



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Estimação de parâmetros dos Modelos Cinéticos de Monod e Contois na produção de biogás de resíduos de curtume

Autor: Eduardo Rodrigues Poll

Orientadoras: Caroline Borges Agustini

Paula Bettio Staudt

Porto Alegre, Novembro de 2018

Agradecimentos

A toda minha família, em especial aos meus pais, Edison e Vera, e a minha irmã, Carolina, por todo o apoio e incentivo que sempre me deram.

Às Professoras Caroline e Paula, pela orientação e pelo apoio ao longo deste trabalho.

A todos os bolsistas, mestrandos e doutorandos do LACOURO, pelas oportunidades e amizades que me proporcionaram.

Aos professores e colegas do Colégio Santa Inês e da UFRGS, pelo conhecimento compartilhado.

E por fim, a todos que estiveram ao meu lado ao longo desta jornada e me ajudaram a me tornar quem eu sou hoje.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos e Unidades	vii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Processo de Biodegradação	3
2.2. Modelos para a Cinética de Biodegradação	4
2.2.1. Consumo de substrato	5
2.2.2. Cinética da produção de metano	6
2.2.3. Crescimento Microbiano	7
2.2.4. Modelos Matemáticos para o Crescimento Microbiano.	9
2.3. Estimação de Parâmetros	10
3. Metodologia	12
3.1. Dados Experimentais	12
3.2. Balanços de Massa	14
3.3. Modelos Propostos	16
3.4. Modelagem Computacional	17
4. Resultados e Discussão	19
4.1. Balanços de Massa	19
4.2. Estimação de Parâmetros	22
4.3. Comparação entre curvas simuladas e experimentais	23
5. Conclusão e Trabalhos Futuros	29
Referências Bibliográficas	31

Resumo

A biodegradação anaeróbia tem grande importância no tratamento de diversos efluentes industriais que contém grande carga de substâncias orgânicas, como aqueles que resultam dos processos de curtimento e tingimento de couros. Uma das principais vantagens da biodegradação anaeróbia é a possibilidade de coletar o biogás produzido e utilizá-lo como fonte de energia em outros processos industriais. O biogás é uma fonte de energia renovável e neutra em emissões de carbono, e é um produto do tratamento de efluentes por meio de digestão anaeróbia, e por isso o seu estudo vem atraindo cada vez mais atenção. O objetivo deste trabalho foi apresentar a modelagem matemática da biodegradação anaeróbia de resíduos de curtume e comparar os resultados calculados com dados encontrados na literatura. Foram aplicados os modelos cinéticos de Monod e Contois, e seus parâmetros foram estimados para o processo de biodigestão em batelada. Os modelos empregados conseguiram correlacionar os dados experimentais de forma satisfatória com R^2 entre 0.956 e 0.988.

Abstract

Anaerobic biodegradation is very important in the treatment of several industrial effluents, such as those from the process of treatment and dyeing of leather, which contain a high load of organic substances. One of the main advantages of anaerobic biodegradation is the possibility of collecting biogas and utilizing it as a source of energy in other industrial processes. Biogas is a renewable source of energy, neutral in carbon emissions, and it is an inevitable product from the treatment of effluents through anaerobic digestion, and for those reasons it has attracted more and more attention. The objective of this work was to present the mathematical modelling of anaerobic digestion of tannery waste, and validate the model utilizing data from biodegradation assays found in the literature. The kinetic models of Monod and Contois were applied, and the equation parameters were estimated for batch biodegradation. The models employed in this work were capable of correlating experimental results with a R^2 ranging from 0.956 to 0.988.

Lista de Figuras

Figura 1: Etapas da degradação de compostos orgânicos em biogás (Li, Park, & Zhu, 2011)	4
Figura 2: Representação das taxas de crescimento microbiano e densidade microbiana em cada Etapa (Adaptado de Monod, 1949).....	8
Figura 3: Dimensões dos biorreatores em escala de laboratório (a) e semi-piloto (b) (Agustini, Costa & Gutterres, 2018)	13
Figura 4: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 1 (Tabela 1).....	20
Figura 5: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 2 (Tabela 1).....	20
Figura 6: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 3 (Tabela 1).....	21
Figura 7: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 4 (tabela 1).	21
Figura 8: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 1 utilizando o Modelo de Monod.	24
Figura 9: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 1 utilizando o Modelo de Contois	24
Figura 10: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 2 utilizando o Modelo de Monod	25
Figura 11: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 2 utilizando o Modelo de Contois	25
Figura 12: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 3 utilizando o Modelo de Monod	26
Figura 13: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio3 utilizando o Modelo de Contois	26
Figura 14: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 4 utilizando o Modelo de Monod	27
Figura 15: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 4 utilizando o Modelo de Contois	27

Lista de Tabelas

Tabela 1: Visão Geral dos ensaios de biodegradação anaeróbia utilizados neste trabalho.....	14
Tabela 2: Formulação geral dos modelos propostos para a produção de Metano	16
Tabela 3: Expressões para a taxa de crescimento específica utilizada	17
Tabela 4: Análise Estrutural dos Modelos Implementados	19
Tabela 5: Resultados da Estimação de Parâmetros para o modelo de Monod	22
Tabela 6: Resultados da Estimação de Parâmetros para o modelo de Contois	22
Tabela 7: Valores do coeficiente de determinação (R ²) para todos os ensaios	22
Tabela 8: Valores de raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) para todos os ensaios ..	23

Lista de Símbolos e Unidades

Símbolo	Definição	Unidade
μ	Taxa específica de crescimento	h^{-1}
μ_{\max}	Taxa específica de crescimento máxima	h^{-1}
D	Taxa de diluição	h^{-1}
K_c	Parâmetro da equação de Contois	Adimensional
K_d	Taxa de morte celular	h^{-1}
K_s	Constante de saturação de Monod	gL^{-1}
K_{mx}	Taxa de energia para manutenção	h^{-1}
K_{sx}	Taxa de energia para crescimento	Adimensional
n	Número de mols	mol
N	Parâmetro da equação de Moser	Adimensional
p	Pressão	atm
P	Concentração total de gás	gL^{-1}
R	Constante dos gases perfeitos	$Jmol^{-1}K^{-1}$
S	Concentração total de substrato	gL^{-1} TOC
S_0	Concentração total inicial de substrato	gL^{-1} TOC
T	Temperatura	K; °C
V	Volume	L
X	Concentração total de biomassa	gL^{-1}
X_0	Concentração total inicial de biomassa	gL^{-1}
Y	Coefficiente de rendimento da biodegradação	$g_{\text{biomassa}}g_{\text{substrato}}^{-1}$
Y_x	Coefficiente de rendimento da síntese celular	$g_{\text{biomassa}}g_{\text{substrato}}^{-1}$
Y_p	Coefficiente de rendimento de biogás	$g_{\text{produto}}g_{\text{substrato}}^{-1}$
Y_{p1}	Parâmetro cinético associado ao crescimento	$g_{\text{produto}}g_{\text{substrato}}^{-1}$
Y_{p2}	Parâmetro cinético associado à população	h^{-1}

1. Introdução

O aumento das demandas energéticas combinadas com o possível esgotamento das fontes de energia fósseis tem causado um aumento do interesse no uso e estudo das fontes de energia renováveis, que se mostram cada vez mais importantes para o desenvolvimento sustentável. Além do mais, o uso das fontes fósseis de energia é a causa principal das emissões de dióxido de carbono que intensificam o efeito estufa e são responsáveis por causar mudanças climáticas. Neste cenário, uma das fontes de energia renovável que mais atrai atenção para seu estudo e uso econômico é o biogás.

O biogás é uma fonte de energia renovável e neutra em carbono que pode ser utilizada para fins de geração de eletricidade, para fins de produção de calor, como combustível automotivo ou como matéria prima na confecção de outros produtos químicos. Em relação a outras fontes de energia renováveis, como a solar e a eólica, o biogás pode ser armazenado para uso posterior e pode ser aproveitado pela infraestrutura já existente que foi construída para o uso de gás natural.

O biogás é produto da digestão anaeróbia de substâncias orgânicas e inorgânicas, processo que ocorre de maneira descontrolada em aterros, que é utilizada para tratar diferentes tipos de efluentes com alta carga orgânica. Uma nova alternativa que tem sido estudada para a produção de biogás é a digestão anaeróbia de efluentes de curtume, assim reutilizando resíduos da indústria coureira para fins econômicos e que também combatam a emissão de gases de efeito estufa e diminuam o impacto da indústria sobre ecossistemas. A indústria coureira produz resíduos de duas categorias, gordura animal e resíduos contendo principalmente proteínas, ambos aptos para a digestão anaeróbia e produção de biogás (Cernat, 2015).

Muito importante para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção e coleta de biogás é o desenvolvimento de modelos numéricos que possam ser empregados no projeto e dimensionamento de plantas de produção de biogás em larga-escala e permitam entender as relações entre diferentes parâmetros do processo para que se possam descobrir meios de aperfeiçoá-los (Gerber & Span, 2008).

Há mais de 40 anos pesquisadores têm desenvolvido modelos para a digestão anaeróbia de substâncias orgânicas, para diferentes situações e com diferentes objetivos, e, portanto, nem sempre transferíveis entre casos diferentes. Com isto em mente, o objetivo deste trabalho é testar a aplicabilidade dos modelos cinéticos de Contois e Monod para os experimentos de produção de biogás a partir da biodegradação de resíduos de curtume realizados por Agustini et al. (2018) e Agustini, Costa & Gutterres (2018).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo de Biodegradação

A biodigestão anaeróbia consiste na transformação de substâncias orgânicas em dióxido de carbono e metano (Gerber & Span, 2008). O processo é realizado em quatro etapas (Figura 1) por grupos distintos de bactérias. As etapas que constituem este processo são:

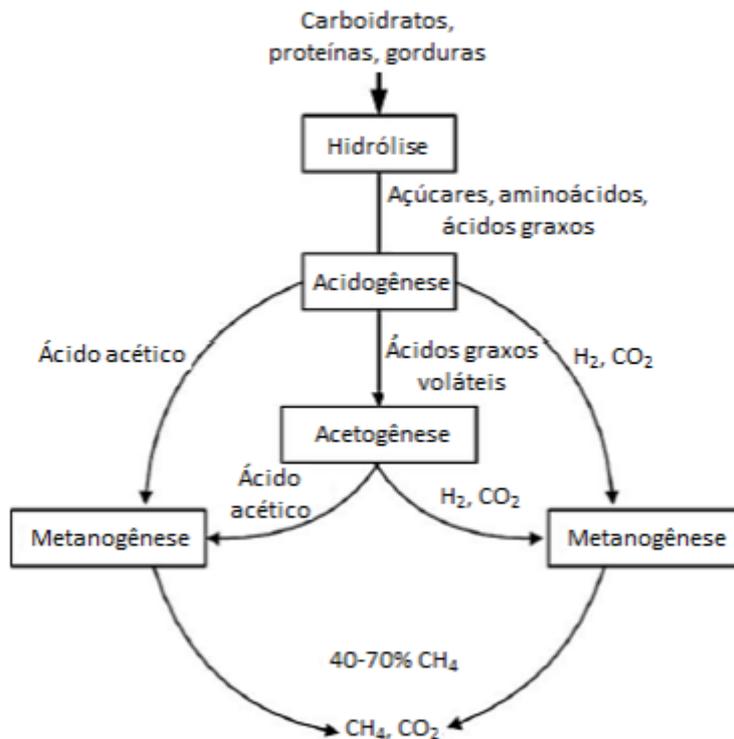
- Hidrólise: Os principais componentes orgânicos em resíduos consistem de biopolímeros como proteínas, gorduras, e carboidratos, que são muito complexos para serem absorvidos e metabolizados pelos microrganismos. A etapa de hidrólise consiste na quebra, realizada por enzimas, destes biopolímeros em substâncias orgânicas mais simples (como açúcares e aminoácidos), capazes de serem absorvidas e metabolizadas pelas bactérias das etapas seguintes. Esta costuma ser a etapa lenta na digestão de resíduos, e portanto, limitante do processo.

- Acidogênese: Nesta etapa, os açúcares e aminoácidos formados na etapa anterior são absorvidos e metabolizados por bactérias fermentadoras. O metabolismo das bactérias fermentadoras converte os açúcares, aminoácidos e gorduras em ácidos acético, butanoico, propanoico e valérico; água e dióxido de carbono.

- Acetogênese: Nesta etapa, as substâncias intermediárias são metabolizadas por bactérias acetogênicas formando ácido acético e hidrogênio. Esta etapa tende a ser inibida por altas concentrações de hidrogênio, que devem ser evitadas.

- Metanogênese: Na etapa final, o ácido acético resultante das duas etapas anteriores é transformado em metano por bactérias metanogênicas. As bactérias também reduzem o dióxido de carbono a metano utilizando do hidrogênio presente no meio. O resultado final do processo como um todo é a mistura de metano e dióxido de carbono remanescente, produto final que compõe o biogás.

Figura 1: Etapas da degradação de compostos orgânicos em biogás (Li, Park, & Zhu, 2011)



Todas as etapas são influenciadas por variáveis como a temperatura, o pH, o tipo de substrato envolvido, a presença de substâncias inibidoras, e as espécies de microrganismos presentes.

2.2. Modelos para a Cinética de Biodegradação

Existem na literatura diversos modelos cinéticos para a biodegradação, desenvolvidos para diferentes condições e com diferentes objetivos. Alguns modelos levam em conta todas as quatro etapas do processo (Owhondah, et al., 2016), mas para fins de modelagem da cinética, é possível levar em consideração apenas a etapa mais lenta, que é limitante do processo. Um modelo completo da produção de biogás deve levar em conta todos os processos de consumo de substrato, crescimento microbiano, e síntese de biogás, e as suas inter-relações (Gerber & Span, 2008).

2.2.1. Consumo de substrato

O consumo de substrato pode ser deduzido a partir de um balanço de massa. O substrato consumido por microrganismos tem três possíveis destinos: (i) síntese de novas células; (ii) produção de metano ou outro produto secundário; (iii) fonte de energia para manutenção e crescimento das células (Gerber & Span, 2008). O balanço de massa para o substrato pode ser representado por três termos:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_r = \left(\frac{dS}{dt}\right)_x + \left(\frac{dS}{dt}\right)_e + \left(\frac{dS}{dt}\right)_c \quad (1)$$

onde S é a concentração de substrato (g.L^{-1}), $(dS/dt)_r$ é a taxa de consumo total de substrato, $(dS/dt)_x$ é a taxa de substrato dedicada a síntese de novas células, $(dS/dt)_e$ é a taxa de substrato dedicada à fornecer energia para crescimento e manutenção das células vivas, que também é convertido em biogás, e $(dS/dt)_c$ é a taxa de substrato dedicada a produção de biogás. O termo predominante é a produção de biogás, que pode ser expressa de maneira estequiométrica em termos do coeficiente de rendimento Y_p ($\text{g}_{\text{produto}}\text{g}_{\text{substrato}}^{-1}$):

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_c = -\frac{1}{Y_p} \cdot \left(\frac{dP}{dt}\right) \quad (2)$$

onde P é a concentração de biogás (g.L^{-1}), Y_p é o rendimento de biogás do substrato ($\text{g}_{\text{biogás}}\text{g}_{\text{substrato}}^{-1}$), e (dP/dt) é a taxa de produção de biogás ($\text{g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$). A taxa de consumo de substrato para fins de síntese de novas células também pode ser representada de forma estequiométrica em termos da conversão de substrato:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_x = -\frac{1}{Y_x} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

onde X (kg.m^{-3}) é a concentração de biomassa ativa no meio, dX/dt é a sua taxa de variação com o tempo ($\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) e Y_x é o coeficiente de rendimento

para a síntese de novas células ($g_{\text{biomassa}}g_{\text{substrato}}^{-1}$). Uma equação para a taxa de consumo de substrato para energia de crescimento e manutenção de ingredientes celulares é a equação de Moletta et al. (1986):

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_e = K_{sx} \cdot X \cdot \mu + K_{mx} \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (4)$$

Onde K_{sx} é a taxa de energia para crescimento, K_{mx} é a taxa de energia para manutenção e K_s é a constante de saturação de Monod. Segundo Schmidell et al. (2001) a taxa de consumo total de substrato para produtos associados ao crescimento também pode ser representada pela constante de rendimento para microrganismos:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (5)$$

onde Y é o rendimento do crescimento de microrganismos ($g_{\text{biomassa}}g_{\text{substrato}}^{-1}$), e é definido por:

$$Y = \frac{dX}{-dS} \quad (6)$$

Em condições de crescimento exponencial, Y é um valor constante.

2.2.2. Cinética da produção de metano

Segundo Gerber & Span (2008), a cinética de formação de produtos por meio da fermentação pode ser classificada em três tipos diferentes. Produtos do Tipo I tem sua produção associada principalmente ao metabolismo de crescimento microbiano primário (Equação 7); produtos do Tipo II tem sua produção parcialmente associada ao metabolismo de crescimento (Equação 8); e produtos do Tipo III consistem de produtos complexos não associados ao metabolismo energético (Equação 9), onde Y_{p1} ($g_{\text{produto}}g_{\text{substrato}}^{-1}$) e Y_{p2} (h^{-1}) são parâmetros cinéticos. Segundo Gerber & Span (2008), para se modelar a produção de biogás, geralmente se utiliza a cinética do Tipo I.

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p1} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p1} \cdot \frac{dX}{dt} + Y_{p2} \cdot X \quad (8)$$

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p2} \cdot X \quad (9)$$

2.2.3. Crescimento Microbiano

Para um sistema contínuo, o balanço material da concentração de biomassa ativa de bactérias em um meio pode ser representado por:

$$\frac{dX}{dt} = DX_0 - DX + \mu X - K_d X \quad (10)$$

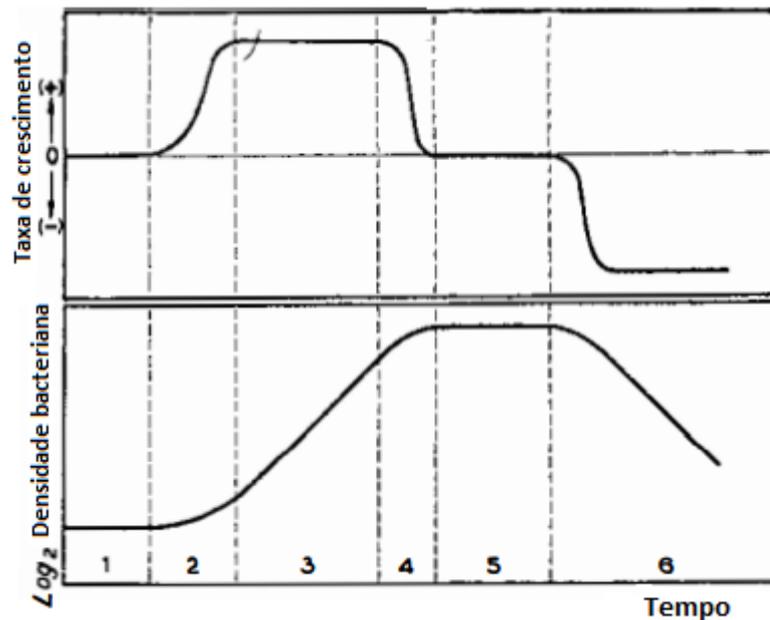
Balanço = Entrada – Saída + Crescimento – Morte

onde D é a taxa de diluição (h^{-1}), X_0 ($g.L^{-1}$) é a concentração inicial de microrganismos na entrada do volume de controle, μ (h^{-1}) é a taxa específica de crescimento microbiano e K_d (h^{-1}) é o parâmetro de morte de microrganismos. Em um processo em batelada, a Equação 10 se reduz a:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - K_d)X \quad (11)$$

De acordo com Monod (1949), microrganismos possuem um ciclo de vida caracterizado por uma série sucessiva de etapas caracterizadas por diferentes taxas de crescimento (Figura 2).

Figura 2: Representação das taxas de crescimento microbiano e densidade microbiana em cada Etapa (Adaptado de Monod, 1949)



As etapas definidas por Monod para um processo descontínuo em batelada e suas taxas de crescimento são:

1. Fase de latência, ou fase *lag*, caracterizada pela adaptação dos microrganismos e por crescimento microbiano nulo.
2. Fase de aceleração, em que a taxa de crescimento microbiano aumenta.
3. Fase exponencial, ou fase *log*, em que a taxa de crescimento microbiano é constante.
4. Fase de retardo, em que a taxa de crescimento decresce.
5. Fase estacionária, em que a taxa de crescimento é novamente nula.
6. Fase de declínio, em que a taxa de crescimento é negativa, devido à morte dos microrganismos.

A taxa de crescimento microbiano se altera caso os nutrientes no meio forem exauridos, produtos inibidores se acumulem ou o equilíbrio iônico do meio (e com ele, o pH) se altere devido às reações bioquímicas.

2.2.4. Modelos Matemáticos para o Crescimento Microbiano.

Os modelos para a cinética de crescimento microbiano são em grande parte modificações sobre o modelo de Monod (Gerber & Span, 2008). A Equação de Monod é baseada no trabalho anterior de Michaelis e Menten e na observação da relação não linear entre crescimento microbiano e concentração de substrato. Esta relação nos dá a taxa de crescimento específico da concentração microbiana como função da concentração do substrato limitante e da constante de saturação:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (12)$$

Outros modelos para a cinética de crescimento microbiano foram desenvolvidos modificando a equação de Monod. Por exemplo, Moser (1958) (Equação 13) aprimorou o modelo para situações de crescimento não exponencial adicionando um parâmetro adimensional N . Quando $N = 1$, o modelo se torna idêntico ao modelo de Monod original.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S^N}{K_s + S^N} \quad (13)$$

Contois (1959) modificou o modelo para levar em conta não apenas a concentração de substrato, mas também o efeito da concentração de microrganismos. A equação de Contois (Equação 14) é geralmente implementada na modelagem da etapa de hidrólise (Owhondah, et al., 2016).

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_c X + S} \quad (14)$$

Chen e Hashimoto (1978) modificaram o modelo de Contois, incluindo a concentração microbiana por meio da relação entre a degradação de substrato (que depende do crescimento microbiano) e concentração inicial de substrato:.

$$\mu = \mu_{max} \frac{\frac{S}{S_0}}{K + \frac{(1-K)S}{S_0}} \quad (15)$$

Estes modelos de cinética microbiana vêm continuamente sendo utilizados para modelar o processo de biodigestão. Yilmaz (2003) aplicou os modelos cinéticos de Monod e Contois para estimar os parâmetros da biodigestão de 5 tipos diferentes de resíduos: Flores jacinto-de-água, resíduos de alimentos, grama colhida, talo de milho e talo de algodão.

Hu, Thayanity, & Forster (2002) estudaram a aplicabilidade dos modelos cinéticos de Monod e Contois para a biodigestão de efluentes da produção de sorvete, concluindo que o modelo de Contois é o mais apropriado para efluentes ricos em químicos orgânicos complexos (como lipídeos e proteínas) ao levar em conta o efeito da população de microrganismos na produção de enzimas hidrolíticas, enquanto o modelo de Monod é mais apropriado para efluentes simples e solúveis. Markowsky et al. (2005) estudaram a aplicação do Modelo de Monod para modelar um biodigestor contínuo em escala de laboratório, com o objetivo de determinar os parâmetros geométricos ótimos do biodigestor.

2.3. Estimação de Parâmetros

De acordo com Schwaab (2005), parâmetros são variáveis que aparecem na modelagem de fenômenos que não podem ser medidas experimentalmente e devem ser estimados de forma que o modelo represente os resultados experimentais com a maior precisão possível. A estimação de parâmetros consiste na definição de uma função objetivo (uma medida da diferença entre o previsto pelo modelo e dados experimentais) e minimização desta função por meio do ajuste dos valores dos parâmetros. Exemplos de função objetivo incluem a equação de mínimos quadrados (que consiste na soma dos desvios quadráticos do modelo em relação ao experimento) e a função da máxima verossimilhança (que leva em consideração o erro associado a cada medida).

Assim que for definida a função objetivo a ser utilizada na estimação de parâmetros, se alteram os parâmetros (normalmente, a partir de uma estimativa inicial) de forma a minimizar a função, resultando em um modelo mais próximo da realidade possível. No entanto, os procedimentos determinísticos de estimação de parâmetros podem passar por grandes dificuldades, como, por exemplo, a presença de mínimos locais, alta correlação de parâmetros e existência de parâmetros de pouca significância. É necessário ter uma boa estimativa inicial para que o método venha a convergir para uma boa solução (Schwaab, 2005). A função objetivo de mínimos quadrados é representada por:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (16)$$

Onde r_i é o residual, ou seja, a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o valor observado experimentalmente para a variável em questão.

3. Metodologia

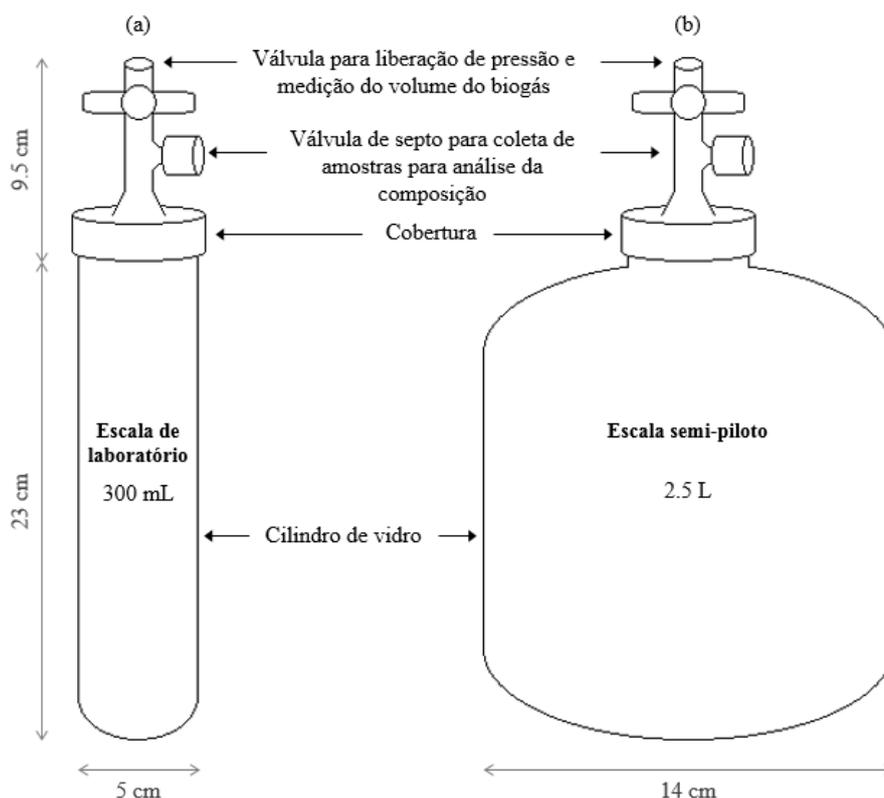
A modelagem e estimação de parâmetros deste trabalho foram realizadas utilizando dados de experimentos obtidos anteriormente no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) pela Profa. Dra. Caroline Borges Agustini.

3.1. Dados Experimentais

Agustini et al. (2018) e Agustini, Costa & Gutterres (2018) realizaram ensaios de biodegradação de lodos provenientes de um curtume, dos quais quatro ensaios serão utilizados no presente trabalho. A biodigestão ocorreu em biorreatores de bancada hermeticamente selados, compostos de um cilindro de vidro com pontos internos para a coleta de amostras.

Três ensaios em duplicata foram preparados em biorreatores de em escala de laboratório de 300 mL (Figura 3a), com um volume de trabalho de 226 mL (200 mL de meio de cultura, 25 mL de lodo de cromo e 1 mL de co-substrato), variando entre si o tipo de co-substrato empregado. Um quarto ensaio em duplicata foi realizado em um biorreator em escala semi-piloto (Figura 1b), com volume de trabalho aumentado em 5 vezes, utilizando lodo de cromo e farelo curtido com sais de cromo como co-substrato. Após a incubação, os biorreatores foram mantidos em 35 °C por 150 dias.

Figura 3: Dimensões dos biorreatores em escala de laboratório (a) e semi-piloto (b) (Agustini, Costa & Gutierrez, 2018)



O carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e carbono total (TC) iniciais e finais das amostras de lodo e co-substrato foram medidos utilizando um analisador de carbono total TOC-L Shimadzu. A produção volumétrica diária de biogás foi medida utilizando um mecanismo baseado no princípio de Mariotte, e as frações de O_2 , CH_4 , CO_2 e N_2 das amostras do biogás produzido foram medidas semanalmente por meio de um Cromatógrafo gasoso (GC-2014-Shimadzu).

O lodo no reator ocupava um volume de 226 mL, enquanto o biogás se acumulava no espaço vazio de 136 mL (quantidade medida no próprio biorreator utilizando água e uma proveta). A Tabela 1 representa os ensaios que foram estudados neste trabalho, identificados com os números 1 a 4.

Tabela 1: Visão Geral dos ensaios de biodegradação anaeróbia utilizados neste trabalho

Ensaio No.	Termo A: Origem do lodo	Termo B: Co-substrato	Referência
1	Sais de cromo.	Sais de cromo.	(Agustini et al., 2018)
2	Sais de cromo.	Sais de cromo autoclavado.	(Agustini et al., 2018)
3	Sais de cromo.	Sais de cromo e silicone comercial.	(Agustini, Costa & Gutterres, 2018)
4	Sais de cromo (escalonado 5x).	Sais de cromo (escalonado 5x).	(Agustini, Costa & Gutterres, 2018)

3.2. Balanços de Massa

Aproximando a concentração de substâncias orgânicas complexas pela concentração de carbono orgânico total, o processo foi modelado em termos da produção de metano como produto e do consumo de carbono orgânico (TOC) como substrato. Os dados experimentais disponíveis para os quatro experimentos, todos realizados em duplicata, foram o volume de biogás produzido diariamente (V), a composição do biogás (medida em intervalos de 7 dias), e as concentrações iniciais e finais de Carbono Orgânico Total (TOC) e Carbono Inorgânico Total (IC).

A concentração de carbono orgânico em cada dia de experimento foi determinada por meio de um balanço de massa no biorreator em batelada. Segundo Yilmaz (2003), o consumo de substrato pode ser descrito por meio do coeficiente de conversão de crescimento de microrganismos (Equação 5).

3.2.1. Balanço de Massa para o substrato

Integrando a Equação 5 utilizando as condições finais e iniciais, e considerando Y (o coeficiente de rendimento de microrganismos) um valor constante, X (a concentração de microrganismos) pode ser relacionado com a concentração remanescente de substrato (Equação 17).

$$X = X_0 + Y(S - S_0) \quad (17)$$

3.2.2. Balanço de Massa Total:

A massa que se é retirada do sistema é a massa de biogás produzida ao longo da biodigestão. Definindo P como a concentração total de biogás produzido, em g.L^{-1} , pelo balanço de massa temos que:

$$P = (X_0 + S_0) - (X + S) \quad (18)$$

e substituindo a Equação 17 na equação 18, obtemos:

$$P = (1 - Y)(S_0 - S) \quad (19)$$

Portanto, a quantidade de substrato remanescente em um dado momento t pode ser obtida a partir da massa de biogás total produzida, da concentração inicial de substrato e da conversão de substrato em biogás, conforme a equação seguinte:

$$S = S_0 - \frac{P}{(1 - Y)} \quad (20)$$

Sabendo que o volume de biogás era medido na pressão de 1 atm e temperatura de 35 °C, a quantidade de mols de biogás produzida diariamente foi estimada com base na equação dos gases ideais:

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (21)$$

O número de mols de cada substância componente do biogás (O_2 , CH_4 , CO_2 e N_2) foi determinada a partir das composições de biogás medidas, multiplicando o número de mols de biogás produzidos pelas composições volumétricas. Para dias em que a composição não foi medida, foi utilizada uma aproximação linear entre as medidas nas semanas anterior e posterior. A conversão de mols de TOC em mols de carbono presentes em CH_4 e CO_2 foi calculada por meio da Equação 19 utilizando as concentrações finais e iniciais de TOC medidas experimentalmente, o volume de lodo e a quantidade total de mols de carbono em CH_4 e CO_2 produzidos. Utilizando a conversão

encontrada, e os valores de produção diária de CH₄ e CO₂, foi calculada a concentração teórica de substrato em cada dia de experimento a partir da equação 20.

3.3. Modelos Propostos

Para se desenvolver um modelo de produção de biogás, deve-se determinar quais etapas do processo serão consideradas, quais são os mecanismos presentes nestas etapas e quais são os componentes presentes no meio. Assumindo a hidrólise como a etapa limitante do processo, foi considerado um modelo de uma reação, em que a velocidade do processo como um todo é aproximada pela velocidade da etapa limitante.

A taxa de biodegradação de substrato foi determinada com base no coeficiente de rendimento e a taxa de produção de CH₄ foi determinada a partir da cinética do Tipo I (Equação 7). Devido à falta de dados quanto a concentração de microrganismos ao longo do experimento, não havendo como indicar a morte celular, o parâmetro de morte celular K_d foi considerado desprezível. Dois modelos de cinética microbiana, encontrados na literatura, foram propostos para a análise da produção de biogás (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2: Formulação geral dos modelos propostos para a produção de Metano

Crescimento Microbiano	$\frac{dX}{dt} = \mu X$	(22)
Consumo de Substrato	$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt}$	(5)
Produção de CH₄	$\frac{dP}{dt} = Y_{p1} \cdot \frac{dX}{dt}$	(7)

Tabela 3: Expressões para a taxa de crescimento específica utilizada

Cinética de Monod	$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S}$	(12)
Cinética de Contois	$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_c X + S}$	(14)

3.4. Modelagem Computacional

Todas as simulações foram realizadas em um computador Pentium® Dual-Core CPU E5300 @2,60 GHz 2,60 GHz e 4,00 de RAM. Para a implementação dos modelos e estimação de parâmetros, foi utilizado simulador de processos EMSO (Soares & Sechhi, 2003.).

O EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*) é um programa que permite a modelagem, simulação e estimação de parâmetros de sistemas em equilíbrio ou dinâmicos, contando com sua própria linguagem, baseada na programação orientada a objetos (Staudt, 2007), para o desenvolvimento de modelos. Este programa foi escolhido pela sua acessibilidade e praticidade de suas ferramentas para implementação de modelos, realização de simulações e estimação de parâmetros.

A estimação de parâmetros foi realizada utilizando o critério dos Mínimos Quadrados, o método padrão no EMSO (Soares, 2006). Para realizar a estimação de parâmetros foi utilizada a concentração de Carbono Orgânico inicial, a concentração diária de Carbono Orgânico calculada por meio da Equação No. 20 e a concentração acumulada de CH₄ produzida. Devido à falta de informações quanto à concentração inicial de microrganismos (X₀), foi assumido que inicialmente havia no experimento uma concentração de 0,018 kg.m⁻³ de biomassa ativa em todos os ensaios, concentração medida na entrada de um biodigestor em escala de laboratório por Markowski et al. (2014). Este método não é o mais adequado, porém foi necessário para fins de

realizar este trabalho, com o objetivo de realizar a comparação entre os modelos cinéticos de Monod e Contois.

4. Resultados e Discussão

Os modelos de digestão anaeróbia foram implementados e foi realizada a estimação de parâmetros como discutido no capítulo anterior. A análise estrutural obtida no EMSO para cada modelo está presente na Tabela 4.

Tabela 4: Análise Estrutural dos Modelos Implementados

Modelos	Modelos de Monod e Contois
Variáveis	4
Parâmetros	4
Número de Equações	4
Graus de Liberdade	0
Condições Iniciais	3
Graus de Liberdade Dinâmicos	3
Índice Estrutural	1

4.1. Balanços de Massa

As concentrações de substrato (S) (calculadas a partir dos dados experimentais, por meio da Equação 20) e as concentrações de CH₄ (P) (calculadas a partir dos volumes e composições do biogás produzido, por meio da Equação 19), que foram empregadas na estimação de parâmetros, para todos os quatro ensaios, são apresentadas nas Figuras 4-7. É importante ressaltar que os valores de S utilizados na estimação de parâmetros foram obtidos indiretamente a partir das medições experimentais dos valores de P.

Figura 4: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 1 (Tabela 1).

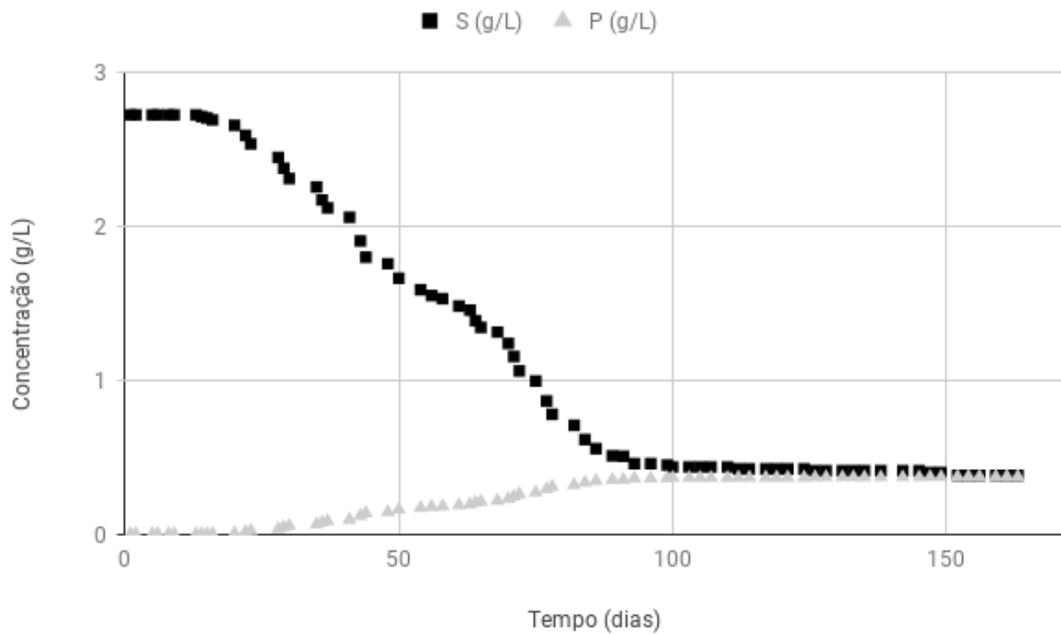


Figura 5: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 2 (Tabela 1).

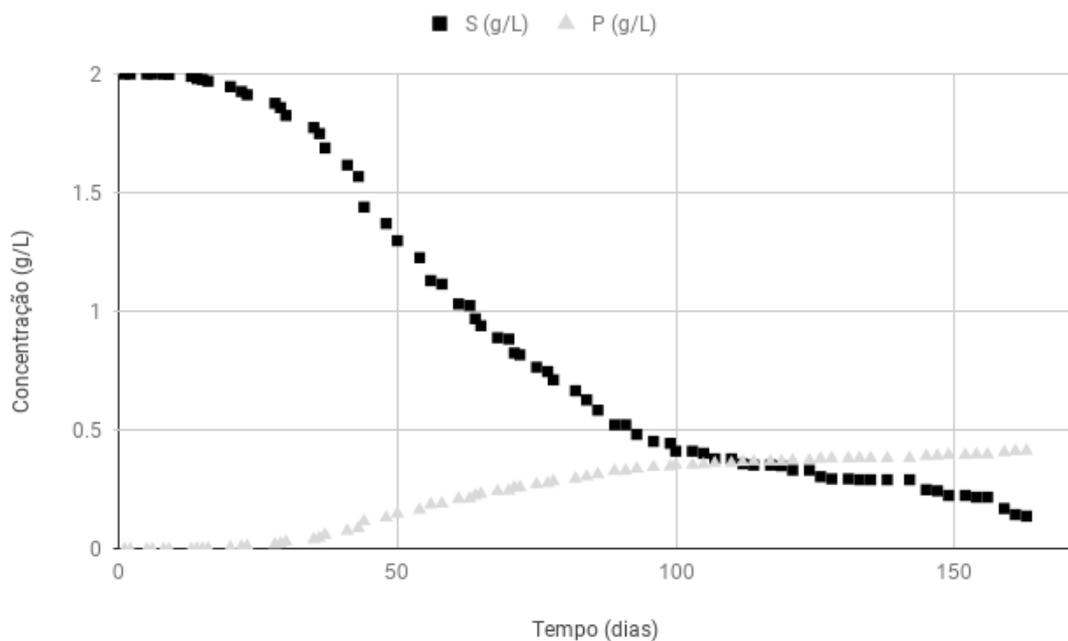


Figura 6: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 3 (Tabela 1).

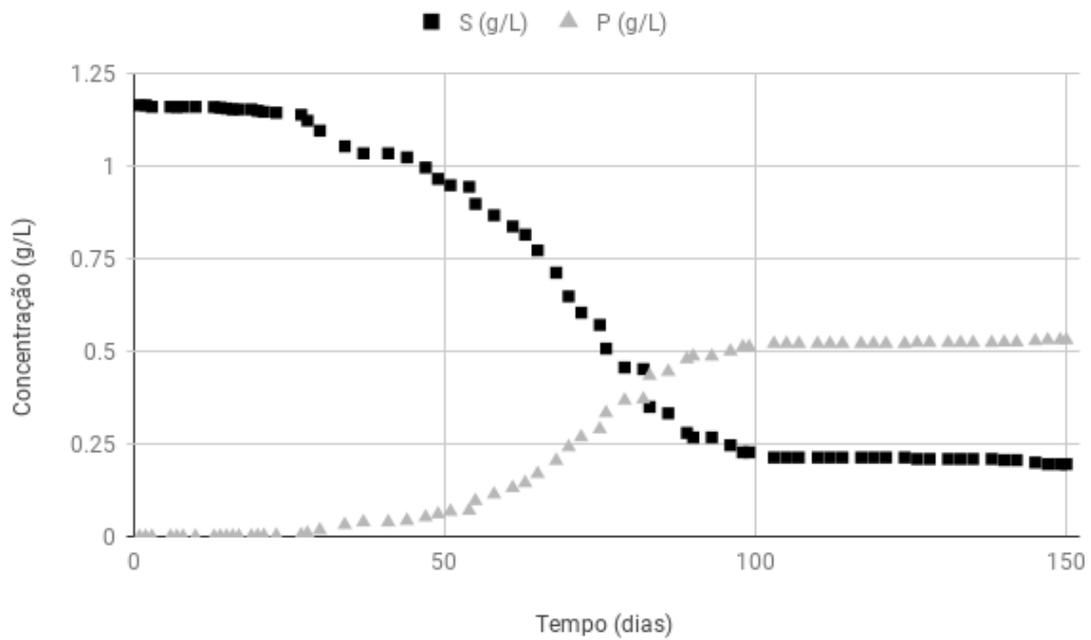
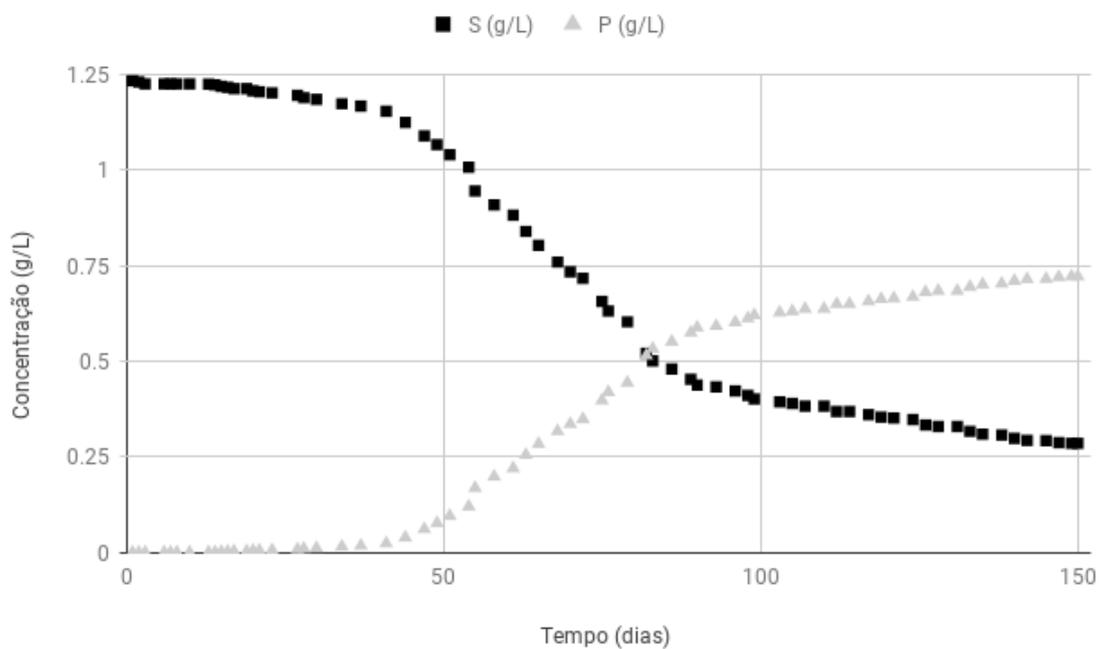


Figura 7: Concentrações de Substrato (S) e Metano (P) calculados a partir dos resultados experimentais para o Ensaio 4 (tabela 1).



4.2. Estimação de Parâmetros

Os resultados da estimação de parâmetros cinéticos baseada nos dados provenientes dos experimentos de Agustini et al. (2018) e Agustini, Costa & Gutterres (2018) são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Os coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 7, e as raízes do erro quadrático médio são apresentados na Tabela 8.

Tabela 5: Resultados da Estimação de Parâmetros para o modelo de Monod

Ensaio No.	K_S (gL ⁻¹)	μ_{max} (h ⁻¹)	Y (kg _{biomassa} .kg _{substrato} ⁻¹)	Y _{p1} (Adimensional)
1.	3,9985	0,004996	0,1859	0,76582
2.	2,27347	0,003739	0,2112	0,9316
3.	3,98213	0,006610	0,2576	1,97374
4.	2,60143	0,004995	0,30000	1,71432

Tabela 6: Resultados da Estimação de Parâmetros para o modelo de Contois

Ensaio No.	K_c (Adimensional)	μ_{max} (h ⁻¹)	Y (kg _{biomassa} .kg _{substrato} ⁻¹)	Y _{p1} (Adimensional)
1.	17,463	0,003142	0,1614	0,99603
2.	12,824	0,002805	0,2000	1,10204
3.	2,1437	0,001589	0,2999	1,66175
4.	2,15076	0,001422	0,2999	2,25477

Tabela 7: Valores do coeficiente de determinação (R²) para todos os ensaios

Ensaio No.		Cinética de Monod		Cinética de Contois	
		S	P	S	P
1	R ²	0,9763	0,9840	0,976849	0,977071
2	R ²	0,96889	0,9732	0,988407	0,988503
3	R ²	0,96522	0,9610	0,966644	0,965232
4	R ²	0,95599	0,9652	0,942372	0,952832

Tabela 8: Valores de raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) para todos os ensaios

Ensaio No.		Cinética de Monod		Cinética de Contois	
		S	P	S	P
1	RMSE	0,2498	0,0197	0,1388	0,0233
2	RMSE	0,1750	0,0277	0,0758	0,0172
3	RMSE	0,0845	0,0477	0,0891	0,0442
4	RMSE	0,1156	0,0543	0,1128	0,0628

Em ambos os modelos, os valores de μ_{\max} e Y se mostraram na mesma ordem que os aos valores encontrados por Yilmaz (2003) (que encontrou valores entre $0,0041 \text{ h}^{-1}$ e $0,0291 \text{ h}^{-1}$) e Hu, Thayananity, & Forster (2002) (que encontrou valores entre $0,03268 \text{ h}^{-1}$ e $0,03873 \text{ h}^{-1}$) para outros tipos de efluentes. Neste trabalho os valores de μ_{\max} obtidos foram menores que a literatura, devido ao fato de efluentes de curtume serem mais agressivos e menos propícios ao crescimento microbiano. Isso corrobora a conclusão de Hu, Thayananity, & Forster (2002) de que Y não varia de maneira brusca entre tipos diferentes de efluentes.

Em ambos os modelos, há uma grande divergência nos valores de K_c e Y_{p1} entre os ensaios. 1 e 2 e os ensaios 3 e 4, devido às condições dos ensaios 3 e 4 terem produzido maior quantidade de biogás. O ensaio. 4, em particular, que foi realizado em escala semi-piloto e apresentou maior eficiência energética, apresenta constante cinética de produção de biogás duas vezes maior em relação às constantes cinéticas dos ensaios 1 e 2.

4.3. Comparação entre curvas simuladas e experimentais

A comparação gráfica entre os dados experimentais de produção de biogás e consumo de carbono orgânico dos experimentos de Agustini (2018) e as curvas simuladas para o modelo de Monod e Contois são apresentadas nas Figuras 8 a15.

Figura 8: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 1 utilizando o Modelo de Monod.

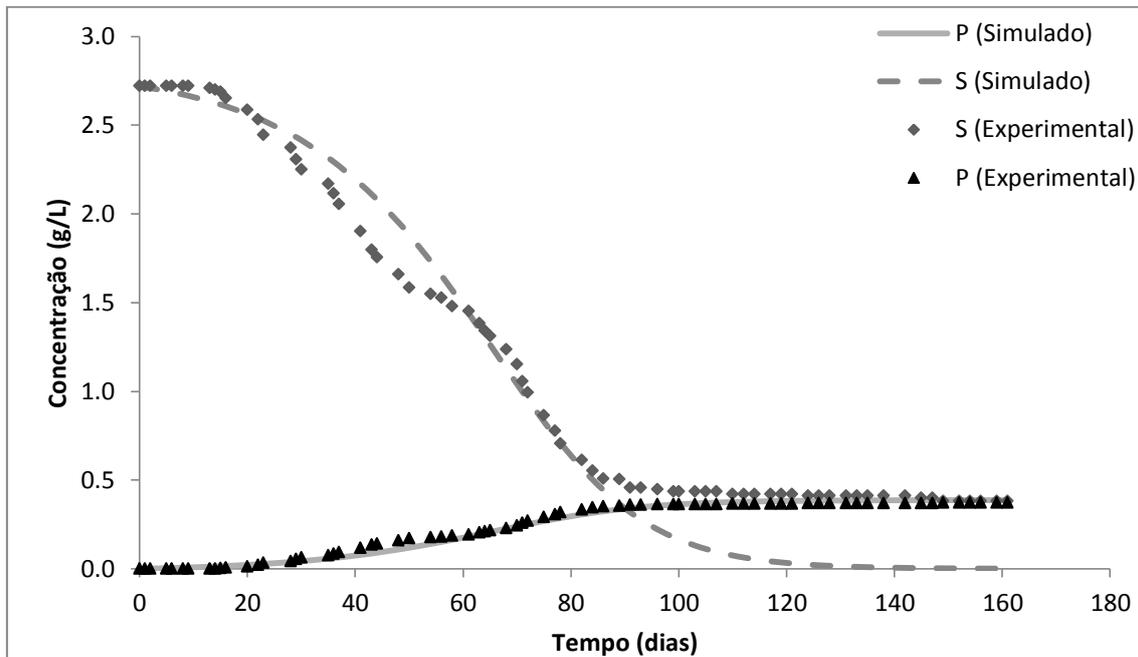


Figura 9: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 1 utilizando o Modelo de Contois

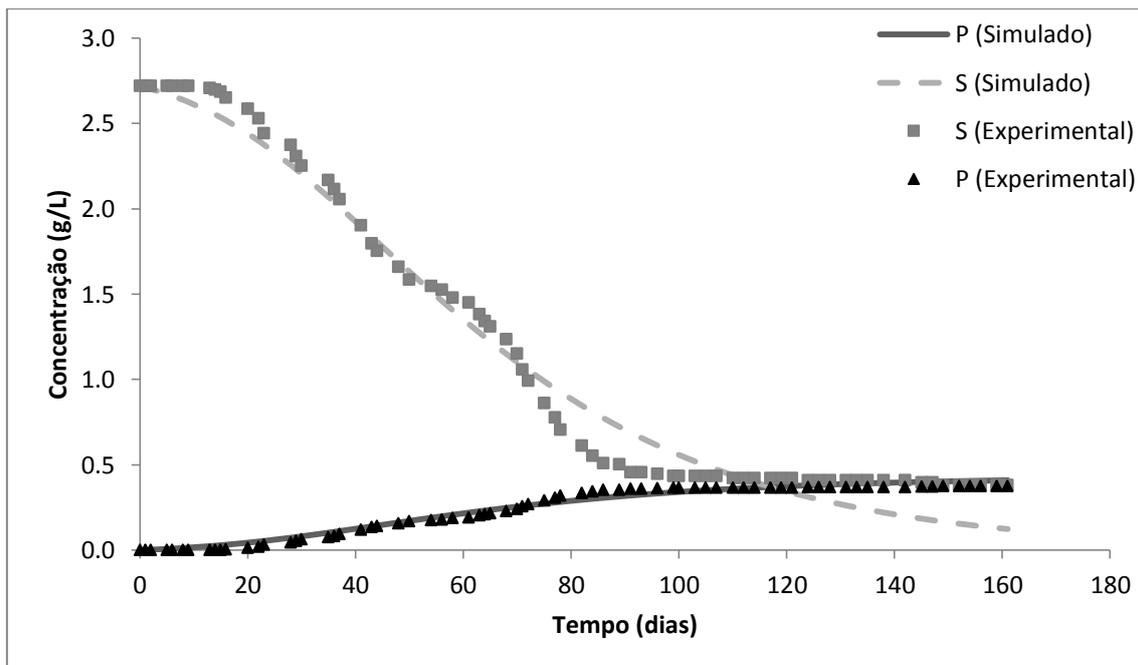


Figura 10: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 2 utilizando o Modelo de Monod

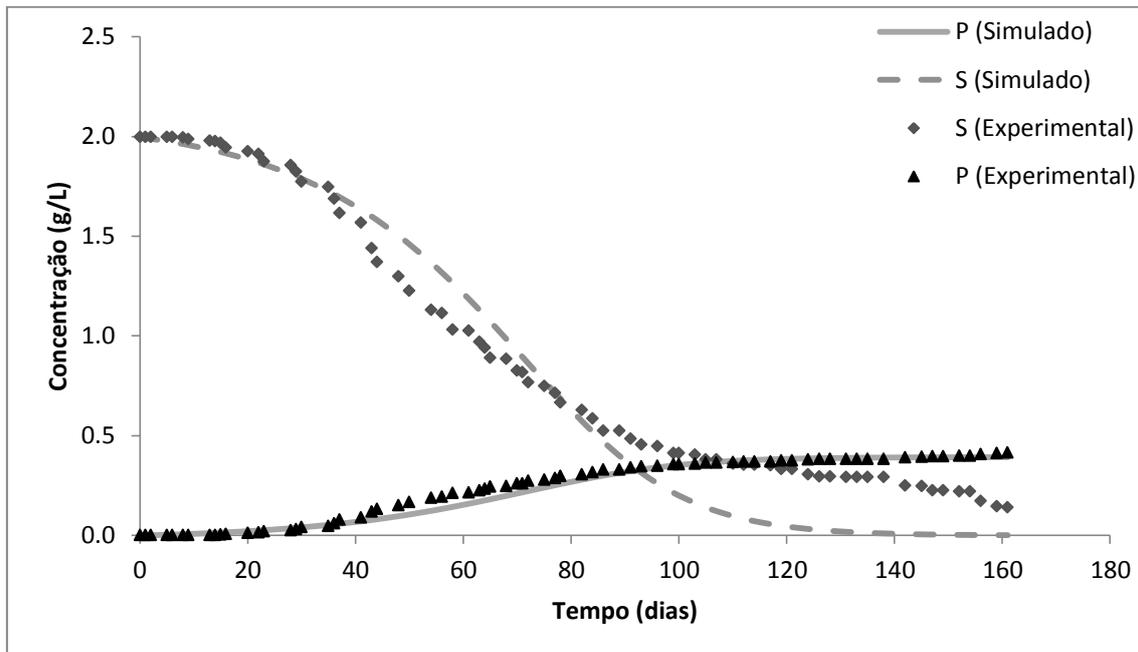


Figura 11: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 2 utilizando o Modelo de Contois

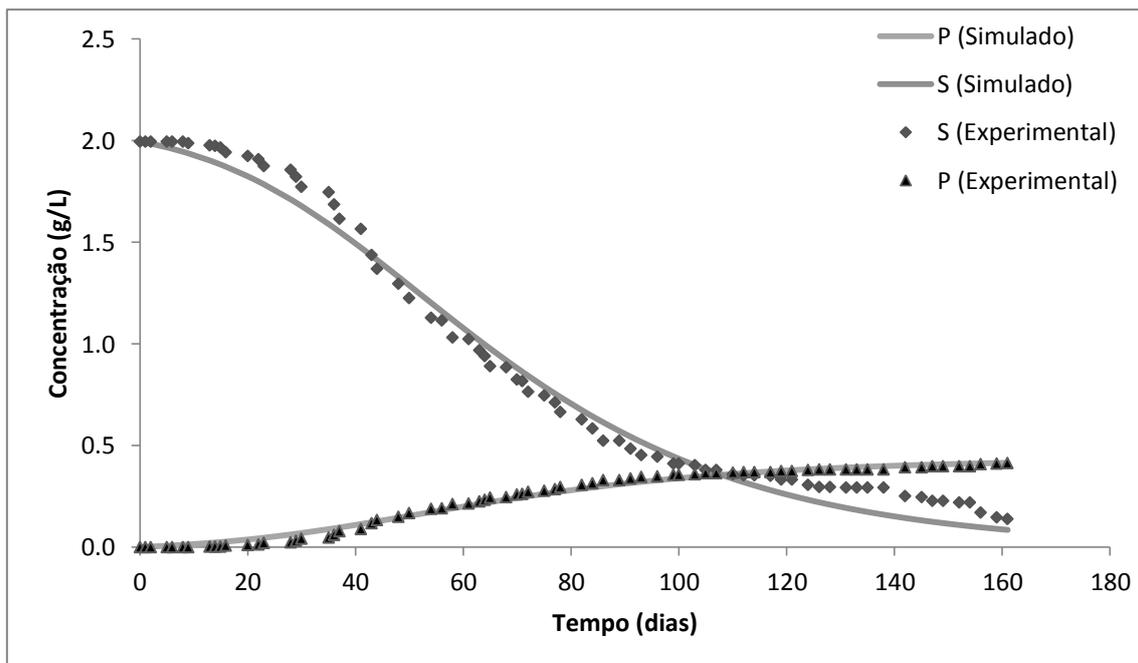


Figura 12: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 3 utilizando o Modelo de Monod

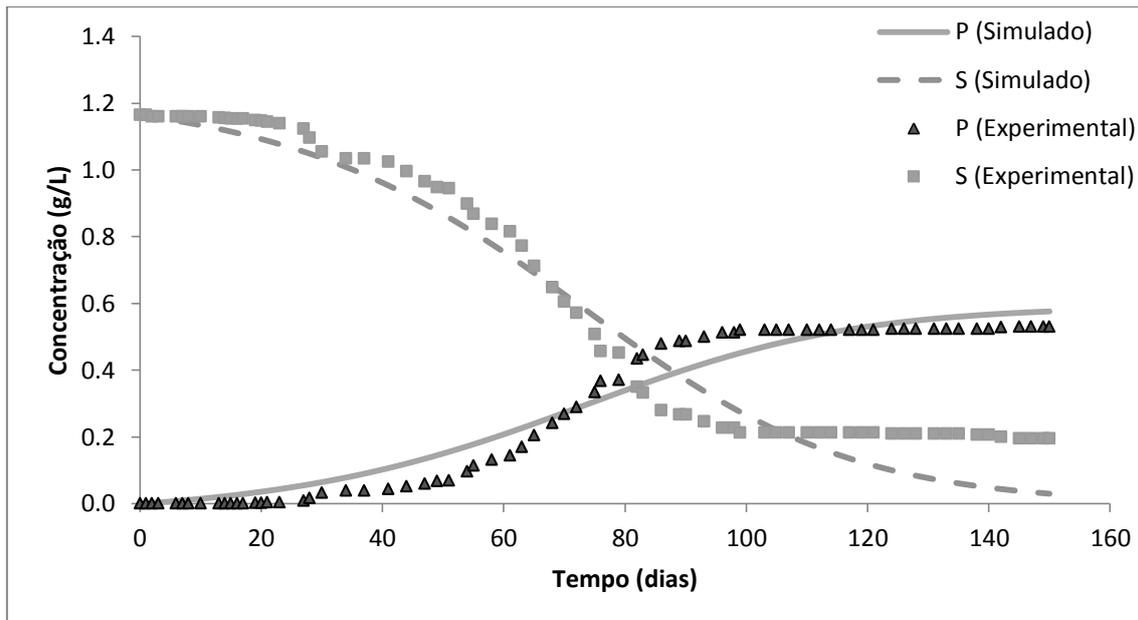


Figura 13: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio3 utilizando o Modelo de Contois

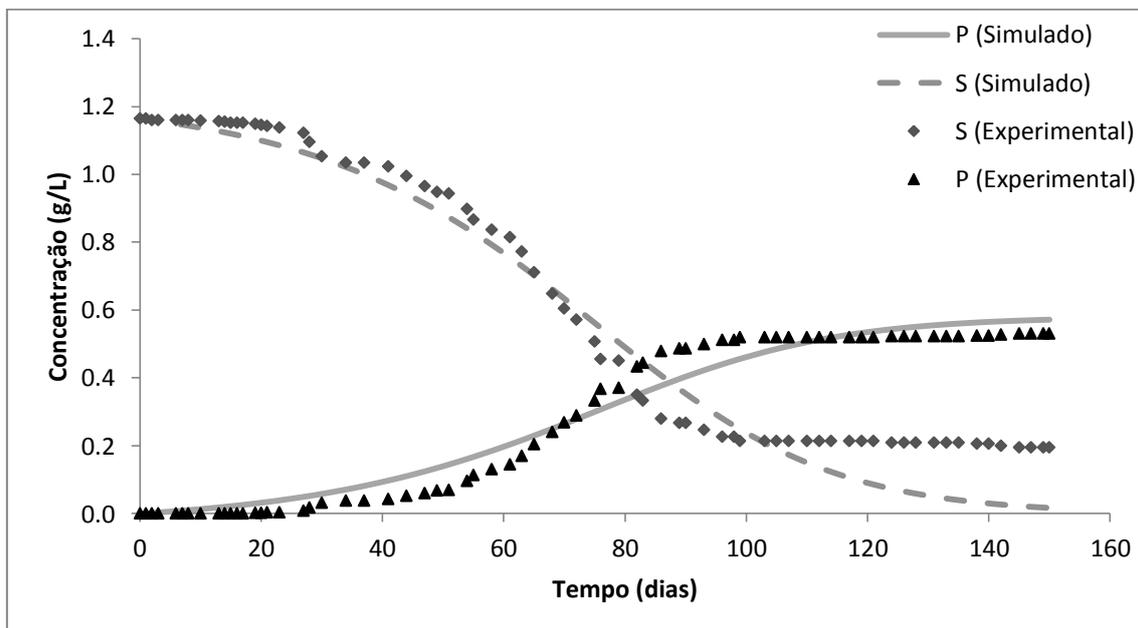


Figura 14: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 4 utilizando o Modelo de Monod

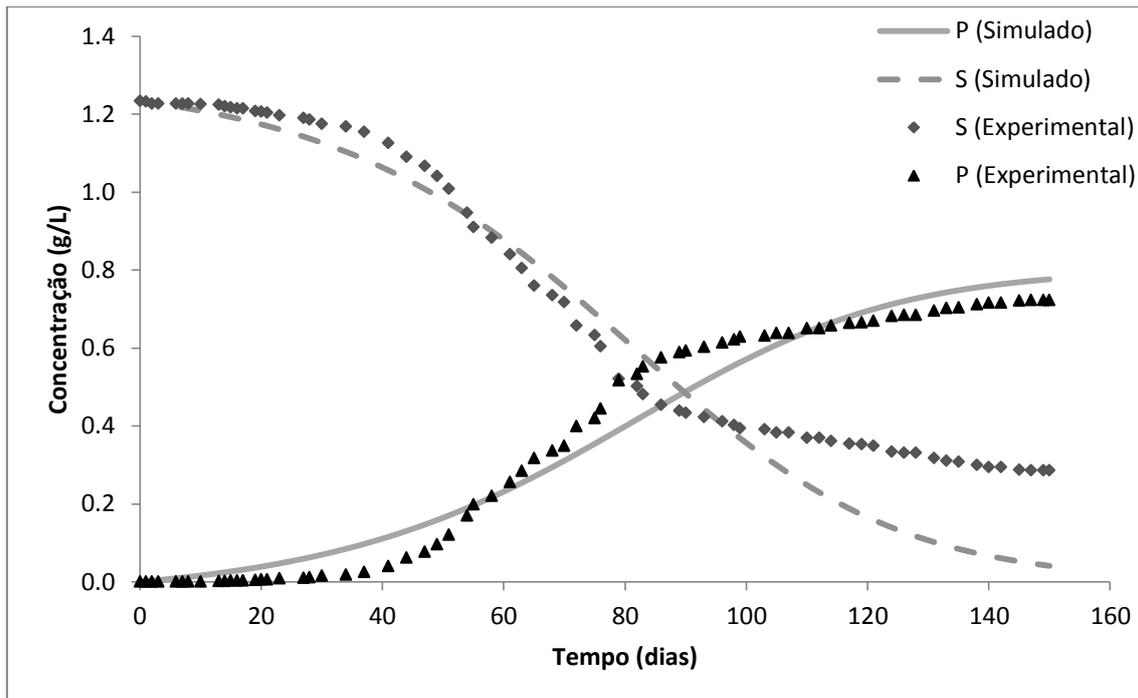
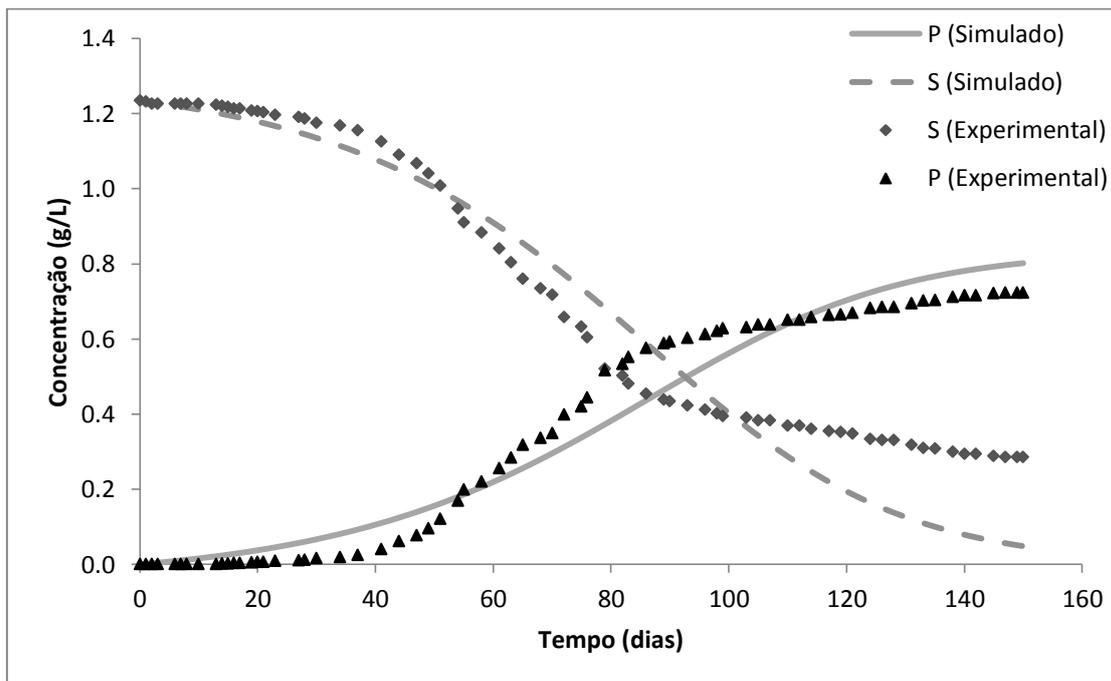


Figura 15: Comparação entre curvas experimentais e curvas simuladas para Ensaio 4 utilizando o Modelo de Contois



Era esperado que o modelo de Contois obtivesse previsões melhores que Monod em todos os casos, pois, ao levar em consideração a concentração

da população de microrganismos, ele é mais acurado para substratos ricos em lipídeos e outras substâncias orgânicas complexas, como lodos de curtume, enquanto o modelo de Monod é mais apropriado para soluções solúveis e homogêneas de substâncias orgânicas mais simples. Em termos de R^2 , pode-se notar que o modelo de Contois teve resultados melhores que os de Monod para os ensaios 2 e 3, enquanto o modelo de Monod obteve resultados melhores para os ensaios 1 e 4. Em termos de RMSE, pode-se notar que o modelo de Contois obteve resultados melhores para o consumo de substrato para os ensaios 1, 2 e 4, enquanto o modelo de Monod obteve melhores resultados para a curva de produção de biogás para os ensaios 1 e 4.

Para o ensaio 4, os resultados de R^2 e RMSE da curva de produção de biogás podem ser devido o escalonamento do biorreator. Com o aumento do tamanho do biorreator, e o aumento da quantidade de meio de cultura adicionado junto ao lodo e aos co-substratos, o meio onde os microrganismos se alimentam e se multiplicam se tornou menos aglomerado, e, portanto, o efeito da população de microrganismos levada em conta pelo modelo de Contois tem menor importância. O procedimento de digestão anaeróbia é muito mais eficiente na escala piloto, produzindo biogás a uma taxa duas vezes maior que o ensaio 1 (realizado com os mesmos efluentes em escala de laboratório), devido ao ambiente mais propício para a divisão celular.

O consumo de substrato previsto pelo Modelo de Monod obteve um bom encaixe no período inicial do experimento, mas divergiu da realidade ao final (prevendo um consumo de substrato maior que o calculado a partir de resultados experimentais), em todos os ensaios. O mesmo ocorreu para o Modelo de Contois, de forma menos acentuada, exceto para o ensaio 2, caso em que o modelo de Contois foi mais apropriado.

5. Conclusão e Trabalhos Futuros

A biodigestão anaeróbia de efluentes de curtume tem potencial para auxiliar a suprir demandas energéticas futuras, e, por ser neutra em carbono, não contribui para o processo de aquecimento global. Este trabalho objetivou estudar a aplicação dos modelos cinética de Monod e Contois para a modelagem deste sistema, utilizando um modelo de 1-reação em que uma quantidade de substrato é convertida diretamente em CH_4 para se avaliar a capacidade destes modelos em prever o comportamento cinético da biodigestão e estimar os parâmetros de estudos de biodigestão anaeróbia em batelada.

O *software* utilizado para a realização de simulações, EMSO, se mostrou adequado para a realização deste trabalho devido a suas ferramentas de simulação acopladas a uma linguagem fácil e acessível e interface intuitiva. Os modelos implementados são relativamente simples e necessitaram de baixo poder computacional.

Os resultados são inconclusivos, pois diferentemente do que se esperava, não apontaram o modelo de Contois como o melhor para o caso sob estudo. Mas estes resultados indicam que há a necessidade de se desenvolver modelos mais apropriados para a biodigestão de resíduos de curtume, a fim de se utilizar no design de biodigestores em maiores escalas. A falta de uma medição experimental da concentração de microrganismos no lodo ao início e ao longo do experimento provavelmente levou a erros.

Para trabalhos futuros, podem ser realizados estudos utilizando modelos mais complexos, que englobem ambas as fases de hidrólise e metanogênese. Também deve-se estudar outras equações para a cinética de crescimento microbiano para a biodigestão de resíduos de curtume, tal como o modelo de Chen e Hashimoto.

Também se sugere a realização de mais experimentos de biodigestão anaeróbia em processos contínuos, em escala de laboratório ou semi-piloto, para fins de validar o uso de modelos neste ambiente, e encontrar os

parâmetros geométricos ótimos para o design de biodigestores de efluentes de curtume.

Referências Bibliográficas

- Agustini, C., Costa, M., & Gutterres, M. (2018). Biogas production from tannery solid wastes - Scale up and cost saving analysis. *Journal of Cleaner Production* 158, 158-164.
- Agustini, C., Meyer, M., Costa, M., & Gutterres, M. (2018). Biogas from anaerobic co-digestion of chrome and vegetable tannery solid waste mixture: Influence of the tanning agent and thermal pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection* 118, 24-31.
- Cernat, A. P. (2015). Aspects of the Animal Fat Use at the Diesel Engine Fuelling. *50th International Universities Power Engineering Conference – UPEC 2015, United Kingdom*, pp. 1–6, 1-6.
- Chen, Y. R., & Hashimoto, A. G. (1978). Kinetic Analysis of Anaerobic Digestion of Pig Manure and its Design Implications. *Agricultural Wastes*, Vol. 8, 65-81.
- Contois, D. (1959). Kinetics of Bacterial Growth: Relationship between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *Journal of General Microbiology*, Vol. 21, 40-50.
- Gerber, M., & Span, R. (2008). An Analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas.
- Hu, W., Thayanity, K., & Forster, C. (2002). A kinetic study of the anaerobic digestion of ice-cream wastewater. *Process Engineering*, 965-971.
- Li, Y., Park, S., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 821-826.
- Markowski, M., Bialobrzewski, I., Zielinsky, M., Debowski, M., & Krzemieniewski, M. (2014). Optimizing low-temperature biogas production from biomass by anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 69, 219-225.
- Moletta, R., Verrier, D., & Albagnac, G. (1986). Dynamic Modelling of Anaerobic Digestion. *Water Research*, Vol 20, 427-434.
- Monod, J. (1949). The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Reviews of Microbiology*, Vol 3, 371 - 394.
- Moser, H. (1958). The Dynamics of Bacterial Populations Maintained in the Chemostat. Wash. *Carnegie Institution of Washington Publication*, 614.
- Owhondah, R., M, W., M, L., N. B., Ingham, D., Poggio, D., et al. (2016). Assessment and parameter identification of simplified models to describe the kinetics of semi-continuous biomethane production from anaerobic digestion of green and food waste. *Bioprocess Biosyst Eng*, 977–992.
- Schmidell, W., Lima, U., Aquarone, E., & Borzani, W. (2001). *Biotecnologia Industrial Vol. 2*. São Paulo, SP: Editora Edgard Blucher Ltda.

- Schwaab, M. (2005). Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros. *Dissertação de M.Sc., DEQUI/UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil.*
- Soares, R. d. (September 2006). EMSO Manual. [S.l.].
- Soares, R. P., & Sechhi, A. R. (2003.). Emso: A new environment for modelling simulation, and optimization. *ESCAPE 13th. [S.l.]: Elsevier Science Publishers, V1, 947-952.*
- Staudt, P. B. (2007). Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação. *Dissertação de M.Sc., DEQUI/UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil.*
- Yilmaz, A. H. (2003). Modelling of Anaerobic Decomposition of Solid Wastes. *Energy Sources.*