos, que se levantem maiores quantidades de pontos amostrais ao longo do período do ensaio. Com este trabalho foi possível concluir que através da modelagem matemática da digestão anaeróbia, consegue-se entender melhor as dinâmicas deste processo e as implicações dos procedimentos experimentais nos modelos que descrevem a produção de metano.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L.R. **Estudo da toxicidade e genotoxicidade induzidas por diferentes nanopartículas *in vivo***. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Biologia)- Universidade Federal de Goiás, Instituto de Ciências Biológicas, Goiânia. 2012.
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B.. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009.
- BLASIUS, J. P. **Influência de diferentes composições de resíduos alimentares no processo de biometanização**. 2019. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (unesp), Rio Claro, 2019.
- BOLYARD, Stephanie C.; REINHART, Debra R.; SANTRA, Swadeshmukul. Behavior of Engineered Nanoparticles in Landfill Leachate. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], p. 8114-8122, 10 jul. 2013. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es305175e>. Acesso em: 25 abr. 2020.
- BONATTO, Isabela da Cruz. **Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto**. 2019. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,sc, 2019.
- CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- DANKOVICH, Theresa A.; GRAY, Derek G.. Bactericidal Paper Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 45, n. 5, p. 1992-1998, mar. 2011. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es103302t>. Acesso em: 25 abr. 2020.
- FARRÉ, Marinella; GAJDA-SCHRANTZ, Krisztina; KANTIANI, Lina; BARCELÓ, Damià. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 393, n. 1, p. 81-95, 6 nov. 2008. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18987850>. Acesso em: 25 abr. 2020.
- FLORENTINO, Helenice de Oliveira; BISCARO, Adriana de Fátima Vilela; PASSOS, José Raimundo de Souza. Funções Sigmoidais Aplicadas na Determinação da Atividade Metanogênica Específica - AME. *Rev.Bras.Biom.*, São Paulo, n.28, n.1, p. 141–150, 2010.
- FNR. **Guia Prático do Biogás**: 5. ed. Ot Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe E.v., 2010. 233 p.

GALLIPOLI, Agata; BRAGUGLIA, Camilla M.; GIANICO, Andrea; MONTECCHIO, Daniele; PAGLIACCIA, Pamela. Kitchen waste valorization through a mild-temperature pretreatment to enhance biogas production and fermentability: kinetics study in mesophilic and thermophilic regimen: Kinetics study in mesophilic and thermophilic regimen. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 89, p. 167-179, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2019.10.016>.

JOUE: Jornal Oficial da União Europeia. **Recomendação da Comissão de 18 de Outubro de 2011 Sobre A Definição de Nanomaterial**. 2011. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>. Acesso em: 25 abr. 2020.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; AMARAL, André Cestonaro do (ed.). **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia, Sc: Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

LAUWERS, Joost; APPELS, Lise; THOMPSON, Ian P.; DEGRÈVE, Jan; VAN IMPE, Jan F.; DEWIL, Raf. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: power and limitations. : Power and limitations. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 383-402, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2013.03.003>.

MACHECA, Afonso Daniel. **Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica de moçambique**. 2012. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Sc, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/100576/308813.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 abr. 2020.

MANJUSHA, C.; BEEVI, B. Sajeena. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. **Procedia Technology**, [s.l.], v. 24, p. 654-660, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.174>.

PANDIT, Prabhakar Dattatray; GULHANE, Madhuri Kisanrao; KHARDENAVIS, Anshuman A.; VAIDYA, Atul N.. Technological Advances for Treating Municipal Waste. *Microbial Factories*, [s.l.], p. 217-229, 2015. Springer India. http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-2598-0_13.

PASCHOALINO, Matheus P.; MARCONE, Glauciene P. S.; JARDIM, Wilson F.. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000200033>. Acesso em: 25 abr. 2020.

PINTO, D.M.C.R. Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 175 p., 2000.

PUROHIT, Hemant J.; KALIA, Vipin Chandra; VAIDYA, Atul N.; KHARDENAVIS, Anshuman A. (ed.). Optimization and Applicability of Bioprocesses. India: Springer, 2017. 418 p.

REINHART, Debra R.; BERGE, Nicole D.; SANTRA, Swadeshmukul; BOLYARD, Stephanie C.. Emerging contaminants: nanomaterial fate in landfills. : Nanomaterial fate in landfills. **Waste Management**, [s.l.], v. 30, n. 11, p. 2020-2021, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.004>.

RODRIGUES, R.P.; RODRIGUES, D.P.; KLEPACZ-SMOLKA, A.; MARTINS, R.C.; QUINA, M.J. Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 649, p. 1599–1608, 2019.

SCIPY.ORG. Scipy.optimize.curve_fit. Disponível em: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html>. Acesso em: 11 fev. 2020.

SILVEIRA, S. C.; MUNIZ, J. A.; SOUSA, F. A.; CAMPOS, A. T. Modelos não lineares ajustados à produção acumulada de biogás provenientes de camas sobrepostas de suínos. *Revista Agrogeoambiental, Pouso Alegre*, v. 10, n. 3, p. 91-103, jul./set. DOI: <http://dx.doi.org/10.18406/2316-1817v10n320181168>

ÜNŞAR, Elçin Kökdemir; PERENDECI, Nuriye Altınay. What kind of effects do Fe₂O₃ and Al₂O₃ nanoparticles have on anaerobic digestion, inhibition or enhancement? **Chemosphere**, [s.l.], v. 211, p. 726-735, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.014>.

YANG, Yu; GAJARAJ, Shashikanth; WALL, Judy D.; HU, Zhiqiang. A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 10, p. 3422-3430, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.040>.

YANG, Yu; XU, Meng; WALL, Judy D.; HU, Zhiqiang. Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste. **Waste Management**, [s.l.], v. 32, n. 5, p. 816-825, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.009>.

CAPÍTULO IV

Modelagem cinética do Potencial de Biometanização do Lodo Aeróbio pré-tratado: Solubilização térmica e enzimática independentes e em série

Artigo submetido em revista internacional

1 INTRODUÇÃO

O material orgânico e contaminantes, acumulados no lodo de excesso, representa menos de 2 % do volume total do efluente tratado pelos sistemas convencionais de lodo ativado, no entanto, a gestão desse lodo é responsável por mais de 50 % dos custos totais de operação dessas estações de tratamento de esgotos (ETE) (APPELS et al., 2008; FOLADORI; ANDREOTTOLA; ZIGLIO, 2010; KROISS, 2004; NEYENS, 2004; PILLI et al., 2011; TSADILAS et al., 2014; ZHEN et al., 2017). De fato, a gestão de lodo de excesso é um problema complexo e oneroso para a engenharia sanitária (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003), e neste contexto, a digestão anaeróbia (DA) tem sido amplamente aplicada para reduzir custos operacionais. Sua vantagem vai além da baixa demanda de recursos, pode reduzir o volume final de lodo ao mesmo tempo que produz gás metano como fonte renovável de bioenergia (CHERNICHARO et al., 2001). A DA é uma tecnologia biológica bem estabelecida, no entanto, várias técnicas de condicionamento ou pré-tratamentos tem sido desenvolvidas visando a solubilização do lodo antes da DA com o objetivo de aumentar a taxa e a extensão da bioconversão do lodo de excesso, diminuindo a recalcitrância do substrato, maximizando a geração de bioenergia, bem como reduzindo o volume final de lodo (CARRÈRE et al., 2010; CARRERE et al., 2016; GONZALEZ et al., 2018).

A aplicação destas técnicas de pré-tratamento em larga escala deve ser antecedida de uma caracterização físico-química para selecionar a melhor tecnologia de pré-solubilização mais adequada, além de permitir projetar matematicamente a produção de metano esperada com a DA. O aumento na demanda química de oxigênio (DQO) na fração solúvel é o parâmetro comumente adotada para avaliar a eficácia do pré-tratamento (NEUMANN et al., 2016), e até mesmo para projeções matemática do aumento da bioconversão. No entanto, Van Haandel and Marais (1999) demonstraram que o aumento da DQO solúvel também aumenta a fração solúvel

não biodegradável, e especificamente sobre solubilização de lodo, essa afirmativa foi demonstrada por Sousa (2019), que além de identificarem aumento da fração não solúvel, a bioconversão foi menor do que o teórico esperado.

De fato, a biodegradabilidade anaeróbia de um dado substrato é melhor determinada pelo teste de potencial de biometanização (BMP), que quantifica a produção acumulada de metano (ANGELIDAKI et al., 2009; HOLLIGER et al., 2016); (RODRIGUES et al., 2019; SILVA; MORAIS JR.; ROCHA, 2016)). Assim, o teste BMP é atualmente o parâmetro mais relevante para estimar o potencial de produção de bioenergia acumulada na forma de metano (TRIOLO et al., 2011). Apesar da padronização do teste BMP permitir a comparação da produção de metano evitando diferenças metodológicas na quantificação do gás, da atividade do inóculo, temperatura, tempo de detenção do substrato, razão inóculo-substrato e taxa de hidrólise, o teste demanda um tempo de reação em dias (ANGELIDAKI et al., 2009; CHEN; HASHIMOTO, 1980; HOLLIGER et al., 2016; WANG et al., 2013). Para superar essa limitação, esforços têm sido realizados no que se refere a modelagem matemática da digestão anaeróbia, e para possibilitar um melhor entendimento da dinâmica do processo (BATSTONE et al., 2002; HOLM-NIELSEN; OLESKOWICZ-POPIEL, 2013; LAUWERS et al., 2013; MANJUSHA; BEEVI, 2016).

Existem diversos modelos com diferentes graus de complexidades, entretanto a maioria dos modelos simplificados permitem calcular a taxa de produção de biogás e do metano (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014). Sabe-se que a degradação de substratos em reatores em bateladas e sob condições controladas seguem padrões cinéticos que podem ser modelados (STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2015). Na grande maioria dos estudos cinéticos são aplicados diferentes modelos avaliando os resultados dos testes BMP de diferentes substratos, e são feitas comparações entre os diferentes modelos escolhendo-se o que melhor ajusta os dados do experimento através de métricas como o coeficiente de determinação – R^2 , erro quadrático médio - EQM, entre outros (CÁRDENAS-CLEVES; MARMOLEJO-REBELLÓN; TORRES-LOZADA, 2018; LI et al., 2018a; RODRIGUES et al., 2019). Através de uma regressão não linear se obtêm os parâmetros cinéticos que descrevem estes processos, porém não se interessa apenas pelos parâmetros da função de melhor ajuste. É igualmente importante saber o quão preciso foi a determinação dos valores destes parâmetros, determinando-se erros associados às estimativas e seus intervalos de confiança (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003).

Os estudos aplicando modelos cinéticos na digestão anaeróbia do lodo aeróbio (LA) com e sem pré-tratamentos, a fim de obter parâmetros cinéticos que descrevam este processo ainda são incipientes. Assim, este trabalho tem como meta avaliar o uso combinado de dois modelos cinéticos a um teste BMP que avaliou 11 cenários de solubilização de LA e o cenário controle, objetivando determinar os parâmetros cinéticos que melhor descrevam o processo da DA, e determinar os erros associados as estimativas e os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo de melhor ajuste.

2 METODOLOGIA

2.1 ETAPA EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO INVESTIGADOS

A fase experimental foi desenvolvida em escala de bancada na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Desenvolvido por Sousa (2019), o objetivo foi investigar o processo de solubilização enzimática do LA utilizando lipase, protease e a mistura de ambas em mesma concentração. Para essa investigação o processo de solubilização enzimático foi configurado de forma independente, e em série com tecnologia de solubilização térmica. Nesse estudo o teste BMP foi realizado para 11 distintos cenários dos processos de solubilização investigados, comparados a um cenário controle. Conforme Quadro 6, os cenários submetidos ao teste BMP podem ser divididas em colunas e linhas, nas quais as colunas correspondem as doses enzimáticas investigadas, e as linhas correspondem ao processo térmico.

Quadro 6 - Cenários dos processos de solubilização avaliados no teste BMP.

Cenários	Sem adição de enzimas	Adição de protease (10%)	Adição de lipase (10%)	Mistura de protease (5%) + lipase (5%)
Sem pré-tratamento térmico	Controle*	C.Protease	C.Lipase	C.Mistura
Gelo/degelo (-30°C)	-30	-30-Protease	-30-Lipase	-30-Mistura
Aquecimento (95°C)	95	95-Protease	95-Lipase	95-Mistura

*O experimento Controle corresponde ao lodo bruto sem solubilização.

2.2 TESTE DO POTENCIAL DE BIOMETANIZAÇÃO (BMP)

O ensaio adotou a metodologia padronizada por Angelidaki et al. (2009), foi desenvolvido em temperatura controlada (35 °C), agitação constante, e realizado em um reator hermeticamente fechado para garantir a estabilidade da pressão interna, e a relação inóculo-substrato aplicada foi de 2:1 com base nos SSV. O reator de 250 mL foi vedado no início do ensaio e somente aberto após finalização do teste, que por sua vez, somente foi finalizado quando a produção de gás se tornou insignificante. Por meio de um sistema automatizado desenvolvido no próprio laboratório (EXTRABES), um sensor de pressão acoplado ao reator e conectado a uma placa de Arduino (MPX5700AP) registrava automaticamente a pressão interna de todos os reatores. O volume total de líquido adequado ao reator (V_{total}) foi previamente determinado, correspondendo ao valor de 150 mL. Conhecendo a concentração dos SSV do substrato ($SSV_S = 5029.1 \text{ mg.L}^{-1}$) e do inóculo ($SSV_I = 69878 \text{ mg.L}^{-1}$) foram calculados os volumes requeridos, V_S e V_I , respectivamente, através das equações 1 e 2.

$$V_S + V_I = V_{total} \quad (1)$$

$$\frac{V_S \times SSV_S}{V_I \times SSV_I} = 0.5 \quad (2)$$

Utilizando a equação geral dos gases nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e os registros das pressões dos reatores em função do tempo, armazenados nos bancos de dados, foi possível calcular os perfis das produções acumuladas de biogás em litros por gramas de sólidos suspensos voláteis adicionado (NmL.gSSV^{-1}) (Eq. 3).

$$P \times V = n \times R \times T \quad (3)$$

Onde:

P: pressão (kPa);

V: volume (m^3);

n: número de mols da amostra gasosa (mol);

R: constante universal dos gases perfeitos ($8.314472 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

T: temperatura (K).

2.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Uma das estatísticas aplicadas na análise destes experimentos foi a análise de variância de fator único (ANOVA) (MONTGOMERY; RUNGER, 2011). Uma vez que se constatou a existência de diferença significativa entre os diferentes cenários, aplicou-se o método de comparações múltiplas de Tukey para saber entre quais grupos existiam diferenças significativas (SOUSA; JUNIOR; FERREIRA, 2012). Nestas análises foram utilizadas as funções *stats* da biblioteca *Scipy* e *statsmodels* para a execução da ANOVA e do teste de comparações múltiplas de Tukey no Python 3.6.10.

Outra técnica estatística aplicada neste estudo foi a Simulação de Monte Carlo - SMC (Motulsky; Christopoulos, 2003). A aplicação desta técnica teve por objetivo determinar os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo de melhor ajuste. Ela consiste na geração de um conjunto de dados hipotéticos com o mesmo comportamento dos dados originais, por forma a representar casos que possivelmente seriam obtidos se o experimento fosse executado diversas vezes. Entretanto neste estudo, foi feita uma adaptação da metodologia proposta por Motulsky and Christopoulos (2003), no qual ao invés de se gerar um novo conjunto de dados e depois determinar os parâmetros do modelo ajustado a esses novos conjuntos de dados, fez-se o caminho inverso. Assim, a partir dos valores de cada parâmetro do modelo de melhor ajuste, gerou-se aleatoriamente um novo conjunto de dados a partir de uma distribuição normal ($X \sim N(\mu, \sigma^2)$), com a média (μ) sendo o próprio parâmetro e o desvio padrão (σ) igual a três vezes o erro padrão da estimativa desse parâmetro. Desta forma, para cada valor hipotético dos parâmetros do modelo, tem-se um novo conjunto hipotético de dados que geram esse modelo, sendo que os intervalos de confiança de cada parâmetro são determinados pelos quartis superior (97.5) e inferior (2.5) dos conjuntos de dados hipotéticos de cada parâmetro. Com esses valores, plotaram-se as áreas coloridas correspondentes aos intervalos de confiança de 95%, ao redor da curva principal do ajuste do modelo. A SMC foi implementada no Python a partir da função *random* da biblioteca Numpy, para o número de interações de 1000 vezes.

2.4 APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS AO TESTE BMP

Para a modelagem do teste BMP, foram selecionados dois modelos cinéticos, a saber: modelo de primeira-ordem e função transferência (GALLIPOLI et al., 2020; LI et al., 2018a). Assim, foram avaliados dois dos principais modelos apresentados na literatura para os ensaios BMP, possibilitando a determinação dos parâmetros que descrevem cada um dos modelos e os erros associados às suas estimativas, descrevendo assim o processo de digestão anaeróbia do

LA sob diferentes condições. Uma vez que a hidrólise é considerada a etapa limitante do processo de digestão anaeróbia, foi aplicado o modelo cinético de primeira-ordem na representação da produção acumulada de biogás, conforme Equação 4:

$$M = S \cdot (1 - e^{-k_h t}) \quad (4)$$

$$t_i = \frac{-\ln(1-i)}{k_h} \quad (5)$$

Onde M = produção acumulada de metano no instante t dias (NmL.gSSV⁻¹); S= potencial de produção de metano do substrato (NmL.gSSV⁻¹); e = exp (1) = 2,7182; k_h: constante de primeira-ordem de conversão do substrato em biogás (dia⁻¹); t = tempo (dia); i corresponde aos percentuais de 90, 95 ou 99% da produção máxima de biogás. A partir deste modelo foram determinados os tempos para se atingir 90, 95 e 99% da produção máxima de biogás, conforme a equação 5. Vale ressaltar que esses percentuais correspondem a razão entre M e S.

Para além da taxa de produção específica de biogás e da produção acumulada de biogás, a duração da fase lag é também um importante fator na determinação da eficiência da digestão anaeróbia (KAFLE; KIM; SUNG, 2013). O mesmo pode ser calculado através do modelo função transferência, conforme apresentado na Equação 6. Este modelo sigmoidal é usado para ajustar matematicamente entradas e saídas em modelos do tipo caixa preta, isto é, sem incluir conhecimentos prévios das reações físicas e químicas que ocorrem (GALLIPOLI et al., 2019).

$$M = S \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{R_{max}(\lambda - t)}{S}\right) \right] \quad (6)$$

Onde R_{max}= taxa máxima de produção de biogás (NmL.gSSV⁻¹.dia⁻¹) e; λ = duração da fase lag (dias). Vale ressaltar que o modelo função transferência resulta do modelo de primeira-ordem com a substituição da constante k_h pela razão entre R_{max} e S, quando λ for igual a zero. Assim, a partir do modelo de primeira ordem também se pode obter o parâmetro R_{max} fazendo o produto entre k_h e S.

Para a avaliação da qualidade dos ajustes efetuados pelos modelos aos dados do teste BMP, foi utilizado como métrica, o coeficiente de determinação ajustado (R²_a), uma variação do coeficiente de determinação (R²) que penaliza o aumento do número de parâmetros do modelo de regressão (MONTGOMERY; RUNGER, 2011), conforme apresentado na Equação 7. Sua escolha se deve ao fato de estarmos comparando modelos com diferentes números de

parâmetros, sendo que o modelo primeira-ordem tem dois parâmetros (S e k_h) e o modelo função transferência tem três parâmetros (S, Rmax e λ).

$$R_a^2 = 1 - \left(\frac{N-1}{N-m} \right) * \left[1 - \left(1 - \frac{\Sigma(M_{\text{model}} - M_{\text{ob}})^2}{\Sigma(M_{\text{ob}} - \overline{M_{\text{ob}}})^2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

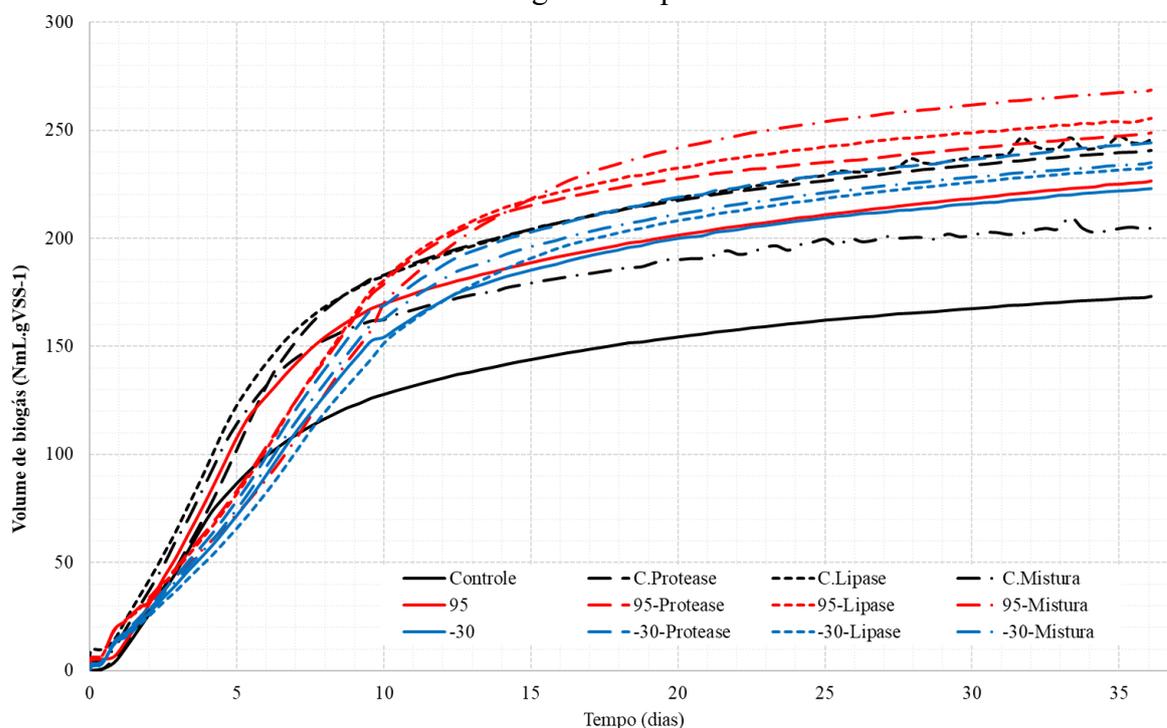
Onde N = tamanho amostral; m = quantidade de parâmetros do modelo aplicado; M_{model} = produção de biogás calculado pelo modelo para um tempo t; M_{ob} = produção de biogás observado experimentalmente (NmL.gSSV^{-1}); e $\overline{M_{\text{ob}}}$ = média de M_{ob} (NmL.gSSV^{-1}). Os ajustes dos modelos aos resultados do teste BMP, a determinação dos parâmetros dos modelos e seus erros associados, foram efetuados no Python por intermédio da função *curvefit* da biblioteca Scipy. Esta função usa o método dos mínimos quadrados para ajustar funções à um determinado conjunto de dados (THE SCIPY COMMUNITY, 2020).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS

As curvas da produção acumulada de biogás resultantes do teste BMP para os diferentes cenários avaliados estão apresentados na Figura 11. Comparando todos os perfis de produção acumulada de biogás, o cenário correspondente a amostra controle foi nitidamente inferior aos demais, demonstrando que todos os cenários de pré-tratamento investigadas impactaram positivamente na taxa de solubilização, aumentando a produção de biogás. O perfil correspondente ao cenário controle começou a se divergir dos demais já no sexto dia de teste, tendendo a estabilização da produção de biogás, e sua produção acumulada máxima não passou de 173 NmL.gSSV^{-1} . Por outro lado, a máxima produção acumulada de biogás indicada na Figura 1 foi de 268 NmL.gSSV^{-1} , o que correspondente ao cenário 95-Mistura. Essa melhor produção foi seguida pelos cenários 95-Lipase que alcançou 255 NmL.gSSV^{-1} , 95-Protease com 249 NmL.gSSV^{-1} , C.Lipase com 246 NmL.gSSV^{-1} , -30-Protease com 244 NmL.gSSV^{-1} , C.Protease com 241 NmL.gSSV^{-1} , -30-Mistura com 235 NmL.gSSV^{-1} , -30-Lipase com 233 NmL.gSSV^{-1} , 95 com 226 NmL.gSSV^{-1} , -30 com 223 NmL.gSSV^{-1} e por último o cenário C.Mistura com 205 NmL.gSSV^{-1} .

Figura 11 - Produção acumulada de biogás por gramas de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo.



3.2 ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE FATOR ÚNICO

Conforme apresentado na Tabela 3, a ANOVA (P-valor <0.05) permitiu rejeitar a hipótese nula de igualdade entre os grupos de dados, o que significa que existe diferença significativa entre ao menos um dos perfis analisados. Ou seja, indica que pelo menos um dos cenários de solubilização investigados influenciaram de forma única nos perfis de produção de biogás. Entretanto, como este teste estatístico não identifica entre quais cenários testados residem estas diferenças, o teste post hoc de Tukey foi realizado em sequência.

Tabela 3 - Resultado da análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	P-valor	F crítico
Entre grupos	270420.4	11	24583.67	5.15	6.57E-08	1.80
Dentro dos grupos	5043086	1056	4775.65			
Total	5313506	1067				

OBS: SQ – soma de quadrados; gl - grau de liberdade; MQ – média quadrática.

A comparação das médias de produção acumulada de biogás para os diferentes cenários investigado foi realizada utilizando o teste de Tukey. Somente os cenários C.Mistura e -30 não apresentaram diferenças significativas em relação ao Controle. Para todas os outros

cenários investigados o teste de Tukey indicou que existem diferenças significativas na produção acumulada de biogás, em relação ao Controle. No entanto, desconsiderando o cenário Controle e comparando os demais cenários entre si, não foi identificado diferenças significativas. Assim, são apresentadas na Tabela 4, as diferenças entre as médias e a significância do teste somente dos cenários que apresentaram diferenças significativas em relação ao cenário “Controle”. E para todas as análises o nível de confiança adotado foi de 95%.

Analisando as diferenças nas médias em relação ao cenário Controle, pode-se constatar que para os cenários com amostras submetidas ao processo gelo/degelo (-30°C) a adição de enzimas misturadas viabilizou maior aumento na produção de biogás, tendo uma diferença média em relação ao Controle de 48 NmL.gSSV⁻¹. O mesmo fato foi constatado nos cenários em que as amostras foram submetidas ao aquecimento (95 °C), sendo que neste caso, a solubilização enzimática utilizando somente protease, 95-Protease, foi a que viabilizou a maior taxa de bioconversão alcançando uma diferença média de 61.4 NmL.gSSV⁻¹. Comparando os cenários de solubilização somente térmica, a elevação da temperatura a 95 °C foi mais eficiente no processo de solubilização do LA, uma vez que apresentou maiores diferenças nas médias em comparação com o cenário Controle. Com relação aos cenários sem ação da temperatura, observou-se que a solubilização por meio da adição lipase (C.Lipase) foi mais eficiente, tendo alcançado uma diferença média de 55.8 NmL.gSSV⁻¹.

Tabela 4 - Resultado do teste post hoc de Tukey para os cenários que apresentaram diferenças significativas em relação ao cenário Controle (p<0.05).

Cenários	Diferença média	p-adj	Lim. inf.	Lim. Sup.
-30-Lipase	-36.3	0.022	-69.97	-2.64
-30-Protease	-41.4	0.004	-75.06	-7.72
-30-Mistura	-48.0	0.001	-81.66	-14.32
95	-39.9	0.006	-73.59	-6.26
95-Lipase	-58.5	0.001	-92.15	-24.81
95-Protease	-61.4	0.001	-95.04	-27.70
95-Mistura	-54.9	0.001	-88.54	-21.21
C.Lipase	-55.8	0.001	-89.44	-22.10
C.Protease	-51.6	0.001	-85.23	-17.89

OBS: p-adj: p valor ajustado; Lim. inf.: Limite inferior; Lim. sup.: Limite superior

3.3 RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO

A partir do ajuste dos dados experimentais, foram obtidos os parâmetros dos modelos de primeira-ordem e função transferência, para os cenários: sem influência da ação térmica

(Controle; C.Lipase; C.Protease; C.Mistura); com influência do processo gelo/degelo (-30; -30-Lipase; -30-Protease; -30-Mistura); e com a influência do aquecimento a 95°C (95; 95-Lipase; 95-Protease; 95-Mistura). Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros e, entre parênteses, os seus respectivos erros associados, para os modelos primeira-ordem e função transferência.

Considerando-se os dois modelos cinéticos aplicados, o coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) variou entre 0.981 a 0.992 (Tabela 5), demonstrando que tanto o modelo de primeira-ordem quanto o modelo função transferência apresentaram bons ajustes dos dados experimentais. Enquanto o modelo de primeira-ordem fornece naturalmente dois parâmetros (S e k_h), o modelo função transferência fornece a informação de um parâmetro a mais, a duração da fase lag (λ), para além dos parâmetros R_{max} e do S . Assim sendo, ambos os modelos foram considerados adequados e complementares para a descrição da cinética do processo de digestão anaeróbia de LA.

Tabela 5 - Sumário dos resultados do estudo da cinética da digestão do lodo aeróbio com e sem pré-tratamentos enzimáticos e térmicos, para os modelos primeira-ordem e função transferência.

Modelos	Cenários	S (ε)	Rmax (ε)	λ (ε)	kh	R ² _a
		NmL.gSSV ⁻¹	NmL.gSSV ⁻¹ .dia ⁻¹	dia	dia ⁻¹	
Primeira-ordem	Controle	169 (0)	22.3 (0.4)	-	0.13 (0.002)	0.990
	C.Protease	240 (2)	29.9 (1.0)	-	0.12 (0.003)	0.981
	C.Lipase	240 (1)	32.0 (0.6)	-	0.13 (0.002)	0.990
	C.Mistura	202 (1)	31.1 (0.5)	-	0.15 (0.003)	0.988
Função transferência	Control	168 (0)	23.9 (0.4)	0.36 (0.06)	-	0.992
	C.Protease	237 (1)	33.5 (0.7)	0.63 (0.08)	-	0.988
	C.Lipase	239 (1)	33.2 (0.6)	0.19 (0.07)	-	0.991
	C.Mistura	201 (0)	33.2 (0.6)	0.32 (0.06)	-	0.991
Primeira-ordem	95	222 (1)	28.6 (0.7)	-	0.12 (0.003)	0.987
	95-Protease	256 (2)	27.1 (1.2)	-	0.1 (0.003)	0.982
	95-Lipase	265 (2)	26.8 (1.3)	-	0.1 (0.003)	0.982
	95-Mistura	291 (3)	23.7 (1.9)	-	0.08 (0.002)	0.982
Função transferência	95	220 (1)	31.0 (0.6)	0.43 (0.07)	-	0.990
	95-Protease	252 (2)	29.7 (0.7)	0.6 (0.10)	-	0.986
	95-Lipase	261 (2)	29.4 (0.7)	0.63 (0.10)	-	0.987
	95-Mistura	284 (3)	26.1 (0.6)	0.71 (0.12)	-	0.987
Primeira-ordem	-30	230 (2)	22.7 (1.0)	-	0.09 (0.002)	0.986
	-30-Protease	252 (2)	24.9 (1.1)	-	0.09 (0.002)	0.986
	-30-Lipase	248 (2)	21.4 (1.4)	-	0.08 (0.002)	0.983
	-30-Mistura	243 (2)	23.9 (1.1)	-	0.09 (0.002)	0.985
Função transferência	-30	226 (1)	25.1 (0.5)	0.65 (0.08)	-	0.992
	-30-Protease	248 (1)	27.5 (0.5)	0.65 (0.08)	-	0.990
	-30-Lipase	242 (2)	23.9 (0.5)	0.77 (0.10)	-	0.989
	-30-Mistura	239 (1)	26.4 (0.5)	0.66 (0.09)	-	0.990

$$* R_{\max} = S \times k_h \left(\varepsilon = \sqrt{\varepsilon S^2 + \varepsilon k_h^2 / 2} \right); \text{OBS: Parâmetro } (\varepsilon = \text{erro padrão da estimativa}).$$

S: potencial de produção de biogás; R_{\max} : taxa máxima de produção de biogás; λ : tempo de duração da fase lag; k_h : coeficiente de hidrólise.

Conforme apresentado na Tabela 5, para as amostras sem ação térmica, o maior potencial de produção de biogás (S) foi obtido para o cenário C.Lipase, atingindo um valor máximo de $240 \pm 1 \text{ NmL.gSSV}^{-1}$. Dentre as amostras aquecidas a 95°C , o maior S corresponde ao cenário 95-Mistura, atingindo um valor máximo de $291 \pm 3 \text{ NmL.gSSV}^{-1}$. Já para as amostras submetidas ao processo gelo/degelo, o maior S obtido corresponde ao cenário de solubilização enzimática utilizando protease (C.Protease) que atingiu o valor máximo de $252 \pm 2 \text{ NmL.gSSV}^{-1}$. Ainda pela Tabela 4, foi possível confirmar que todas os cenários investigadas otimizaram a digestão anaeróbia do LA, corroborando com os outros parâmetros analisados no estudo de Sousa (2019), bem como com a literatura (WAWRZYNCZYK et al., 2007, 2008; DANOSO-BRAVO et al, 2010).

Com relação as taxas máximas de produção de biogás (R_{\max}) durante o teste BMP, para os cenários sem ação térmica o maior R_{\max} obtido foi de $33.5 \pm 0.7 \text{ NmL.gSSV}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, que corresponde a C.Lipase. Para as amostras pré-aquecidas a 95°C , o maior R_{\max} obtido foi de $31.0 \pm 0.6 \text{ NmL.gSSV}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, que corresponde a 95°C , isto é, sem presença de enzimas. Já nas amostras que sofreram o processo gelo/degelo, o maior R_{\max} foi de $27.5 \pm 0.5 \text{ NmL.gSSV}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, correspondente ao cenário -30-Protease. Não se observou correlações diretas das taxas máximas de produção de biogás com os pré-tratamentos térmicos ou enzimáticos. Nas amostras controle houve aumento da taxa de produção de biogás com a adição de enzimas, o que não se verificou nas amostras aquecidas a 95°C e nem nas amostras que sofreram o processo gelo/degelo a -30°C .

As durações da fase lag (λ), foram em médias iguais a 0,56 dias (aproximadamente 13 horas), conforme já tinha sido possível observar pelas curvas de produção acumulada de biogás apresentada anteriormente. Nos cenários sem ação térmica os valores de λ foram bem baixos se comparado com os cenários com pré-tratamentos térmicos, sendo isso um indicativo de que o material solúvel do LA foi de fácil adaptação para o consórcio microbiano. Nestes cenários o λ variou entre 0.32-0.63 dias. Enquanto dentre os cenários após ação térmica os valores de λ foram entre 0.43-0.71 dias para os após aquecimento, e após processo gelo/degelo o λ variou entre 0.65-0.77 dias. Esses resultados para a duração da fase lag foram semelhantes ao obtido no estudo de Donoso-Bravo et al. (2010), no qual também avaliaram os efeitos de diferentes tipos de pré-tratamentos do lodo, tendo obtido para o lodo primário, um λ variando entre 0.37

e 1.06 dias. Uma causa possível para estas baixas durações da fase lag pode ser a alta concentração de carboidratos e baixa concentração de gorduras e proteínas no LA utilizado.

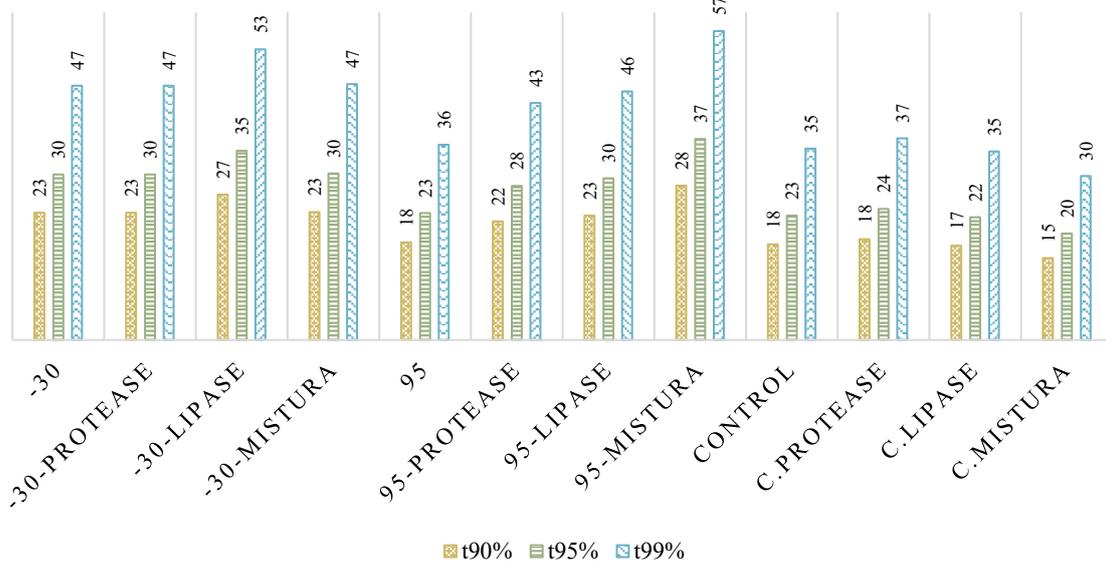
É possível observar na Tabela 5 que o modelo de primeira-ordem forneceu valores semelhantes para os parâmetros S e Rmax (calculado), conforme era esperado devido as semelhanças entre estes dois modelos. Entretanto, um dos principais parâmetros característicos da digestão anaeróbia também foi fornecido pelo modelo de primeira-ordem, o coeficiente global de hidrólise do substrato em biogás (k_h), para cada um dos cenários avaliados. Conforme reportado por Yang et al. (2010), a constante k_h do lodo pode variar em função de diferentes fatores como pH, temperatura, tipo de enzima e substâncias hidrolíticas. No referido estudo foram obtidos k_h para o cenário controle de 0.024 h^{-1} , tendo este valor aumentado em até 10 vezes quando se adicionou enzimas individualmente ou misturadas. Já em nosso estudo, para as amostras sem ação térmica o k_h variou entre $0.12\text{-}0.15 \text{ dias}^{-1}$, sendo o maior valor correspondente C.Mistura. Assim, no cenário de solubilização puramente enzimática, a mistura de enzimas favoreceu a hidrólise do lodo, o que coincide com o verificado no estudo de Yang et al. (2010). Para as amostras aquecidas a 95°C , o k_h variou entre $0.08\text{-}0.12 \text{ dias}^{-1}$, sendo o maior valor correspondente ao cenário 95, e o menor valor ao 95-Mistura. Já para as amostras que sofreram o processo gelo/degelo a -30°C , o k_h foi praticamente igual $0.09 \pm 0.002 \text{ dias}^{-1}$ para todos os cenários. Assim, em relação ao cenário Controle, os pré-tratamentos puramente térmicos não favoreceram a hidrólise do LA. Já a solubilização puramente enzimática pela mistura das enzimas protease e lipase favoreceram a hidrolise do LA.

3.4 TEMPOS PARA SE ATINGIR 90, 95 E 99% DA PRODUÇÃO MÁXIMA DE BIOGÁS

Além do valor correspondente a produção de biogás, o tempo de produção também é um fator relevante que pode identificar o melhor tempo de interrupção do reator, com base no custo benefício do operador. Assim, a partir do modelo de primeira-ordem foram calculados para cada um dos cenários modelados os tempos que foram necessários para se atingir 90%, 95% e 99% da produção acumulada máxima de biogás. Conforme mostrado na Figura 11, o tempo para se atingir 90% da produção máxima de biogás esteve na ordem de 15-28 dias de operação. Enquanto para se atingir 95% da produção máxima foram necessários entre 20-37 dias, e 30-57 dias para se atingir 99%. Os cenários identificados com menor tempo foi o C.Mistura, e o maior 95-Mistura. Em média demorou cerca de 21 dias para se atingir 90% da produção máxima de biogás, 28 dias para se atingir 95% da produção de biogás e 43 dias para se atingir 99% da

produção máxima de biogás. Esses valores médios estão de acordo com os resultados do teste experimental BMP. Essa análise permite concluir que para todos os cenários investigados, o tempo demandado para sair de 90 para 99% de produção foi praticamente o dobro do tempo para se atingir 90%. Portanto, o tempo final de operação dos reatores é um parâmetro que deve ser analisado.

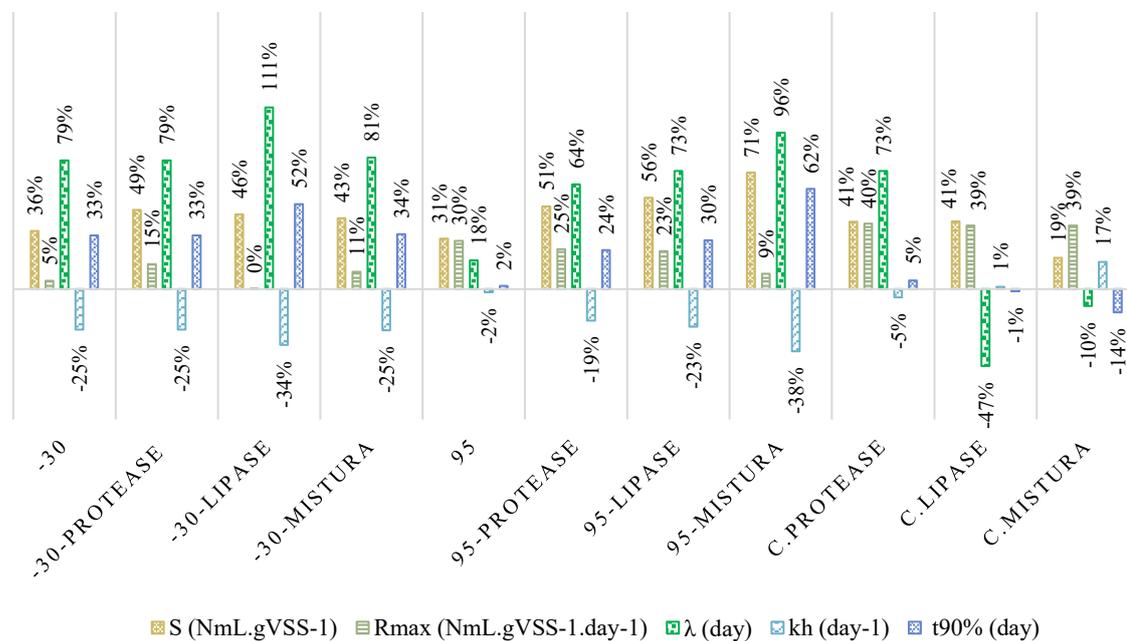
Figura 12 - Tempo necessário para atingir 90% ($t_{90\%}$), 95% ($t_{95\%}$) e 99% ($t_{99\%}$) do potencial máximo de produção de biogás, conforme o modelo de primeira-ordem.



3.5 VARIAÇÕES PERCENTUAIS DOS PRINCIPAIS COEFICIENTES CINÉTICOS E DO $T_{90\%}$

A partir dos modelos de primeira-ordem e função transferência, foi avaliado o impacto dos pré-tratamentos nos principais parâmetros cinéticos. Calculando as variações percentuais dos parâmetros de ambos os modelos com relação aos valores desses parâmetros no cenário Controle (Figura 13). Quando estas variações percentuais são positivas, significa que houve um incremento positivo nos valores daquele parâmetro, e do contrário, que houve uma redução no valor do parâmetro quando comparados ao cenário Controle.

Figura 13 - Variações percentuais dos parâmetros do modelo primeira-ordem e do t_{90%} para os diferentes cenários, em relação ao cenário Controle.

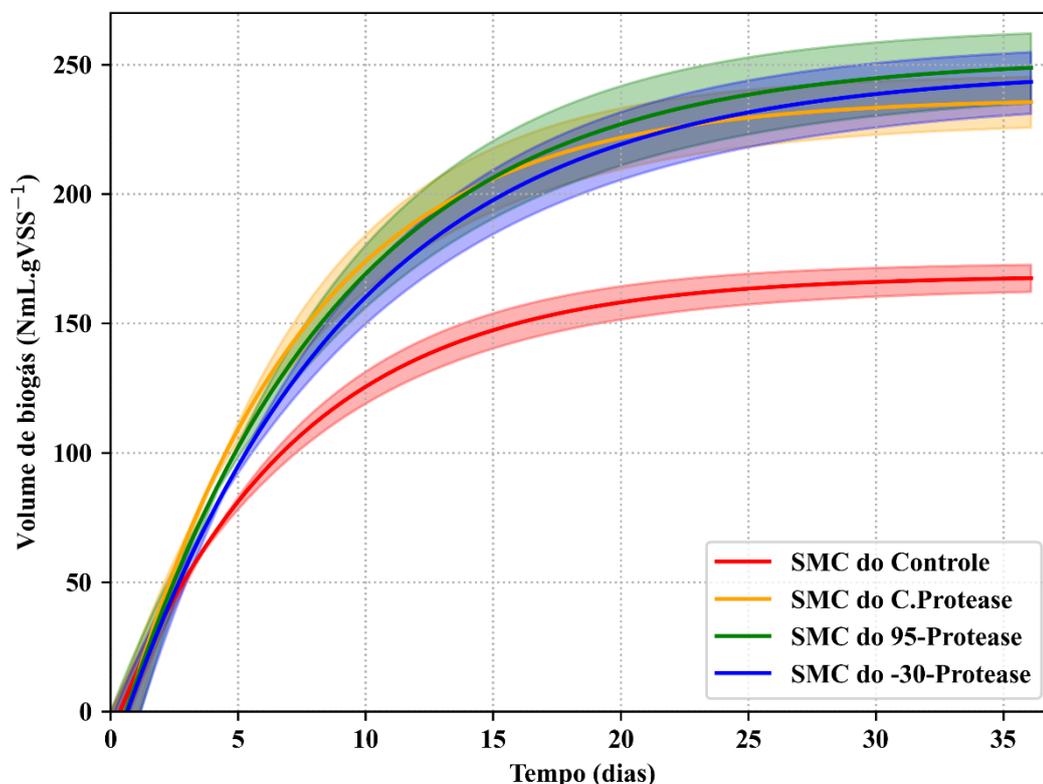


Observando a Figura 13, para todos os cenários avaliados houve variações percentuais positivas no S. A maior variação percentual do S foi de 71%, correspondente à 95-Mistura, e a menor variação foi de 19%, correspondente à C.Mistura. Com relação ao R_{max}, obteve-se variações percentuais positivas para todos os cenários, sendo a maior variação de 40% para C.Protease, e a menor para -30-Lipase, que não houve nenhuma variação percentual. No caso do parâmetro λ, a maior variação percentual foi de 111% correspondente ao cenário -30-Lipase, significando que neste caso a duração da fase lag praticamente dobrou em comparação com o cenário Controle. Neste parâmetro, os cenários C.Mistura e C.Lipase tiveram variações percentuais negativos de 10% e 47%, respectivamente. Quanto ao k_h verificou-se uma redução do seu valor em maior parte dos cenários. Os únicos ganhos percentuais obtidos neste coeficiente foram de 1% e 17%, sendo correspondentes aos cenários C.Lipase e C.Mistura, respectivamente. Por fim, analisando-se o parâmetro t_{90%}, os únicos cenários que obtiveram um tempo menor do que o obtido no cenário Controle, para se atingir 90% da produção máxima de biogás foram C.Lipase e C.Mistura, onde ocorreram reduções percentuais de 1% e 14%, respectivamente. Nos demais cenários os t_{90%} foram superiores ao do cenário Controle o que mostra que nestes casos houve maior demora para se alcançarem altas produções de biogás.

3.6 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

Para a ilustração dos intervalos de confiança de 95%, através da SMC, foi escolhido o modelo função transferência. Para isso foram escolhidos quatro cenários representativos, Controle e os três cenários que apresentaram níveis de confiança superiores a 99% no teste de Tukey (C.Protease; 95-Protease; e -30-Protease). Conforme foi discutido anteriormente, com a exceção do cenário Controle, não existem diferenças significativas entre os demais cenários modelados quando comparados entre si, não havendo a necessidade da representação de todos eles. Assim, os intervalos de confiança foram determinados levando-se em consideração o valor dos parâmetros e seus erros associados. Este último foi representado pelas áreas coloridas ao redor das curvas do modelo ajustado a cada um dos cenários representativos (Figura 14). Quando os intervalos de confiança dos modelos ajustados se sobrepõem na maior parte do tempo, significa que não existem diferenças significativas entre os ajustes dos modelos nestes cenários. O cenário Controle é o único cujo intervalo do modelo ajustado não se sobrepõe aos demais, estando de acordo com os resultados do teste de Tukey. Já nos demais cenários as áreas coloridas se sobrepõem, o que demonstra que o ajuste do modelo função transferência a esses cenários não apresentam diferenças significativas entre si, e que significa que os parâmetros obtidos por este modelo não são estatisticamente diferentes. Desta forma foi possível avaliar não apenas um único ajuste do modelo, mas também as faixas de valores em que tais ajustes também poderiam ser aceitos como verdadeiros.

Figura 14 - Ajuste dos dados pelo modelo função transferência e ilustração dos intervalos de confiança de 95% obtidos a partir da SMC para os cenários representativos (Controle, C.Protease, 95-Protease e -30-Protease).



4 CONCLUSÕES

A aplicação da SMC associado as demais técnicas estatísticas, e dos modelos cinéticos ao ensaio BMP do LA solubilizado forneceu subsídios para uma melhor compreensão da dinâmica do processo de DA. Tanto o modelo de primeira-ordem quanto o modelo função transferência se mostraram adequados para a determinação dos parâmetros cinéticos que descrevem o processo de DA, recomendando-se seus usos combinados. A solubilização enzimática e o pré-tratamento térmico proporcionaram elevação significativa da taxa de solubilização do LA, para o cenário 95-Mistura, o aumento da produção de biogás foi de 71%. Portanto, as técnicas de solubilização avaliadas neste trabalho favorecem a bioconversão destes resíduos com confirmação estatística.

REFERENCIAS

- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops : a proposed protocol for batch assays. p. 927–934, 2009.
- APPELS, L. et al. **Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge** *Progress in Energy and Combustion Science*, dez. 2008.
- BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). v. 1, n. 1, p. 65–74, 2002.
- BORGES, E. S. M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Efeito do tratamento térmico de lodo anaeróbio sobre as características de biodegradabilidade da fração orgânica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 489–498, 2009.
- CÁRDENAS-CLEVES, L. M.; MARMOLEJO-REBELLÓN, L. F.; TORRES-LOZADA, P. Improvement of the biochemical methane potential of food waste by means of anaerobic co-digestion with swine manure. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 4, p. 1219–1229, 2018.
- CARRERE, H. et al. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 386–397, 2016.
- CARRÈRE, H. et al. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 1–15, 2010.
- CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, A. G. Substrate utilization kinetic model for biological treatment process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 22, n. 10, p. 2081–2095, 18 out. 1980.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. et al. Introdução. In: **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. 1. ed. Belo Horizonte, MG: FINEP, 2001.
- DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 607–614, jun. 2010.
- FOLADORI, P.; ANDREOTTOLA, G.; ZIGLIO, G. **Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants**. 1. ed. London: IWA Publishing, 2010.
- GALLIPOLI, A. et al. Kitchen waste valorization through a mild- temperature pretreatment to enhance biogas production and fermentability : Kinetics study in mesophilic and thermophilic regimen. **Journal of Environmental Sciences**, v. 89, p. 167–179, 2019.
- GONZALEZ, A. et al. Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 5, p. 1434–1469, 2018.
- HOLLIGER, C. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 11, p. 2515–2522, 1 dez. 2016.
- HOLM-NIELSEN, J. B. O.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. Process control in biogas plants. In: **The biogas handbook**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 228–247.
- KAFLE, G. K.; KIM, S. H.; SUNG, K. I. Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. **Bioresource Technology**, v.

127, p. 326–336, jan. 2013.

KROISS, H. What is the potential for utilizing the resources in sludge? **Water Science and Technology**, v. 49, n. 10, p. 1–10, 1 maio 2004.

KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; TASSOU, S. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 71, p. 701–714, 2014.

LAUWERS, J. et al. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste : Power and limitations. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, n. 4, p. 383–402, 2013.

LI, P. et al. Evaluation of biochemical methane potential and kinetics on the anaerobic digestion of vegetable crop residues. **Energies**, v. 12, n. 1, 2018.

MANJUSHA, C.; BEEVI, S. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. **Procedia Technology**, v. 24, p. 654–660, 2016.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 5. ed. [s.l.: s.n.].

MOTULSKY, H. J.; CHRISTOPOULOS, A. **Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression: A practical guide to curve fitting**. 2nd. ed. San Diego CA: [s.n.].

NEUMANN, P. et al. Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 15, n. 2, p. 173–211, 3 jun. 2016.

NEYENS, E. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2–3, p. 83–92, 30 jan. 2004.

PILLI, S. et al. **Ultrasonic pretreatment of sludge: A review** *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011.

RODRIGUES, R. P. et al. Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1599–1608, 2019.

SILVA, G. A.; MORAIS JR., J. A.; ROCHA, E. R. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 11–16, 2016.

SOUSA, C. A. DE; JUNIOR, M. A. L.; FERREIRA, R. L. C. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. **Rev. Ceres**, v. 59, n. 3, p. 350–354, 2012.

SOUSA, T. A. T. DE. **Solubilização de material carbonáceo e nutrientes de lodo aeróbio através do pré-tratamento químico**. [s.l.] Universidade Estadual da Paraíba, 2019.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Early prediction of Biochemical Methane Potential through statistical and kinetic modelling of initial gas production. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 233–241, jan. 2015.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. **Journal of Wastewater Engineering**, p. 4th edition, 2003.

THE SCIPY COMMUNITY. **Scipy.org**. Disponível em:

<https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html>.

TRIOLO, J. M. et al. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9395–9402, 1 out. 2011.

TSADILAS, C. et al. Influence of fly ash and sewage sludge application on wheat biomass production, nutrients availability, and soil properties. **International Journal of Coal Science & Technology**, v. 1, n. 2, p. 221–226, 26 jun. 2014.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. **O comportamento do Sistema de lodo ativado – Teoria e aplicação para projeto e operação**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1999.

WANG, Q. et al. Free Nitrous Acid (FNA)-Based Pretreatment Enhances Methane Production from Waste Activated Sludge. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 20, p. 11897–11904, 15 out. 2013.

WAWRZYNCZYK, J. et al. Solubilisation of sludge by combined chemical and enzymatic treatment. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 17, p. 1994–1999, 2007.

WAWRZYNCZYK, J. et al. The function of cation-binding agents in the enzymatic treatment of municipal sludge. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1555–1562, 2008.

YANG, Q. et al. Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaerobic digestion by additional enzymes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2924–2930, 2010.

ZHEN, G. et al. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 559-577, 2017.

CAPÍTULO V

Considerações finais e recomendações

1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação da aplicabilidade de diferentes modelos aos ensaios do potencial de metanização bem como a descrição da cinética do processo de digestão anaeróbia se mostraram ser de extrema importância na avaliação dos potenciais de bioconversão de substratos em energia na forma de biogás. Esse conhecimento facilita o processo de tomada de decisão quanto às melhores alternativas de recuperação dos diferentes substratos sob diferentes condições, como foram os casos dos RSUDp com NPAg e LA solubilizado. Em ambos os casos, os resultados dos testes BMP foram esmiuçados e analisados com maior profundidade, obtendo parâmetros como o tempo de adaptação do inóculo, máxima produção de biometano/biogás e taxas máximas de conversão do substrato em energia, o que facilitou a compreensão dos processos de DA estudados.

Dentre os mais variados modelos cinéticos existentes, cada um com suas especificidades, foram vistos que para a aplicação nos ensaios BMP e obtenção dos parâmetros cinéticos, bastam alguns modelos apenas. Isso acontece porque muitos modelos possuem parâmetros que têm os mesmos significados do ponto de vista da cinética do processo. Vale ressaltar que numa modelagem, deve-se priorizar os modelos mais simples e só depois aumentar a complexidade da descrição do processo. Daí o fato de neste trabalho ter sido iniciado os testes com modelos de primeira-ordem (dois parâmetros) e depois modelos com maior número de parâmetros como é o caso do modelo logístico e/ou função transferência.

Assim, a partir deste trabalho chega-se as seguintes conclusões:

- O aprofundamento das análises de um processo de DA é fundamental para a gestão de diferentes tipos de resíduos;
- A modelagem cinética traz diversos benefícios dentre os quais a agilização do processo decisório quanto as melhores formas de recuperação/transformação de resíduos e a consequente otimização dos parâmetros operacionais de futuras plantas em escala real. Isso acontece porque ao se efetuarem estudos como esse, diminuem-se os riscos de construção de plantas de produção de biogás

em escala real com substratos de baixos potenciais de produção de biogás. Além disso, os parâmetros cinéticos obtidos em escala laboratoriais ajudam no próprio dimensionamento dessas plantas em escala real, resultando assim em economia de recursos e ganhos de produtividade;

- A determinação do intervalo de confiança para os parâmetros de melhor ajuste confere maior confiabilidade aos resultados de um estudo cinético;
- Para o aprofundamento dos conhecimentos da cinética dos processos de DA, fica clara a importância e a necessidade de padronização do teste BMP de modo a permitir comparar diferentes ensaios sob mesmas condições.

2 RECOMENDAÇÕES

A partir deste estudo, recomendam-se para trabalhos futuros:

- Que nos estudos de avaliação do potencial de produção de biogás/metano, que sejam aplicados modelos cinéticos, partindo-se dos mais simples;
- Que na execução do ensaio BMP de maneira não automatizada, sejam avaliados previamente a rapidez do processo e assim seja definido um intervalo de levantamento dos dados que possa definir bem a curva de produção acumulada de biogás e a consequente obtenção dos parâmetros cinéticos de maneira mais fidedigna;
- Avaliar dados mínimos necessários para uma modelagem dinâmica do processo de DA com modelos mais sofisticados tais como ADM1;
- A partir dos parâmetros de um modelo de melhor ajuste, projetar um biodigestor em escala real e avaliar sua viabilidade econômica.