

**BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DA
VINHAÇA: ABORDAGEM DO MODELO
ADM1 EM USINAS SUCROALCOOLEIRAS
DO CENTRO-OESTE**

RAFLEM CHRISTIAN MATOS DOS SANTOS

Orientador: Dr. Mario Benjamim Baptista de Siqueira

DISSERTAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DA VINHAÇA: ABORDAGEM DO
MODELO ADM1 EM USINAS SUCROALCOOLEIRAS DO
CENTRO-OESTE

RAFLEM CHRISTIAN MATOS DOS SANTOS

ORIENTADOR(A): Dr. MARIO BENJAMIM BAPTISTA DE SIQUEIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS
BRASÍLIA/DF: JULHO- 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DA VINHAÇA: ABORDAGEM DO
MODELO ADM1 EM USINAS SUCROALCOOLEIRAS DO
CENTRO-OESTE**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS
MECÂNICAS.**

APROVADA POR:

Prof. Mario Benjamim Baptista da Siqueira, Dr. (FT-UnB)
(Orientador)

Prof. Armando de Azevedo Caldeira Pires, Dr. (FT-UnB)
(Examinador Interno)

Prof^(a). Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, Dr^(a). (FGA-UnB)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 30/07/2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

DOS SANTOS, RAFLEM CHRISTIAN MATOS

Biodigestão anaeróbica da vinhaça: abordagem do modelo ADM1 em usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste [Distrito Federal] 2020.

xx, 95p.210x297mm (PPGCM/FT/Unb, Mestre, Ciências Mecânicas, 2020).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. BIODIGESTÃO

2. VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

3. BIOGÁS

4. MODELO ADM1

I.ENM/FT/Unb

II.Brasília

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DOS SANTOS, R.C.M., Biodigestão anaeróbica da vinhaça: abordagem do modelo ADM1 em usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 95p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Raflem Christian Matos dos Santos

TÍTULO: Biodigestão anaeróbica da vinhaça: abordagem do modelo ADM1 em usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste.

GRAU: Mestre ANO: 2020

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Raflem Christian Matos dos Santos

raflem.christian@gmail.com

“You never completely have your rights, one person, until you have all your rights.”

Marsha P. Jhonson

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, pelo amor, paciência e principalmente por me permitirem ter condições de concluir este trabalho. Marli, Raimundo, Ruan, Nicole e Murilo, muito obrigado pelo apoio.

Agradeço também o apoio e carinho do meu namorado Gustavo, já são muitos anos que estamos juntos nesse mundo acadêmico e ter alguém que te entende é super especial. Obrigado por todos os conselhos e todo amor que me dá diariamente, são eles que me mantêm levantado para continuar conquistando as coisas.

Agradeço também a minha maior parceria da UnB, Paula Gurgel, estamos juntos desde o segundo semestre da nossa graduação, e mais uma vez estamos formando juntos, te agradeço por todo o carinho e toda amizade que construímos nos últimos 6 anos, você já é minha família.

Agradeço a todos os professores que de alguma forma contribuíram para a minha formação, especialmente a professora Roseany Lopes, que foi minha primeira orientadora e que me fez entrar e me apaixonar pelo mundo acadêmico, obrigado pela motivação e apreço que sempre tem por mim.

Ao professor Mário Benjamin, agradeço pelos 2 anos de orientação recebida, paciência e muito aprendizado, finalizo esse mestrado honrado de ter sido orientado por você, e levarei uma ótima experiência e bagagem profissional para a minha carreira.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) por fomentar essa pesquisa e torná-la possível.

RESUMO

A produção de etanol no Brasil aumenta a cada ano e, por consequência a de vinhaça segue o mesmo comportamento, uma vez que a cada litro de etanol produzido, 12 litros de vinhaça também são produzidos em conjunto. Estima-se que no Brasil, em 2019, foram produzidos 34 milhões de m³ de etanol, gerando assim, 408 milhões de m³ de vinhaça de cana-de-açúcar. Esta produção de vinhaça, em sua maioria, é aplicada nos solos das próprias plantações de cana-de-açúcar como um fertilizante, porém este tipo de descarte causa danos tanto ao solo quanto a atmosfera, produzindo gases do efeito estufa (CH₄ e N₂O) capazes de aumentar em 21 vezes o potencial poluidor da usina. Uma das opções à fertirrigação vem ganhando forças devido ao caráter renovável, que é a biodigestão anaeróbica. Neste processo, os compostos orgânicos são transformados em metano e dióxido de carbono (biogás) a partir de bactérias degradadoras. Este processo exige cargas altas de matéria orgânica para que seja possível a produção do biogás, e visto que a vinhaça possui essa característica, o processo se torna aplicável. Porém, as indústrias sucroalcooleiras reportam dificuldades para alinharem sua produção à tecnologia pela escassez de informações sobre produções de biogás encontradas na literatura. Assim, a aplicação de modelos matemáticos permutaria a troca entre informação e impulsionamento para grandes usinas instalarem complexos produtores de biogás anexados à produção de etanol, aumentando a capacidade produtiva de energia renovável e evitando as emissões causadas pela prática de fertirrigação. Desta forma, buscou-se mostrar a aplicabilidade de modelagem matemática para estimar o potencial de produção de biogás de usinas da região Centro-Oeste. O modelo escolhido foi o ADM1, criado pelo grupo de estudos da IWA. Esta escolha foi feita pelo fato do modelo apresentar equacionamento completo de todas as fases da biodigestão anaeróbica, além de ser consolidado e testado em outros trabalhos. O modelo foi implementado na plataforma de simulação Matlab e validado por dois outros trabalhos, um em estado estacionário e outro em estado dinâmico. Após a validação, o modelo foi utilizado para simular a biodigestão da vinhaça e apresentou resultados satisfatórios. O modelo estimou uma produção volumétrica de 0,452 Nm³ CH₄ m⁻³ d⁻¹ e fração 0,75 de CH₄ no biogás. A produção específica alcançada também apresentou semelhança a outros trabalhos, com valor de 0,372 Nm³ biogás kgDQO⁻¹, assim como a eficiência de remoção (72,06%). Com estes resultados, foi possível estimar a produção de biogás do Centro-Oeste (1.321,5 milhões de m³ de biogás) e estimar uma redução de até 123% dos gases de efeito estufa liberados pela fertirrigação quando essa aplicação é substituída por geração de energia elétrica com o biogás produzido.

Palavras-chaves: Biodigestão, vinhaça de cana-de-açúcar, biogás, modelo ADM1.

ABSTRACT

The production of ethanol in Brazil increases every year and, consequently, the production of vinasse follows the same behavior, since each liter of ethanol produces 12 liters of vinasse. It is estimated that in Brazil, in 2019, 34 million m³ of ethanol were produced, thus this generated 408 million m³ of sugarcane vinasse. The vinasse production is mostly applied to the soil in sugar cane plants as a fertilizer, but this type of disposal causes damage to both the soil and the atmosphere, producing greenhouse gases with (CH₄ and N₂O) which can increase by 21 times the polluting potential of the plant. One of the fertigation options has been gaining strength due to the renewable character, which is anaerobic biodigestion. In this process, organic compounds are transformed into methane and carbon dioxide (biogas) from degrading bacteria. This process requires high loads of organic matter to make biogas production possible, and since vinasse has this resource, it becomes applicable for this purpose. However, sugar and alcohol industries report difficulties in aligning themselves with biogas production because there is little information on biogas production which can be found in the literature. Thus, the application of mathematical models would allow the exchange between information and impetus for large plants to install complex biogas producers attached to the production of ethanol, increasing the productive capacity of renewable energy and avoiding emissions caused by the practice of fertigation. In this way, the mathematical modeling application was done to estimate the biogas potential production for plants in the Midwest region. The model chosen was the ADM1, created by the IWA study group. This model was chosen because it shows all anaerobic biodigestion process, in addition to being consolidated and tested in other studies. The model was implemented on the Matlab simulation platform and validated by two other studies, one in the steady state and the other in the dynamic state. After validation, the model was used to simulate biodigestion of vinasse and it presented satisfactory results. The model estimated a volumetric production of 0.452 Nm³ CH₄ m⁻³ d⁻¹ and the fraction of 0.75 CH₄ in biogas. The specific production achieved also showed similarity with other works, with a value of 0.372 Nm³ biogas kgCOD⁻¹ as well as the removal efficiency (72.06%). With these results, it was possible to estimate the biogas production in the Midwest (1,321.5 million m³ of biogas) and calculate a reduction of up to 123% in greenhouse gases released by fertigation when this application is replaced by energy production with the biogas produced.

Keywords: Biodigestion, sugarcane vinasse, biogas, ADM1model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Panorama do aumento da contribuição de setores renováveis no mundo para as demandas de energia.....	6
Figura 2. Fontes de biomassa e seus derivados	7
Figura 3. Comparativo dos anos 2010 e 2017 na oferta interna de energia elétrica no Brasil.....	9
Figura 4. Fluxograma de produção de destilarias no Brasil	13
Figura 5. Instalação industrial de biodigestão anaeróbica da vinhaça.....	18
Figura 6. Etapas das sequências metabólicas da biodigestão anaeróbica.....	23
Figura 7. Diagrama do modelo de Mosey	27
Figura 8. Modelagem da biodigestão anaeróbica pelo modelo AMD1, incluindo processos bioquímicos (1) acidogênese de açúcares; (2) acidogênese de aminoácidos; (3) acetogênese de ácidos graxos de cadeias longas; (4) acetogênese de propionato; (5) acetogênese de butirato e valerato; (6) metanogênese acetoclástica; e (7) metanogênese hidrogênotrófica.....	29
Figura 9. Disposição espacial das usinas sucroalcooleiras utilizadas no trabalho	36
Figura 10. Esquema do reator modelado no ADM1	38
Figura 11. Comparação entre a simulação de AGCL na BDA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho	51
Figura 12. Comparação entre a simulação de produção de CH ₄ na DA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho	51
Figura 13. Comparação entre a simulação de produção de biogás na DA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho	52

Figura 14. Simulação da UB a partir da vinhaça com produção volumétrica de a) CH ₄ , b) CO ₂ e c) biogás	54
Figura 15. Fração de CH ₄ e CO ₂ na produção de biogás simulado	56
Figura 16. Variação simulada do pH no reator durante a biodigestão anaeróbica da vinhaça.....	56
Figura 17. Mapa de densidade de produção de biogás de usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste.....	61
Figura 18. Emissões evitadas de CO _{2-eq} a partir do biogás produzido da BDA de vinhaça	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de produção de biogás no Brasil a partir de diferentes tecnologias.	2
Tabela 2. Principais tecnologias de conversão da biomassa em energia.....	10
Tabela 3. Composição do biogás	11
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da vinhaça provenientes de três tipos de mostos diferentes	15
Tabela 5. Dados experimentais obtidos a partir da biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar	18
Tabela 6. Principais reações que ocorrem na fase metanogênica de uma biodigestão anaeróbica.....	24
Tabela 7. Unidades do ADM1	30
Tabela 8. Notações e variáveis do modelo ADM1	31
Tabela 9. Coeficientes bioquímicos ($v_{i,j}$) e equações cinéticas (ρ_j) para as componentes solúveis do ADM1	32
Tabela 10. Coeficientes bioquímicos ($v_{i,j}$) e equações cinéticas (ρ_j) para as componentes particulados do ADM1	33
Tabela 11. Fracionamento da vinhaça em termos de DQO para utilização como dados de entrada do modelo ADM1	37
Tabela 12. Componentes e unidades do ADM1	39
Tabela 13. Expressões cinéticas das conversões biológicas no ADM1	40
Tabela 14. Expressões de processos com inibição no ADM1	41
Tabela 15. Características do modelo ADM1 em estado estacionário de Rosén e Jeppsson (2006) utilizadas para validação	45

Tabela 16. Características do modelo ADM1 em estado dinâmico de Thamsiriroj e Murphy (2011) utilizadas para validação	45
Tabela 17. Valores utilizados para os parâmetros estequiométricos do ADM1.....	46
Tabela 18. Valores utilizados para os parâmetros bioquímicos do ADM1	47
Tabela 19. Valores utilizados para os parâmetros físico-químicos e físicos do ADM1	47
Tabela 20. Descrições dos cenários utilizados para calcular as emissões evitadas de GEE	49
Tabela 21. Características da UB inseridas no modelo ADM1	53
Tabela 22. Caracterização e eficiência de remoção de DQO do efluente após simulação no ADM1	57
Tabela 23. Características da produção de biogás simulada pelo ADM1 da UB	58
Tabela 24. Potencial de produção de biogás da região Centro-Oeste.....	60

LISTA DE SIGLAS

ADM1 – *Anaerobic Digestion Model No.1*

AGCL – Ácidos graxos de cadeias longas

BDA – Biodigestão anaeróbica

CIBiogás – Centro internacional de energias renováveis

COT – Carga orgânica total

COV – Carga orgânica volumétrica

CSTR – *Continuous-flow stirred tank reactor*

CTC – Centro de tecnologia canavieira

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

EDO – Equação diferencial ordinária

ICH - *International Center of Hydroinformatics*

IEA – *International Energy Agency*

IWA – *International Water Association*

PAISA – Penedo Agroindustrial Destilaria

PCS – Poder calorífico superior

PCI – Poder calorífico inferior

pH – Potencial hidrogeniônico

Probiogás – Projeto Brasil-Alemanha de fomento ao aproveitamento energético de biogás

TRH – Tempo de retenção hidráulica

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

UB – Usina base

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SIGLAS	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO	4
1.1.1. Objetivo geral.....	4
1.1.2. Objetivos específicos	4
1.1.3. Estrutura da dissertação.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS	5
2.1.1. Energia renovável no Brasil	8
2.1.2. Biogás.....	11
2.2. VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	12
2.2.1. Composição e características da vinhaça	15
2.2.2. Uso da vinhaça para produção de biogás	16
2.2.3. Emissões associadas ao uso da vinhaça	19
2.2.4. Utilização do ADM1 para modelagem da biodigestão anaeróbica da vinhaça	20
3. REVISÃO TEÓRICA	22
3.1. FUNDAMENTOS DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA.....	22
3.1.1. Fatores que afetam o processo de biodigestão anaeróbica	24
3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA	26
3.2.1. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)	28
3.2.2. Nomenclatura, parâmetros e variáveis	29
3.2.3. Processo matricial (matriz de Petersen)	30
4. METODOLOGIA	34
4.1. PANORAMA GERAL	34
4.2. DADOS DAS USINAS	35
4.2.1. Fracionamento da vinhaça.....	36
4.3. MODELAGEM (ADM1).....	37
4.3.1. Matlab	37
4.3.2. Modelo e implementação	38
4.3.3. Modificações propostas no modelo.....	43
4.3.4. Validação da implementação	45
4.3.5. Dados de entrada e estimativas iniciais.....	46
4.4. CÁLCULO DE EMISSÕES EVITADAS A PARTIR DO USO DE BIOGÁS	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1. RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DO MODELO ADM1 IMPLEMENTADO	49
5.2. SIMULAÇÃO COM A VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR	52
5.3. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DAS USINAS DO CENTRO-OESTE E EMISSÕES EVITADAS PELO SEU USO	59
6. CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO 1 – LISTA DE USINAS DO CENTRO-OESTE	76
ANEXO 2 – COMPARAÇÃO DO MODELO BASE EM ESTADO ESTACIONÁRIO ...	80

1. INTRODUÇÃO

O estudo da produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbica (BDA) vem ganhando forças devido a particularidade do biogás de concernir energia limpa e renovável, quando comparado às energias fósseis disponíveis atualmente, e também por ser considerado um biocombustível de geração neutra de carbono, pois toda a formação deste composto no biogás é resultante de matérias orgânicas. Desta forma, o biogás apresenta forças de mitigação contra os gases do efeito estufa (SILVA DOS SANTOS *et al.*, 2018; WITING *et al.*, 2018). Em sua composição química, o biogás é constituído por 55-80% de metano (CH₄) e 30-45% de dióxido de carbono (CO₂) em fração volumétrica, e essas frações dependem majoritariamente da natureza do substrato orgânico e pH do reator. Além destes compostos, o biogás também possui frações menores de outros componentes gasosos como nitrogênio (N₂), vapor de água (H₂O), oxigênio (O₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃) (ANGELIDAKI *et al.*, 2018; SILVA DOS SANTOS *et al.*, 2018; WITING *et al.*, 2018).

A produção de biogás no Brasil a partir da BDA já é um processo consolidado, porém pouco utilizado. Segundo Santos, Barros e Tiago Filho (2016), em 2016 haviam somente 23 plantas de indústrias no Brasil que utilizavam biogás para fins energéticos, com uma capacidade instalada de 84,8 MW, enquanto que países como a Alemanha já possuía, em 2017, 8000 plantas de geração de biogás com uma capacidade instalada de 4 GW. Entretanto, estudos indicam um grande potencial de produção de biogás advindo do Brasil a partir da BDA da vinhaça, insumo do processo de produção de etanol, podendo atingir uma capacidade instalada de 3,5 GW por ano de safra de cana-de-açúcar (AUER *et al.*, 2017; MORAES *et al.*, 2014; SANTOS; BARROS; TIAGO FILHO, 2016). Alguns dos tipos de tecnologias para geração de biogás e suas estimativas e potenciais de energia instalada são apresentados na Tabela 1, que exemplifica a fonte utilizada no processo de BDA e a capacidade produtiva esperada.

As tecnologias associadas à produção de biogás são aplicadas de diversas formas. Como exemplo, tem-se a BDA de lagos cobertos, uma estrutura de terra coberta por materiais como polietileno, polipropileno e polietileno reforçado, onde o biogás gerado é coletado por tubulações que o destinam a utilização final.

Tabela 1. Potencial de produção de biogás no Brasil a partir de diferentes tecnologias.

Tecnologia/Fonte	Capacidade (MW)	Fonte
Estimativa do potencial de esterco de gado	3006	[1]
Estimativa do potencial de águas residuais da população brasileira com 500.000 habitantes	1597	[2]
Potencial de geração de energia a partir da safra de cana-de-açúcar no Brasil em 2009/2010	3500	[3]
Potencial de geração de energia por combustão de biogás a partir da vinhaça	879	[4]
Estimativa de geração de biogás a partir de uma área plantada de 150.000 m ² de cana-de-açúcar	13	[5]

^[1] Silva dos Santos *et al.* (2018)

^[2] Santos e Barros e Tiago Filho (2016)

^[3] Moraes *et al.* (2014)

^[4] Salomon e Silva Lora (2009)

^[5] Bernal *et al.* (2017)

Há também a tecnologia que utiliza misturas completas de substratos orgânicos para a biodigestão (CSTR), ajudando o processo ao transferir energia e calor e manter os sólidos solúveis suspensos. Este processo ajuda a diminuir o tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo em que a matéria orgânica fica dentro do biodigestor. Segundo um estudo de caso feito por Beddoes *et al.* (2007), um reator com mistura completa diminuiu o TRH de 20 para 10 dias. Outra tecnologia bastante utilizada é a de biodigestão anaeróbica de leito fixo acoplado à produção de um biofilme de biomassa, que é capaz de reter os compostos orgânicos e diminuir ainda mais o TRH, tendo como vantagens melhores eficiência e um menor tempo de residência dos compostos orgânicos. Duas outras tecnologias também são utilizadas na produção de biogás, o digestor do tipo *plug-flow* e o digestor anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). O primeiro apresenta vantagens na captura de todos os gases gerados por meio de um topo expansível, e seu funcionamento se dá por digestores subterrâneos aquecidos por tubulações com água quente. O segundo tem seu funcionamento baseado na retenção de biomassa a partir de grânulos de lodo capazes de reter a água residual e, assim, converter os compostos orgânicos em biogás, tendo como vantagem a presença de um separador de gás, líquido e sólido no topo do reator (CANTRELL *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2016).

Tendo em vista os aspectos relacionados à produção de biogás, os insumos utilizados como matéria orgânica a ser decomposta nos biodigestores podem ser de várias formas, como lixo urbano, águas residuais de processos com compostos orgânicos, lodos, dejetos de animais

em fazendas agrícolas e vinhaça, objeto de estudo deste trabalho (SILVA DOS SANTOS *et al.*, 2018).

A vinhaça é o resíduo orgânico primário das etapas de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Sua cor é marrom-escura, possui cheiro característico e forte, seu pH varia de 3,5 a 5,5 e geralmente são produzidos de 10 a 14 L de vinhaça para cada litro de etanol. Sua aplicação para produção de biogás é interessante por conter altas taxas de concentração de cargas orgânicas e nutrientes, características essenciais para uma boa biodigestão (AHMED *et al.*, 2018; FUESS; GARCIA; ZAIAT, 2018; SILVA DOS SANTOS *et al.*, 2018). Para a conversão em biogás, a vinhaça é inserida no processo de BDA em reatores, e essa prática aumenta a eficiência de conversão de energia a partir da cana-de-açúcar nas usinas (BERNAL *et al.*, 2017; CRUZ-SALOMÓN *et al.*, 2017). Após a etapa de BDA, o biogás produzido pode ser utilizado para gerar eletricidade para a própria usina a partir de aplicação em turbinas a gás.

Uma das razões para realizar a BDA da vinhaça se baseia na tentativa de diminuir o potencial poluidor que sua disposição em solos para fertirrigação apresenta, uma vez que esse é o principal destino da vinhaça após a fermentação. Mediu-se que os gases gerados pela fertirrigação com a vinhaça (CH_4 e N_2O) possuem potencial 21 vezes (CH_4) e 310 vezes (N_2O) mais poluidor que o próprio gás CO_2 (CARMO *et al.*, 2013). Já o uso do biogás como combustível em motores a gás dispõe capacidade de diminuir em até 50% as emissões de toneladas de CO_2 equivalente ($\text{t CO}_2\text{-eq}$) na atmosfera (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Diante de todas as razões indicadas para estudar e aplicar a BDA da vinhaça, sua aplicação em indústrias sucroalcooleiras no Brasil continua sendo baixa em termos de produção de biogás. Os motivos desta baixa produção são baseados na complexidade de operações conjuntas em usinas e, principalmente, da escassez de informações sobre o potencial energético agregado da vinhaça como o biogás (ELAIUY *et al.*, 2018). Uma solução disponível é a aplicação de modelos matemáticos para estimativa de produção e auxílio de estratégias operacionais em unidades pilotos.

A aplicação de modelos nas dinâmicas de produção ainda é escassa, mesmo havendo melhor entendimento da representação real da BDA em modelagem nos últimos 30 anos, esse problema é explicado pela quantidade de modelos disponíveis e cada um apresenta aplicação

para cargas orgânicas específicas. Pensando nisso, o grupo de pesquisa da IWA (*International Water Association*) criou um modelo generalista e aplicável para todos os tipos de material orgânico, o *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1). Este modelo aumentou a acessibilidade e aplicação para simulações de produção de biogás no mundo inteiro (BATSTONE; KELLER, 2003), apresentando a capacidade de integração entre sistemas e plataformas de simulação para estudar os potenciais produtivos de biocombustível.

Portanto, diante da carência de estudos sobre simulações de BDA da vinhaça de cana-de-açúcar, buscou-se nesse trabalho verificar a possibilidade da aplicação do modelo ADM1 na plataforma *Matlab*, para simulação da produção de biogás a partir de dados de fracionamento da vinhaça de cana-de-açúcar. Além disso, foi investigada a acurácia do modelo a partir de validações para fins de aplicação em nível regional, como no Centro-Oeste, uma das principais regiões do Brasil em termos de quantidade de usinas em funcionamento e produção de etanol, para estimar o seu potencial, assim como as vantagens ambientais adquiridas com a utilização do biogás produzido.

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral modelar a produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar com o modelo *Anaerobic Digestion Model No. 1* e avaliar o potencial de produção de biogás e emissões evitadas fundamentadas na utilização do mesmo.

1.1.2. Objetivos específicos

- Coletar dados de produção de etanol das usinas em funcionamento da região Centro-Oeste para estimativa de produção de vinhaça;
- Realizar a implementação e validação do modelo ADM1 na plataforma de simulação *Matlab*;
- Simular a produção de biogás para a região Centro-Oeste a partir da utilização da vinhaça de cana-de-açúcar em ambiente *Matlab*;

- Avaliar o potencial de produção e vantagens nas questões ambientais do biogás simulado a partir do modelo ADM1.

1.1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação foi dividida em 6 capítulos principais, onde no primeiro foi realizada a introdução do trabalho e a descrição dos objetivos a serem alcançados.

No segundo capítulo foi feita a revisão bibliográfica, onde foram apresentados conceitos e fundamentos, além de trabalhos já realizados e publicados na literatura que englobam o tema do trabalho.

No terceiro capítulo, uma revisão teórica foi realizada com o intuito de apresentar conceitos importantes como os fundamentos da biodigestão anaeróbica e a teoria do modelo ADM1, para contextualizar os princípios teóricos por trás do trabalho.

No quarto capítulo, as metodologias utilizadas para modelar, estimar e avaliar o potencial de produção de biogás foram apresentadas. Neste capítulo, o modelo utilizado no trabalho foi detalhado.

No quinto capítulo, os resultados alcançados da validação do modelo ADM1, simulação da produção de biogás a partir da vinhaça, potencial de produção no Centro-Oeste e emissões evitadas foram exibidos, e por fim, no último capítulo, as conclusões do trabalho foram listadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS

Energia é o assunto principal de pautas estratégicas e desenvolvimentistas dos principais países do mundo, pois suas transformações fazem com que diversas tecnologias sejam aplicadas e criadas para gerarem serviços energéticos finais à população (AYRES; AYRES, 2012). Além disto, o desenvolvimento econômico de um país depende integralmente do avanço da tecnologia para o uso de energia, visto que a utilização das tradicionais fontes fósseis está colocando em risco a saúde e integração do planeta. Desta forma, se torna necessário o uso de fontes alternativas de energia, também conhecidas como energias renováveis, para que esse

desenvolvimento aconteça mais rápido, e a transição energética (aumento da utilização de energias renováveis em relação às fósseis) se alinhe aos moldes das empresas, para que este tipo de energia comece a ser mais comercializado e utilizado (LYYTIMÄKI, 2018; NGUYEN; KAKINAKA, 2019).

Apesar de seu papel vital no desenvolvimento de um país, a energia renovável ainda encontra dificuldades para se fixar como principal fornecedora de serviços finais energéticos. Este acontecimento se dá pela consolidação das fontes tradicionais de energia (fósseis) no mercado atual, e a falta de avanço tecnológico nessa área (NGUYEN; KAKINAKA, 2019). Uma das justificativas das grandes empresas para não implementarem sistemas de energias renováveis é sua característica de intermitência, pois a maioria das fontes renováveis dependem de fatores como sazonalidade (biomassa) e ciclos diários (solar e eólica) para disponibilizar energia. Contudo, esses problemas já estão começando a ser sanados por sistemas integrados de energias renováveis (sistemas híbridos) capazes de armazenar energia ou utilizar outras fontes para suprir a intermitência, o que é exemplificado pelo crescimento da curva de contribuição de energia renovável, mostrado na Figura 1.

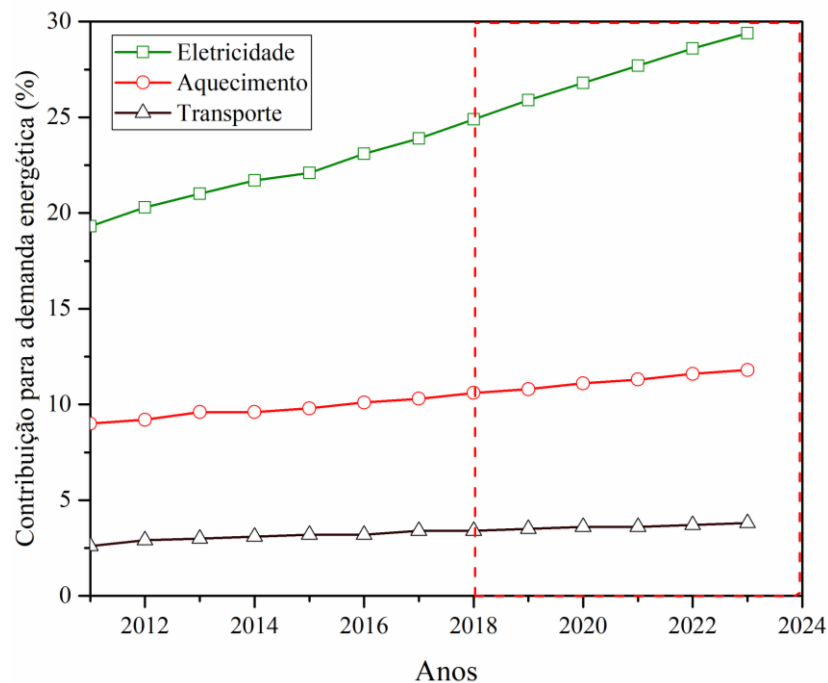


Figura 1. Panorama do aumento da contribuição de setores renováveis no mundo para as demandas de energia, onde a área vermelha tracejada indica a estimativa de crescimento. Adaptada de IEA (2019).

A utilização de fontes renováveis é importante para que os países consigam renovar suas matrizes energéticas e evitar mais descarga de gases poluentes na atmosfera, advindos da utilização de combustíveis fósseis (DESHMUKH; DESHMUKH, 2008), além de que a tendência de crescimento da utilização desse tipo de energia é grande. Segundo o relatório feito pela *International Energy Agency* - IEA (2019), em 2023 a energia renovável será o setor da energia que irá crescer mais rápido, com expectativa de provimento de cerca de 29% da demanda da energia elétrica do planeta, além de aumentar sua contribuição em outros setores, como pode ser visto na Figura 1.

Dentre as opções de energias renováveis, algumas se destacam por seus avançados estados de arte e tecnologias já instaladas e desenvolvidas. Entre elas estão energia solar (fotovoltaica e energia solar concentrada), energia eólica, e energia da biomassa.

A energia da biomassa (Figura 2) integra o uso de fontes de energia renovável com a aplicação na transição energética. A biomassa é uma fonte que tem origem de resíduos naturais – animais, vegetais, industriais e florestais – e apresenta diferentes tecnologias para sua utilização.

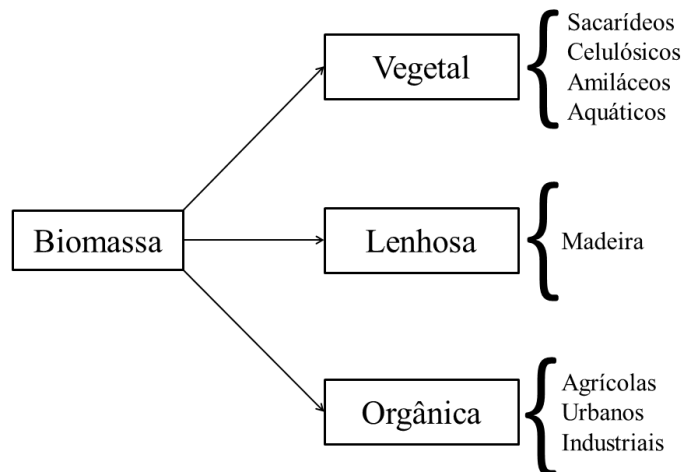


Figura 2. Fontes de biomassa e seus derivados. Adaptada de Cortez, Lora e Gómez (2008).

Dentre os tipos de biomassa utilizados para geração energética, os resíduos urbanos se destacam como o principal fornecedor, assim como a cana-de-açúcar, que é a biomassa mais utilizada nos processos industriais, principalmente no Brasil (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). As principais fontes de biomassa são exemplificadas na Figura 2, dentre elas, se destaca os vegetais não lenhosos e matéria orgânica, que geram materiais orgânicos sacarídeos e celulósicos e que podem ter origem agrícola, de onde se origina a vinhaça, biomassa utilizada neste trabalho.

2.1.1. Energia renovável no Brasil

No Brasil, as energias renováveis sempre estiveram presentes na matriz energética, muito pela contribuição da energia hidrelétrica das grandes usinas. Porém, essa contribuição é colocada em prova por apresentar vários fatores de riscos ambientais e sociais. Apesar disto, a matriz energética brasileira é considerada como uma das mais limpas do mundo, quando comparado a outros países, principalmente as grandes economias como Estados Unidos e China.

Apesar de ser um país com uma matriz mais limpa, o Brasil segue mudando suas configurações de ofertas de energia para que mais fontes de energias renováveis contribuam e suas emissões de gases poluentes possam decrescer. Na Figura 3, as principais ofertas de energia interna para eletricidade são mostradas, com um comparativo entre os anos 2010 e 2017. Pode-se observar alguns avanços no mercado de energia elétrica do Brasil no quesito de auto-sustentabilidade, com uma diminuição de 26% das importações, e também no aumento das participações de energias renováveis no setor elétrico, com um aumento de 105% na oferta de energia solar e 85% de biomassa. O destaque maior foi para o grande crescimento da energia eólica, que passou de 4,7% para 8,7% em 2017. Com o aumento das fontes renováveis de baixa geração de carbono, a participação da energia hídrica decresceu nos últimos sete anos, passando de 74% para 60,93% em 2017 (EPE, 2017).

A configuração da matriz energética brasileira mostra que as emissões de gases poluentes são baixas no país, porém o grande aumento de demanda de energia pode fazer com que esse cenário mude (PEREIRA *et al.*, 2013). Desta forma, alguns mecanismos de controle e acordos internacionais foram implementados no Brasil nos últimos anos. Pereira *et al.* (2011)

listaram alguns desses acordos, como o Plano Nacional de Mudança Climática, que dentro dos vários objetivos se destaca a promoção ao aumento da sustentabilidade com o uso de biocombustíveis para o transporte doméstico e também a promoção de melhorias de eficiência nos vários setores da economia para que se obtenham melhorias nas práticas econômicas, além disso, em 2002, foi assinado um compromisso voluntário do Brasil para que em 2020 os gases do efeito estufa fossem reduzidos em 1 bilhão de toneladas de CO₂ equivalente (PEREIRA *et al.*, 2011, 2013).

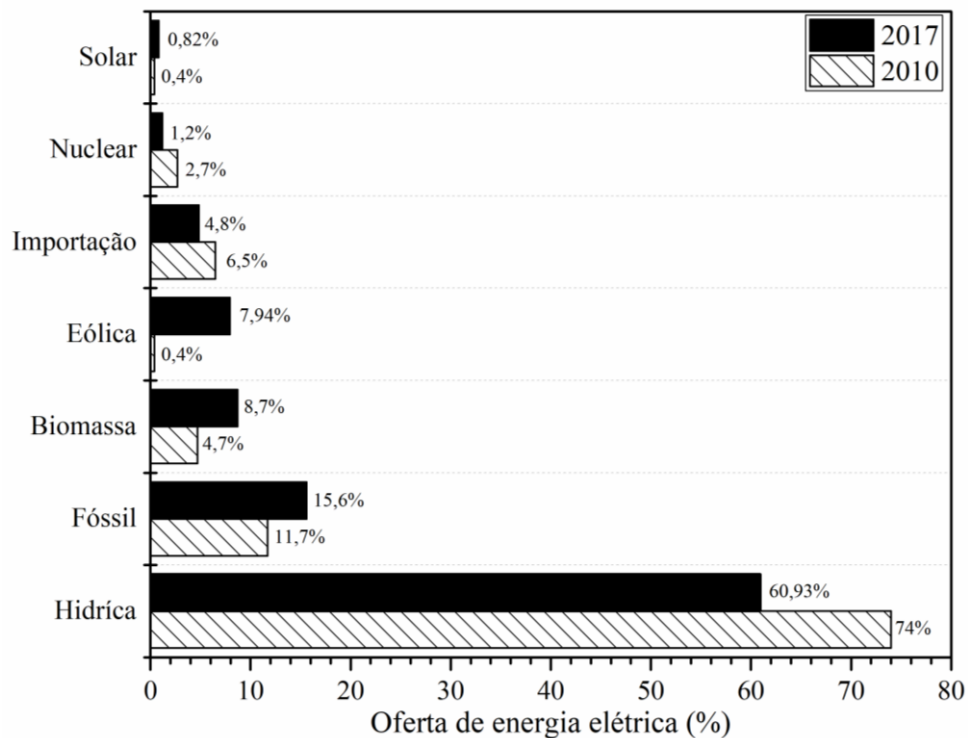


Figura 3. Comparativo dos anos 2010 e 2017 na oferta interna de energia elétrica no Brasil. Adaptada de EPE (2017).

Em relação as capacidades instaladas de energia advinda de fontes renováveis no Brasil, a eólica vem aumentando sua geração ano após ano, porém outra fonte importante, a biomassa, aparece com grande investimento e crescimento na oferta de energia. A capacidade de gerar energia a partir da biomassa no Brasil é uma das maiores do mundo, com grande contribuição do setor de biocombustíveis líquidos, onde o Brasil está entre os líderes de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, chegando a 30% de toda produção do mundo (PAO; FU, 2013; PEREIRA *et al.*, 2011, 2013).

A energia da biomassa pode ser extraída por diversas tecnologias, a Tabela 2 sumariza as principais tecnologias de conversão da biomassa, com destaque para a biodigestão anaeróbica, que gera o biogás, o objeto de estudo deste trabalho, e que pode ser utilizado posteriormente para aplicação em turbinas a gás ou máquinas de combustão.

Tabela 2. Principais tecnologias de conversão da biomassa em energia. Adaptada de Fardin, De Barros e Dias (2018) e Kumar *et al.* (2015).

Tecnologia		Princípios básicos de conversão e funcionamento
Conversão termoquímica	Combustão	Queima da biomassa na presença de ar para conversão de energia química em energia térmica, poder mecânico e eletricidade. Dispositivos que utilizam: fogões, fornos, turbinas a vapor, caldeiras etc. As eficiências de conversão variam entre 20–40%.
	Gaseificação	Conversão da biomassa em mistura de gases combustíveis através da oxidação parcial dos seus componentes, a altas temperaturas. Aplicações como queima direta dos gases e gás combustível para turbinas a gás são mais comuns. Quando essa tecnologia é combinada com a de combustão, as eficiências variam de 40-50%.
	Pirólise	Conversão da biomassa em líquido, sólido ou frações gasosas através do aquecimento da biomassa em atmosfera sem presença de ar. Esse processo gera bio-óleo, que pode ser utilizado em máquinas e turbinas. A eficiência de conversão em bio-óleo fica em torno de 80%.
Conversão bio-química	Fermentação	Conversão da biomassa (cana-de-açúcar, beterraba, milho) em açúcares e depois em etanol a partir da ação de enzimas.
	Biodigestão Anaeróbica	Conversão da matéria orgânica presente na biomassa em biogás a partir da biodigestão anaeróbica feita por microrganismos. O biogás pode ser aplicado diretamente em máquinas a gás com ignição. A eficiência de conversão fica em torno de 21%.
Extração mecânica		Produção de óleo a partir da extração de óleos de sementes.

2.1.2. Biogás

Um dos combustíveis que possui caráter renovável e de baixa geração de carbono é o biogás, que é originado do processo de BDA através de microrganismos (bactérias) degradadores de matéria orgânica. Fardin, De Barros e Dias (2018) o definem como um gás energético, resgatado através do processo de BDA, com composição essencialmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), e que pode ser produzido a partir de várias fontes de compostos orgânicos, como lixos urbanos e industriais, resíduos agrícolas e resíduos de animais. Sua energia é concentrada e determinada a partir da sua concentração de metano, e apresenta, normalmente, energia de 10 kWh por m^3 de CH_4 disponível. O biogás é também um gás altamente inflamável, inodoro e incolor, e possui outras frações de gases em sua composição, como nitrogênio (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), hidrogênio (H_2), amônia (NH_3), oxigênio (O_2) e monóxido de carbono (CO). Na Tabela 3 são listadas as médias das principais frações presentes no biogás, e esses valores geralmente são homogêneos e parecidos em todos os textos da literatura estudados (FARDIN; DE BARROS; DIAS, 2018; SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018; ULLAH KHAN *et al.*, 2017).

Tabela 3. Composição do biogás. Adaptada de Fardin, De Barros e Dias (2018), Scarlat, Dallemand e Fahl (2018) e Ullah Khan *et al.* (2017).

Elemento	Fração volumétrica (%) ^[1]
Metano	48 – 70
Dióxido de carbono	26 - 42
Nitrogênio	0 - 10
Hidrogênio	0 – 2
Ácido sulfídrico	0 – 1
Oxigênio	0 – 1
Amônia	0 – 1

^[1] Valores médios das referências

Por apresentar grande espectro de aplicações, o biogás é um dos biocombustíveis mais promissores e segundo Ullah Khan *et al.* (2017), é esperado que o seu uso aumente de 14,5 GW instalados em 2012 para 29,5 GW em 2022, assim como estimativas indicam um aumento no uso global de biogás em veículos de 2% em 2017 para 27% em 2050. Em relação as suas aplicações, o biogás pode ser utilizado em combustão direta, produção de eletricidade a partir de microturbinas, produção de calor e vapor, cogeração e como combustível de veículos (BORJA; RINCÓN, 2017; FARDIN; DE BARROS; DIAS, 2018; ULLAH KHAN *et al.*, 2017).

Além disso, o metano, principal constituinte do biogás, apresenta alto poder calorífico superior (PCS) e ótima eficiência de combustão, onde em uma fração de 50% de gás metano, os valores podem chegar a 21 MJ Nm^{-3} de PCS. Como a quantidade de energia armazenada em um biogás depende da sua quantidade de metano, é estabelecida a relação que quanto mais gorduras, carboidratos e proteínas estiverem contidos em uma biomassa, mais metano e consequentemente mais biogás serão gerados (FARDIN; DE BARROS; DIAS, 2018).

Além dessas aplicações, o biogás ainda pode ser transformado em biometano, a partir de sua purificação e separação de outras frações gasosas presentes nele, como H_2S e CO_2 , a fim de chegar a valores de pureza de até 96% de CH_4 . Essa fração de biogás pode substituir o gás natural de cozinha quando adaptado as qualidades padrões. A purificação do biogás pode acontecer de várias maneiras, como absorção por solventes químicos, onde há uma reação química entre o líquido solvente e o biogás, absorção física, onde o biogás é dissolvido no solvente a fim de eliminar as frações, adsorção, onde as moléculas das frações indesejadas são fixadas em sólidos porosos de suporte, e membrana de permeação de gás, onde a separação acontece a partir das diferenças de permeabilidade de cada fração (LIMA; PASSAMANI, 2012; SAHOTA *et al.*, 2018).

2.2. VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Nas indústrias sucroalcooleiras brasileiras, a cana-de-açúcar é utilizada para produção de etanol anidro e hidratado por meio de processos de fermentação de seu caldo extraído, e esse processo gera diversos subprodutos e insumos finais, além do próprio etanol. A Figura 4 apresenta um fluxograma comum de processos de produção instalados em destilarias no Brasil, onde os principais produtos são etanol, açúcar e vinhaça.

A cana-de-açúcar passa por processos de lavagem e moagem para extração do seu caldo, que contém sacarose, glicose, leveduras e matérias nitrogenadas. Após o processo de extração, o caldo é clarificado e centrifugado para obtenção de açúcares e mel. Juntamente com este processo, o mosto¹ da cana é enviado para torres de fermentação, onde acontece a conversão

¹Mosto: mistura açucarada utilizada para fermentação

dos açúcares em etanol. Essa mistura fermentada é então enviada para colunas de destilação, e neste processo, o etanol é recuperado, assim como o resíduo que fica nas colunas, conhecido como vinhaça ou vinhoto (FREIRE; CORTEZ, 2000; SALOMON, 2007).

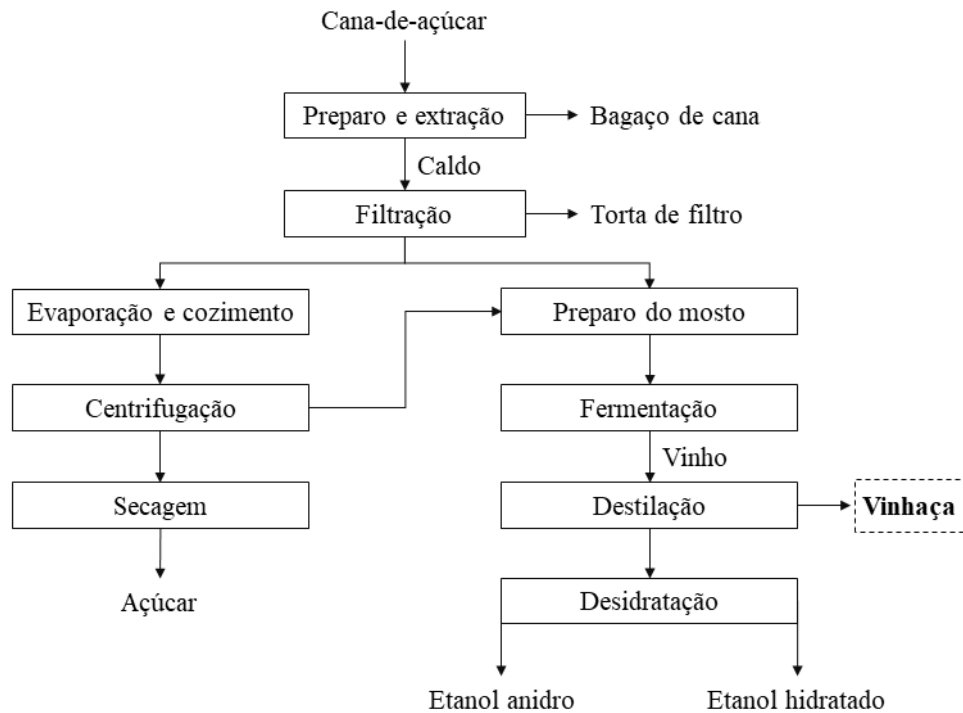


Figura 4. Fluxograma de produção de destilarias no Brasil. Adaptada de BNDES (2008).

De acordo com Marafon *et al.* (2020), a vinhaça é o principal subproduto das indústrias sucroalcooleiras. Possui características específicas como cor marrom escuro, natureza ácida, rica em matéria orgânica, pH entre 4 e 5, temperatura de saída da torre de destilação de média 107 °C, odor nauseante, e sua qualidade está diretamente relacionada com a quantidade de açúcares residuais do processo de fermentação, o que causa processo rápido de putrefação assim que é descarregada das torres de destilação. Além disto, a taxa de produção de vinhaça é alta quando comparada a taxa do próprio etanol, visto que para cada litro de etanol produzido são produzidos de 10 a 13 litros de vinhaça (NADALETI *et al.*, 2020).

A vinhaça no Brasil é produzida em grandes quantidades em razão da massiva e centrada utilização da cana-de-açúcar como principal insumo para produção de etanol, sendo o Brasil o país que mais produz etanol a partir desta biomassa (BELLEZONI *et al.*, 2018). Segundo dados da safra 2019/2020 de cana-de-açúcar recolhidos pela União da Indústria de Cana-de-Açúcar

(UNICA), o Brasil produziu aproximadamente 642 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que resultou em uma produção aproximada de 29 milhões de toneladas de açúcar, 24 milhões de m³ de etanol hidratado e 10 milhões de m³ de etanol anidro. Considerando uma taxa de produção média de 12 litros de vinhaça para cada litro de etanol, conseqüentemente a produção no Brasil pode ter atingido cerca de 408 milhões de m³ de vinhaça na safra de 2019/2020, números que indicam um grande volume de insumo final que pode ser utilizado para aplicações variadas.

Atualmente, a vinhaça é utilizada em sua maioria para propósitos de fertirrigação das plantações de cana-de-açúcar, como substituta da adubação mineral, dado que possui propriedades fertilizantes e pode ser aplicada *in natura* sem necessidades de pré-tratamentos (POVEDA, 2014). Esta aplicação pode ser feita de várias maneiras nas plantações, mas a principal é a partir de caminhões tanques e aspersão. A fertirrigação utilizando a vinhaça ganhou força em sua utilização após proibições de seu despejo em cursos d'água com a Portaria do Ministério de Estado do Interior n° 323, de 29/11/1978. Além disto, essa prática requer pouco investimento, baixo custo de manutenção e não envolve tecnologias complexas (MARAFON *et al.*, 2020; OLIVEIRA, 2010). O ponto negativo deste tipo de aplicação é que apresenta grande potencial poluidor para o solo e atmosfera, pois a utilização da vinhaça em altas doses pode acarretar efeitos indesejáveis, como diminuição da qualidade da cana produzida, salinização do solo, poluição do lençol freático e emissão de gases poluentes (DA SILVA; BONO; PEREIRA, 2014). Segundo Da Silva, Griebeler e Borges (2007), a vinhaça é o efluente das destilarias com maior poder poluente, cerca de cem vezes maior que o esgoto doméstico. Este potencial é decorrido da riqueza em matéria orgânica, elevada corrosividade e alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) apresentado pela vinhaça. Ainda, sua presença em águas subterrâneas pode acarretar em perda de potabilidade devido as altas concentrações de amônia, magnésio, alumínio, ferro, manganês e cloreto (ELAIUY, 2016). Mesmo com o uso comum da vinhaça como fertilizante, as desvantagens e perigos que essa aplicação apresenta fazem com que outras alternativas de uso despertem interesse da indústria sucroalcooleira, a exemplo tem-se a biodigestão anaeróbica, que resulta na produção de metano e dióxido de carbono (NADALETI *et al.*, 2020).

2.2.1. Composição e características da vinhaça

De acordo com Habig (1985), a caracterização e definição da composição de um substrato que será digerido de forma anaeróbica são fundamentais para a análise da quantidade de biogás que o substrato pode gerar. Ele também afirma que a quantidade de biogás gerado está diretamente ligada as quantidades específicas de componentes presentes nos substratos, como os carboidratos, que seus estudos indicaram que o aumento de carboidratos afeta positivamente a quantidade final de CH₄ gerado, do mesmo modo que outras características podem prejudicar a biodigestão, como a alcalinidade do substrato.

A vinhaça possui algumas características semelhantes às do mosto que a origina, o que é interessante para o processo de biodigestão anaeróbica pois a vinhaça possui elevado valor de carboidratos disponíveis mesmo após a etapa de fermentação. A Tabela 4 apresenta valores médios das características físico-químicas da vinhaça procedente de mosto de melaço (subproduto da produção de açúcar resultante da etapa de centrifugação), mosto de caldo (produzido do caldo de cana diretamente fermentado) e mosto misto (mistura de caldo e melaço).

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da vinhaça provenientes de três tipos de mostos diferentes. Adaptada de Elaiy (2016), Elia Neto *et al.* (2009) e Poveda (2014).

Parâmetro	Melaço	Caldo	Misto
pH	4,2 – 5,0	4 – 4,7	4,4 – 4,6
DBO (kg m ⁻³)	25	5,9 – 45,9	19,1
DQO (kg m ⁻³)	65	12,1 – 56,95	19,8
Sólidos totais (kg m ⁻³)	81,5	24,1	52,7
Sólidos fixos (kg m ⁻³)	21,5	5,6	12,7
Sólidos voláteis (kg m ⁻³)	60	10,5	40
Nitrogênio (mg L ⁻¹ N)	450 – 1.600	115,6 – 906,5	480 – 710
Potássio (mg L ⁻¹ K ₂ O)	3.740 – 7.830	1.007 – 4.855	3.340 – 4.600
Fósforo (mg L ⁻¹ P ₂ O ₅)	100 - 290	55 – 239	100 – 290
Magnésio (mg L ⁻¹ MgO)	420 – 1.520	148,5 – 801,5	580 – 700
Sulfato (mg L ⁻¹ SO ₄ ⁻²)	6.400	609,3 – 2.061	3.700 – 3.730
Carbono orgânico total (COT) (mg L ⁻¹)	11.200 – 22.900	5.700 – 13.400	8.700 – 12.100
Relação C/N	16 – 16,27	19,27 – 21,07	16,40 – 16,43
Temperatura (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
Matéria orgânica (kg m ⁻³)	63,4	19,5	38

A partir da Tabela 4 é possível observar que alguns parâmetros da vinhaça sofrem muita variação, como DBO e DQO, e os minerais presentes em sua composição. Estas variações podem ser atribuídas aos diferentes tipos de processos de produção de etanol utilizados em cada usina, que geram tipos diferentes de vinhaça. Porém, em linhas gerais, a vinhaça pode ser caracterizada como um resíduo rico em matéria orgânica e potássio, e carente de fósforo (PINTO, 1999).

Uma das características mais importantes presentes em um resíduo que irá sofrer processo de biodigestão anaeróbica é a demanda química de oxigênio (DQO), parâmetro que estima a quantidade de oxigênio consumida por litro do composto em uma oxidação completa, e o seu valor indica a quantidade de componentes que podem ser reduzidos por esse processo, como a matéria orgânica, componente dominante desta análise (LI; LIU, 2019; ORELLANA *et al.*, 2011). A vinhaça, por se tratar de um resíduo proveniente da fermentação de cana-de-açúcar, apresenta DQO alta, com valores próximos de 60 kg m^{-3} (Tabela 4), e essa é uma das características mais atrativas para a biodigestão anaeróbica, uma vez que esse processo se resume na transformação de matéria orgânica em biogás, e os valores altos da DQO da vinhaça indicam também quantidades elevadas de matéria orgânica presente em sua composição. Esta característica da vinhaça também está positivamente ligada à produção final de CH_4 , pois, segundo Shi (2011), quanto maior a concentração de matéria orgânica em termos de DQO de um resíduo, maior será a produção final de biogás após sua biodigestão anaeróbica.

Outros componentes importantes presentes na vinhaça são os nutrientes, como potássio, cálcio, magnésio e fósforo. Esses componentes são acrescidos ao caldo de cana-de-açúcar nos processos de pré-tratamento do mosto *in natura*, antes da fermentação, nas etapas de clarificação, carbonatação e fosfatação, e são utilizados, posteriormente, pelas culturas bacterianas que digerem a matéria orgânica presente na vinhaça para crescimento e estabilização da biodigestão. Logo, a presença dos nutrientes é atrativa e vantajosa para um processo otimizado de biodigestão anaeróbica (MORAES *et al.*, 2014).

2.2.2. Uso da vinhaça para produção de biogás

A vinhaça, por apresentar características favoráveis à BDA, como mostrado na seção 2.2.1, começou a ser utilizada para produção de biogás e geração de energia nas usinas como

forma de otimização dos resíduos gerados, entretanto, informações limitadas estão disponíveis na literatura acerca de estudos experimentais que focam inteiramente na BDA da vinhaça proveniente do processamento da cana-de-açúcar. A maioria dos trabalhos encontrados possuem caráter experimental para avaliação de pré-tratamentos, e todos feitos em escala laboratorial (MORAES *et al.*, 2014).

No Brasil, uma das primeiras grandes experiências com a BDA da vinhaça foi feita por convênio assinado entre a Eletrobrás e a Cooperativa Fluminense de Produtores de Açúcar e Álcool (Coperflu) em 1981. Utilizando um modelo indiano de reator, as duas empresas fizeram a instalação na Destilaria Central Jacques Richer, em Campos-RJ, com capacidade de 330 m³. A destilaria conseguiu eficiência de remoção da DQO de 62%, produzindo 16,5 litros de gás por litro de vinhaça. O gás foi utilizado em caldeiras, fogão a gás e motor à Diesel estacionário (PINTO, 1999). Ainda no ano de 1981, o Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo realizou uma experiência na Penedo Agroindustrial Destilaria (PAISA), onde foram utilizados dois reatores de fluxo ascendente com 11 e 24 m³ para BDA da vinhaça. Os resultados foram satisfatórios e alavancaram as pesquisas dessa área, pois conseguiram 95% de eficiência de remoção da DQO, produção de 13,1 litros de gás por litro de vinhaça e 65% de CH₄ na composição do biogás gerado. Uma planta de produção industrial foi gerada a partir deste experimento, mostrada na Figura 5, com capacidade para 12.000 litros de álcool diariamente.

Quanto aos trabalhos atuais, estão listados na Tabela 5 alguns dos mais importantes e que utilizaram exclusivamente a vinhaça da cana-de-açúcar para produção de biogás, estes trabalhos também forneceram conclusões sobre o tratamento anaeróbico utilizado.

De acordo com Moraes, Zaiat e Bonomi (2015), as informações sobre estudos de biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar ainda são limitadas, uma vez que estudos antigos realizados a partir de 1980 retrataram a dificuldade de se encontrar parâmetros operacionais de reatores anaeróbicos que trabalhassem com a vinhaça como carga orgânica, e os estudos mais atuais focam apenas no pré-tratamento para remoção de fenóis ou coloração. Assim, trabalhos com o foco na produção de CH₄ e detalhamento da produção se tornam importantes para fins de comparação e desenvolvimento de outros trabalhos.

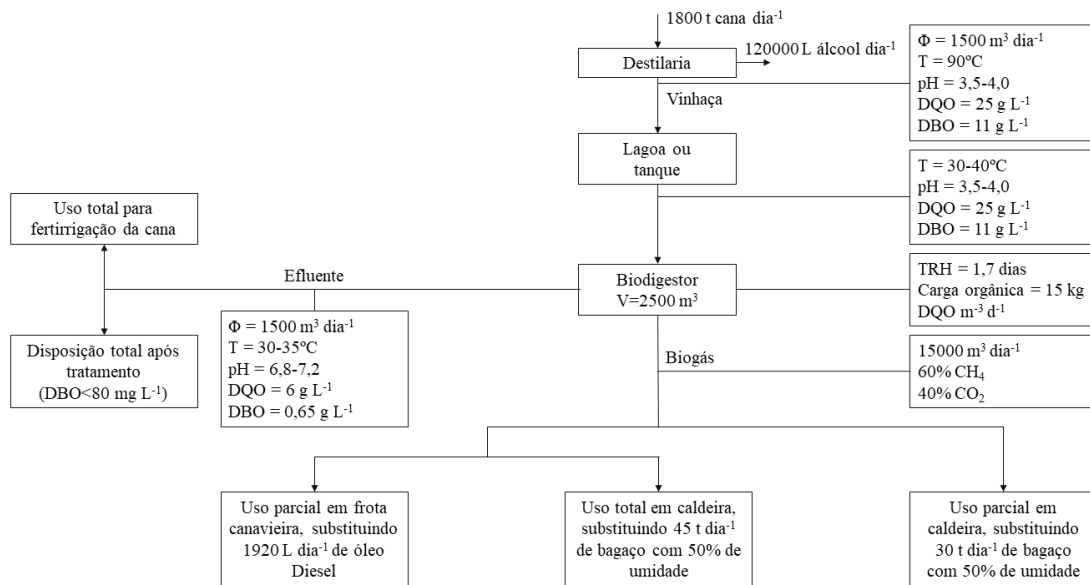


Figura 5. Instalação industrial de biodigestão anaeróbica da vinhaça. Adaptada de Pinto (1999).

A Tabela 5 detalha alguns destes trabalhos, e ilustra que o valor de DQO varia consideravelmente em cada um deles, pois a composição da vinhaça pode variar por consequência de diversos fatores, como composição do solo, biofertilizante utilizado e pré-tratamento (SILES *et al.*, 2011).

Tabela 5. Dados experimentais obtidos a partir da biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar.

Parâmetro	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
Temperatura (°C)	55	55	30	30	55
Tipo de reator	UASB	UASB	EGSB	Bancada	AFBR
(Volume em L)	(140)	(10)	(12)	(0,1)	(1)
Origem da vinhaça	Melaço	Melaço	Melaço	Caldo	Melaço
DQO _{afluente} (kg m ⁻³)	10	60	40	45,8	56,1
Carga Orgânica Volumétrica _{máx} (kg m ⁻³ d ⁻¹)	28	6	18	17,05	10
Eficiência de remoção de DQO (%)	67	70	76	73,7	70
Taxa de produção de CH ₄ (Nm ³ kg ⁻¹)	0,29	0,4	0,47	0,11	0,023

[1] Harada *et al.* (1996)

[2] Vlissidis e Zouboulis (1993)

[3] López e Borzacconi (2011)

[4] Naspolini *et al.* (2017)

[5] Fernández *et al.* (2001)

Além disto, é possível observar que valores médios de COV (Carga orgânica volumétrica) produzem melhores eficiências de remoção de DQO, conclusão também observada por Siqueira, Damiano e Silva (2013), que trabalharam com COV variando entre 3,33 e 26,19 e conseguiram eficiência máxima de remoção de 70% com COV de 13,93. Quanto aos valores das taxas de produção da fração do biogás, os trabalhos reportam valores variáveis por conta de outros fatores como tipo de reator, presença de inibidores na composição da vinhaça e variação na concentração de DQO, entretanto, os valores das taxas de produção de biogás são altos e promissores, pois as eficiências de remoção de digestões de vinhaça apresentam média acima de 65% (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013).

2.2.3. Emissões associadas ao uso da vinhaça

As características químicas da vinhaça de cana-de-açúcar, como pH, sólidos dissolvidos voláteis e nitrogênio dissolvido podem levar a produção de N₂O (óxido nitroso) e CH₄ em seus processos de produção e utilização, e estes gases são considerados GEE (gases do efeito estufa) e contribuem para as emissões geradas no Brasil (SILVA *et al.*, 2019). Assim, como a vinhaça é proveniente da produção de etanol, e o Brasil é um dos principais produtores deste combustível, as emissões de GEE associadas à vinhaça se tornaram alvo de estudos e observações nos últimos anos, pois indicadores de emissões mostraram o potencial poluidor resultante do transporte, armazenamento e principalmente aplicação no solo como fertilizante (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Um dos principais gases poluentes associados ao uso de vinhaça no solo é o óxido nitroso. Segundo Paredes (2011), a produção deste composto se dá através de processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação, e seu rendimento se deve a diversos fatores como temperatura, pH do solo, presença de NH₄⁺ e NO₃⁻, matéria orgânica e porosidade do solo. O óxido nitroso apresenta vida útil estimada de 120 anos na atmosfera, e participa das reações fotoquímicas na estratosfera, o que leva à destruição da camada de ozônio, característica que o torna um GEE (CRUTZEN, 1970). Em relação à vinhaça, estima-se que 3 a 5% do fertilizante aplicado em plantios são emitidos na atmosfera em forma de N₂O (DEL GROSSO *et al.*, 2008). Carmo *et al.* (2013) observaram em seu trabalho que a prática de

fertirrigação de plantações de cana com vinhaça aumentou significativamente as taxas de emissões de N_2O , e contabilizaram uma produção de $7,5 \text{ kg } N_2O \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Outro gás emitido pela utilização de vinhaça é o metano (CH_4), onde sua emissão ocorre nas lagoas de armazenamento e canais de irrigação. A emissão deste gás precisa ser quantificada pois seu potencial de efeito estufa é 21 vezes maior que o do gás CO_2 (BOLAND, 2008). Soares *et al.* (2009) descreveram que aproximadamente 0,2% do carbono contido na vinhaça é emitido como forma de CH_4 na atmosfera quando aplicada na fertirrigação, e estimaram uma emissão de $197,1 \text{ kg } CO_{2\text{-eq}} \text{ ha}^{-1}$. Oliveira *et al.* (2015) estudaram as emissões de CH_4 causadas apenas pelo transporte de vinhaça e concluíram que as emissões são de $10.714 \text{ kg } CO_{2\text{-eq}} \text{ m}^{-3}$, o que causaria aumento de 4,4% nas emissões totais da produção de etanol da região sul do Brasil.

2.2.4. Utilização do ADM1 para modelagem da biodigestão anaeróbica da vinhaça

No modelo ADM1, explicado no referencial teórico, a caracterização do substrato é uma parte importante da implementação, porém ele exige um fracionamento complexo como dado de entrada e isso vem sendo discutido por alguns autores como uma problemática para a sua aplicação (HUETE *et al.*, 2006; JOHNSON; SHANG, 2006; NGUYEN, 2014), uma vez que não existem métodos diretos que convertam o substrato em matéria orgânica fracionada em termos de DQO (NGUYEN, 2014). Assim, trabalhos relacionados à vinhaça com a utilização de modelagem ADM1 não são encontrados em grande quantidade, pois ainda existe dificuldade na caracterização e fracionamento da vinhaça. Alguns trabalhos importantes serão detalhados a seguir.

Elaiyu *et al.* (2018) estudaram a aplicação do ADM1 na modelagem de um reator metanogênico enterrado de larga escala (Cigar) processando vinhaça de cana-de-açúcar da Usina Ester. O modelo foi implementado no software *Aquasim 2.1* e as equações foram generalizadas para um reator de tanque com agitação contínua. Neste trabalho, os autores omitiram a etapa de desintegração e iniciaram as simulações com o substrato fracionado em carboidratos, lipídios e proteínas. O erro relativo absoluto de dados de duas safras da usina, 2012 e 2014, foi utilizado para validar o modelo, além de validação cruzada. Os resultados mostraram ótima capacidade preditiva do modelo, com erro máximo de 8% na quantificação de

CO₂ no biogás. Nesta simulação, uma carga orgânica de 2,33 kgDQO m⁻³ d⁻¹ gerou aproximadamente 11.315 m³ d⁻¹ de biogás em um reator com capacidade de 15.000 m³.

No trabalho de Silva Neto, Elaiuy e Nour (2019), o mesmo reator Cigar foi estudado e a validação foi feita de modo semelhante ao trabalho anterior. Neste trabalho, os autores realizaram extensões no modelo ADM1 para simular hidrogênio sulfídrico no biogás, além de avaliarem a influência do tempo de retenção hidráulica. As extensões foram criadas para inserir bactérias redutoras de enxofre no modelo para obtenção de resultados mais reais e aproximados. Os resultados do modelo apresentaram valores próximos aos medidos *in situ*, demonstrando boa capacidade preditiva do modelo. Os autores conseguiram simular 46% de eficiência de remoção de DQO e concentração máxima de 2,01% de H₂S no biogás, esses valores ficaram próximos de valores reportados em medições laboratoriais. Quanto aos valores de CH₄, o erro máximo relativo obtido entre valores reais e simulados foi de 6,1%, o que mostra a qualidade do modelo adotado. A taxa de produção de CH₄ simulada foi de 0,193 Nm³ kgDQO⁻¹, valor próximo a média real de taxa de produção de grandes reatores (0,235 Nm³ kgDQO⁻¹). Por fim, o modelo indicou uma produção de 14.611 m³ d⁻¹ de biogás com carga orgânica de 3,3 kgDQO m⁻³ d⁻¹, e os autores apontaram a usabilidade do modelo para avaliação, otimização e design do tratamento da vinhaça nas indústrias.

Outros trabalhos demonstram o uso de algumas ferramentas externas para calibrar o modelo ADM1. Como exemplo, tem-se o trabalho de Couto *et al.* (2019), que utilizaram o método Monte Carlo da cadeia Markov para calibração do modelo com a vinhaça. Neste trabalho, foi utilizado o modelo de um reator de biofilme com batelada sequencial com volume útil de 5 L e os resultados estatísticos mostraram boa capacidade de simulação a partir do ADM1. Os autores conseguiram estabilizar o modelo com a calibração e atingiram convergência maior que 99% para os parâmetros livres do modelo. Quando comparados os resultados modelados com os resultados experimentais, os autores afirmaram que o modelo foi capaz de descrever o comportamento dinâmico da matéria orgânica (DQO), taxa de produção de CH₄ (320,8 gCH₄ L⁻¹) e produção de ácidos graxos voláteis.

Barrera *et al.* (2015) realizaram um trabalho importante na área de modelagem da biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar. Neste trabalho foi realizada a extensão da redução de sulfato no modelo ADM1 para um reator UASB com capacidade de 3,5 L, além

de uma caracterização completa da vinhaça em termos de DQO. Os resultados mostraram que o modelo, assim como nos trabalhos citados anteriormente, conseguiu simulação próxima as medidas reais do reator, o que demonstra a confiabilidade do modelo. Para a maioria dos parâmetros observados, os erros ficaram abaixo de 10%, o que demonstra ótima acurácia preditiva. Alguns parâmetros apresentaram erros acima de 12%, como vazão de biogás e hidrogênio dissolvido, que foi explicado pela influência inibitória da extensão aplicada por conta do H₂S. Uma produção média de biogás de 0,010 m³ d⁻¹ foi atingida com carga orgânica média de 7,9 kgDQO m⁻³ d⁻¹.

3. REVISÃO TEÓRICA

3.1. FUNDAMENTOS DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA

Devido ao grande crescimento populacional nas últimas décadas, o aumento dos resíduos gerados a partir de processamentos industriais advindos de empresas energéticas se tornou inevitável, e nesse aspecto, a biodigestão anaeróbica ganhou forças como forma de reduzir as cargas orgânicas presentes nesses resíduos, de forma a gerar biogás, um biocombustível que pode ser utilizado em diferentes vertentes e aplicações industriais.

A biodigestão anaeróbica é um processo biológico, que por meio de bactérias degradadoras específicas, quebra a matéria orgânica e a transforma em componentes químicos mais simples na ausência de oxigênio (PRAMANIK *et al.*, 2019). Durante este processo, um gás composto majoritariamente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), além de frações menores de hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) é formado, conhecido como biogás (ELAIUY, 2016; FUESS *et al.*, 2017; PRAMANIK *et al.*, 2019).

O processo de BDA acontece, basicamente, através de quatro etapas principais, que levam nomes específicos de acordo com as transformações bioquímicas que acontecem nos compostos orgânicos, são elas hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A Figura 6 representa, de forma resumida, o conjunto de processos presentes durante a BDA.

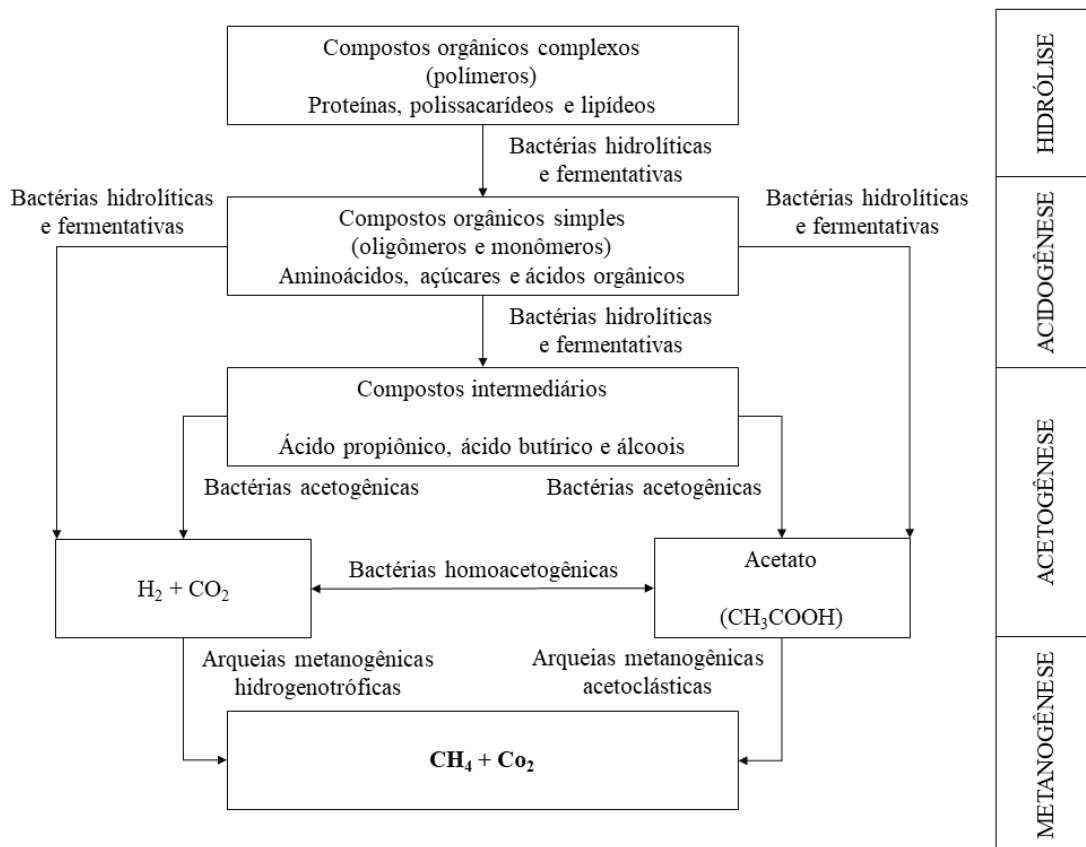


Figura 6. Etapas das sequências metabólicas da biodigestão anaeróbica. Adaptada de Fuess (2017).

Em linhas gerais, na primeira etapa (hidrólise) acontece a quebra de materiais particulados complexos (polímeros) tais como carboidratos, lipídios e proteínas, que são transformados em materiais menores, dissolvidos e simples (moléculas menores). As proteínas são degradadas em aminoácidos, os carboidratos em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios em ácidos graxos de cadeia longa. Estes subprodutos podem então atravessar a parede celular das bactérias fermentativas que iniciam o processo de biodigestão. Após o aumento de materiais orgânicos dissolvidos, acontece a segunda etapa (Acidogênese), onde por meio de bactérias fermentativas acidogênicas, os compostos são metabolizados e as células das bactérias excretam ácidos graxos voláteis como principal insumo, além de álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (CHERNICHARO, 1997).

Na terceira etapa (acetogênese), as bactérias são responsáveis por oxidar os produtos gerados pela etapa de acidogênese, de forma a produzir substrato para as bactérias que realizam

a última etapa, como hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Nesta etapa, uma grande quantidade de hidrogênio é gerada, o que acarreta a diminuição do pH do meio reacional. Por fim, a última etapa (metanogênese) é responsável por gerar os dois principais subprodutos deste processo, metano e dióxido de carbono, através de bactérias que utilizam ácido acético, hidrogênio, ácido fórmico, metanol e monóxido de carbono para biodigestão. Nesta etapa final, dois grandes grupos de bactérias predominam e realizam o trabalho, as que utilizam o acetato (metanogênicas acetoclásticas), de onde se obtém a maior parte de produção de metano, e as que utilizam hidrogênio (metanogênicas hidrogenotróficas) para gerar biogás (CHERNICHARO, 1997; FUESS, 2017).

As reações mais importantes que ocorrem na fase metanogênica são apresentadas na Tabela 6, onde observa-se as duas vias principais de produção de metano exemplificadas pelas duas primeiras reações.

Tabela 6. Principais reações que ocorrem na fase metanogênica de uma biodigestão anaeróbica. Adaptada de Klass (1998).

Equações	ΔG^0 (kJ)
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-36
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113
$\text{HCO}_2^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-134
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136

3.1.1. Fatores que afetam o processo de biodigestão anaeróbica

Devido à complexidade dos processos que envolvem conversão biológica, vários fatores podem afetar diretamente a performance das bactérias digestivas nas diversas etapas que acontecem dentro de reatores anaeróbicos (CIOABLA *et al.*, 2012). Alguns fatores possuem maior influência no processo de biodigestão como sobrecarga orgânica, presença de materiais tóxicos, variação da temperatura e pH, e indicadores como ácidos graxos voláteis, alcalinidade, composição do biogás, DQO e redução dos sólidos voláteis são responsáveis pelas maiores oscilações nos reatores (ELAIUY, 2016).

Apesar de a BDA ser afetado por vários fatores, dois deles se destacam, pH e temperatura. Segundo Lohani e Havukainen (2018), o pH pode afetar as bactérias

metanogênicas acetoclásticas, que são vulneráveis e inibidas quando os valores de pH ficam abaixo de 6,5. Esta inibição pode ocorrer devido ao aumento da produção de ácidos acarretado pelas altas taxas de carga orgânica. As inibições causadas por pH podem também ser associadas ao aumento de ácidos graxos voláteis não-dissociados, o que acarreta o aumento do meio ácido, e que por consequência pode inibir bactérias fermentativas. Em situações controladas, o bicarbonato produzido por bactérias metanogênicas neutraliza o decaimento do pH causado pelas bactérias acidogênicas. Valores altos de pH, acima de 8, também são tóxicos para a maioria os organismos, e resulta em inibição das funções biológicas dos digestores.

Quanto a temperatura, os processos anaeróbicos podem ocorrer em três principais faixas, que são psicofílica (<20 °C), mesofílica (25-40 °C) e termofílica (45-60 °C). Estas faixas de temperatura podem influenciar as propriedades físicas e químicas do substrato, que por consequência afetam os parâmetros cinéticos do processo de biodigestão (LOHANI; HAVUKAINEN, 2018). Com o aumento da temperatura, os materiais solúveis e hidrolisáveis também aumentam, e se tornam mais acessíveis para os microrganismos. Além disto, o aumento da temperatura também provoca aumento de taxas cinéticas, redução do tempo de reação, otimização de difusividade e aumento da taxa de transferência de líquido-gás. Porém, este aumento também pode provocar uma alta taxa de produção de amônia, que é inibitória para alguns microrganismos. Para os digestores atingirem um equilíbrio e alta produção de biogás, a faixa mesofílica é recomendada, com valor ótimo em 35 °C (CIOABLA *et al.*, 2012; LOHANI; HAVUKAINEN, 2018; VASCONCELOS; LEITÃO; SANTAELLA, 2016).

Além do pH e temperatura, outros fatores também afetam fortemente a produção de biogás, como a razão entre carbono e nitrogênio, dado que as bactérias precisam de elementos essenciais para o seu crescimento e síntese da matéria orgânica. A taxa da carga orgânica aplicada também pode afetar o processo, pois altas taxas provocam rápido crescimento de microrganismos degradadores, que pode causar inibição e intoxicação no meio. Isto faz com que se tenha aumento de produção amônia nas primeiras etapas, que por fim influenciam o processo a ter baixas taxas de produção de metano (LOHANI; HAVUKAINEN, 2018).

3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA

Para escolher um modelo de BDA apropriado para a utilização de vinhaça como substrato, é necessário revisar brevemente os modelos desenvolvidos, existentes e relevantes, além de suas aplicações em reatores reais.

As conversões anaeróbicas estão entre as tecnologias de processamentos biológicos mais antigas e utilizadas pela humanidade, e estão sendo aplicadas e desenvolvidas durante o último século, porém, os maiores avanços estão sendo conquistados nas últimas décadas, como a implementação de modelos matemáticos capazes de descrever as etapas desta conversão (BATSTONE *et al.*, 2002). Segundo Andrews (1969), a modelagem do processo de BDA foi iniciada devido as demandas de operações eficientes de sistemas anaeróbicos no final da década de 60, e desde então, modelos foram criados para diferentes tipos de aplicações, uma vez que os processos são complexos e cada um se aplica a finalidade desejada do trabalho. Entre eles, existem modelos simples que são utilizados exclusivamente para cálculos de máxima produção de biogás considerando a conversão teórica, e outros mais complexos que consideram as taxas de degradação e biodigestão durante todo o processo para cálculos de produções de biogás que se aproximam mais a valores reais (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014).

Os primeiros modelos que foram implementados eram simples e não abrangiam todas as etapas presentes no processo, e neles o foco principal era descrever algum passo limitante responsável pela desestabilização do sistema. Nos primeiros modelos, a etapa de metanogênese era considerada a etapa limitante (SILVA, 2016). Um dos primeiros trabalhos importantes publicado sobre modelagem de BDA foi o de Andrews (1969), que considerou a metanogênese a partir do acetato como o passo limitante do processo, pois as bactérias responsáveis por esta etapa são mais sensíveis. Hill e Barth (1977) propuseram um modelo mais completo em que consideravam duas etapas na modelagem, acidogênese e metanogênese, além de inserirem a hidrólise de materiais insolúveis. Estes primeiros modelos eram fáceis de aplicar, mas apresentavam problemas para descrever completamente o processo de BDA, além de não apresentarem resultados satisfatórios para regimes transientes.

A partir dos modelos iniciais, uma segunda leva de modelos foram propostos, em que ácidos orgânicos eram considerados como principal parâmetro de produção de biogás, além de

cinco grupos principais de bactérias serem inseridos no modelo: acidogênicas (a partir da glicose), duas acetogênicas (a partir do propionato e butirato) e duas metanogênicas (a partir do acetado e hidrogênio) (SILVA, 2016). O modelo precursor dessa nova fase foi o de Mosey (1983), que além de propor os cinco grupos de bactérias, também modelou duas formas de inibição biológica, pelo pH e pela pressão parcial de hidrogênio. Seu modelo (Figura 7) conseguiu prever a instabilidade do processo de BDA quando ocorria sobrecarga orgânica, acarretando o acúmulo de ácidos graxos voláteis.

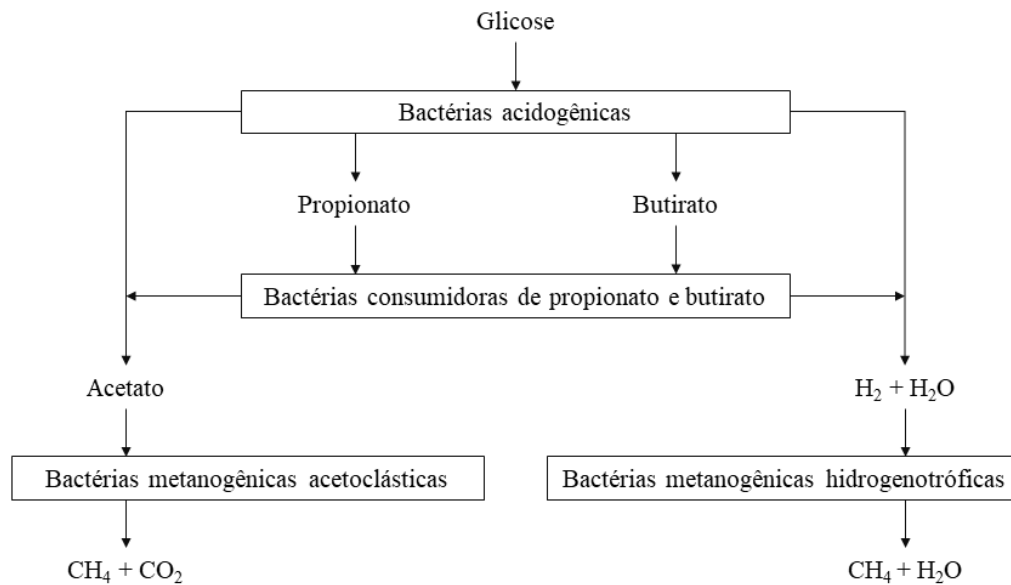


Figura 7. Diagrama do modelo de Mosey (1983).

Após esta abordagem, outros modelos matemáticos foram desenvolvidos seguindo esta mesma linha de modelagem, incluindo os de Costello, Greenfield e Lee (1991), Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993), Kalyuzhnyi *et al.* (1998), Angelidaki *et al.* (1999) e Batstone *et al.* (2000).

Entretanto, com o intuito de produzir um modelo generalista e que abrangesse a maioria dos processos presentes na BDA, a *International Water Association* (IWA) criou um grupo de trabalho (TG-MMADP) que conseguiu criar um modelo base com simulações dinâmicas do processo, e uniformizaram os parâmetros e variáveis propostos em outros modelos. Este modelo foi chamado de *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1), publicado pela IWA em um relatório técnico e científico em 2002, e engloba fenômenos biológicos, químicos, bioquímicos

e físico-químicos que acontecem na BDA do ponto inicial (quebra dos compostos orgânicos) até os produtos finais (CH_4 e CO_2) (BATSTONE *et al.*, 2002).

3.2.1. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)

Como mencionado anteriormente, o ADM1 é um modelo criado pela IWA que descreve a BDA, que tem como objetivo principal a generalização para qualquer processo e substrato utilizado. Segundo Batstone *et al.* (2002), os benefícios e vantagens apresentados por um modelo genérico são: aumento da aplicação, operação e otimização para plantas reais de BDA, maior desenvolvimento de trabalhos com implementação direta do modelo, comparações para validações de estudos e transferência aplicada da tecnologia descrita nas pesquisas para as indústrias.

Originalmente, o ADM1 descreve 7 grupos de bactérias e archaea, 19 taxas de processos bioquímicos, 24 componentes (12 solúveis e 12 particulados), 3 processos cinéticos de transferência gás-líquido, 6 processos cinéticos ácido-base em companhia de 105 parâmetros/variáveis cinéticas e estequiométricas (BATSTONE *et al.*, 2002; NGUYEN, 2014). O modelo, em linhas gerais, engloba duas etapas extracelulares descritas nos processos bioquímicos, desintegração (quebra do material orgânico particulado em proteínas, carboidratos e lipídios) e hidrólise (conversão das proteínas, carboidratos e lipídios em glicose, aminoácidos e ácidos graxos de cadeias longas), dois grupos de bactérias acidogênicas consumidoras de glicose e aminoácidos, três grupos de bactérias acetogênicas consumidoras de butirato, valerato e propionato e dois grupos de bactérias metanogênicas consumidoras de H_2 e acetato (BATSTONE *et al.*, 2002; ELAIUY, 2016).

Além disto, o modelo descreve os processos físico-químicos (com equações de equilíbrio de cargas iônicas na fase líquida e líquido-sólida e equações de transferências líquido-gás) e funções inibidoras, que são: inibição das bactérias por pH, inibição das bactérias metanogênicas acetoclásticas por amônia livre e inibição das bactérias acetogênicas por H_2 (BATSTONE *et al.*, 2002). A Figura 8 descreve o processo modelado pelo ADM1, com as etapas bioquímicas irreversíveis e as etapas físico-químicas reversíveis (direção das setas). Ao fim do processo, as bactérias morrem e acumulam como parte da matéria orgânica inerte. Mais detalhes sobre a modelagem e equações serão apresentadas no tópico de metodologia.

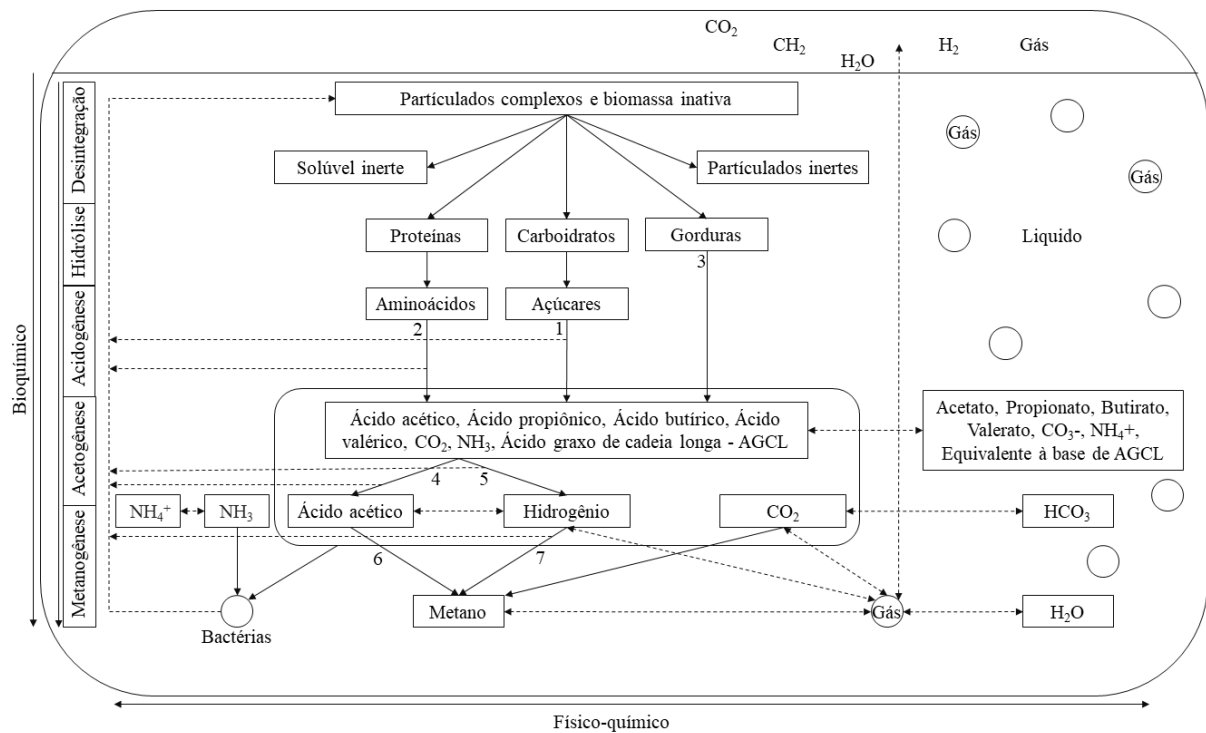


Figura 8. Modelagem da biodigestão anaeróbica pelo modelo AMD1, incluindo processos bioquímicos (1) acidogênese de açúcares; (2) acidogênese de aminoácidos; (3) acetogênese de ácidos graxos de cadeias longas; (4) acetogênese de propionato; (5) acetogênese de butirato e valerato; (6) metanogênese acetoclástica; e (7) metanogênese hidrogênotrófica. Adaptada de Batstone *et al.* (2002) e Nguyen (2014).

3.2.2. Nomenclatura, parâmetros e variáveis

No modelo ADM1, a demanda química de oxigênio (DQO) é a unidade base utilizada em todo o processo e a maioria dos componentes é descrita como kgDQO m^{-3} . Esta medida (DQO) indica a quantidade de oxigênio que está sendo consumido durante o processo de oxidação de matéria orgânica, e determina, indiretamente, a quantidade de compostos orgânicos em algum substrato/águas residuais (ISLAM *et al.*, 2019). A base molar (kmol m^{-3}) é utilizada no modelo para descrever compostos que não possuem DQO, como carbono inorgânico e nitrogênio (BATSTONE *et al.*, 2002). Outras unidades que o modelo utiliza estão listadas na Tabela 7, como as de pressão, temperatura, distância, volume, energia e tempo, que no modelo é sempre caracterizado em dias.

Tabela 7. Unidades do ADM1. Adaptada de Batstone *et al.* (2002).

Medida	Unidade
Concentração	kgDQO m ⁻³
Concentração (sem DQO)	kmolC m ⁻³
Concentração (nitrogênio sem DQO)	kmolN m ⁻³
Pressão	bar
Temperatura	K
Distância	m
Volume	m ³
Energia	J (kJ)
Tempo	d (dia)

Em relação aos parâmetros e variáveis, o modelo trabalha com quatro tipos principais: coeficientes estequiométricos, coeficientes de equilíbrio, parâmetros cinéticos e por fim estados dinâmico e variáveis algébricas. As nomenclaturas utilizadas no modelo e neste trabalho, assim como a descrição dos parâmetros, podem ser vistas na Tabela 8.

3.2.3. Processo matricial (matriz de Petersen)

No modelo ADM1, os processos são integralizados a partir de uma matriz estequiométrica de Petersen, descrita nas Tabelas 9 e 10. Neste modelo, um componente solúvel é indicado por S_i e um componente particulado por X_i . Os componentes são referenciados pelo índice i e os processos por j . Nas Tabelas 9 e 10, são listadas as expressões cinéticas de cada processo (ρ_j), no lado direito da matriz, e a relação entre massa e componentes pelos coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$). A exemplo, tem-se o consumo de H_2 pelas bactérias metanogênicas (Y_{h2}) na componente_{23,12} que gera produção de metano na componente_{9,12} e aumenta a biomassa dessas bactérias na componente_{23,19}. Todos os elementos são expressos em kgDQO e a soma dos coeficientes estequiométricos de cada linha sempre será zero, mantendo o balanço de massa (ELAIUY, 2016).

Tabela 8. Notações e variáveis do modelo ADM1. Adaptada de Batstone *et al.* (2002) e Elaiuy (2016).

Notação	Descrição	Unidade
Coefficientes estequiométricos		
C_i	Teor de carbono no componente i	kmolC kgDQO ⁻¹
N_i	Teor de nitrogênio no componente i	kmolN kgDQO ⁻¹
$v_{i,j}$	Coefficiente da componente i no processo j na matriz de Petersen	Nominalmente kgDQO m ⁻³
$f_{i,j}$	Rendimento do produto i na componente j	kgDQO kgDQO ⁻¹
Constantes e coeficientes de equilíbrio		
$H_{gás}$	Constante da lei dos gases $\equiv K_H^{-1}$	bar M ⁻¹ (bar m ³ kmol ⁻¹)
$K_{a,ácido}$	Coefficiente de equilíbrio ácido-base	M (kmol m ⁻³)
K_H	Coefficiente da lei de Henry	M bar ⁻¹ (kmol m ⁻³ bar ⁻¹)
pK_a	$-\log_{10}[K_a]$	-
R	Constante da lei dos gases ($8,314 * 10^{-2}$)	bar M ⁻¹ K ⁻¹ (bar m ³ kmol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔG	Energia livre	J mol ⁻¹
Taxas e parâmetros cinéticos		
$k_{A/Bi}$	Parâmetro cinético de ácido-base	M ⁻¹ d ⁻¹
k_{dec}	Taxa de decaimento de primeira ordem	d ⁻¹
$I_{i,j}$	Função inibidora do inibidor i no processo j	-
k_{hyd}	Parâmetro de primeira ordem para hidrólise	d ⁻¹
k_{La}	Coefficiente de transferência gás-líquido	d ⁻¹
$K_{i,j}$	50% de concentração inibitória do inibidor i no processo j	kgDQO m ⁻³
$K_{m,j}$	Máxima taxa de consumo do processo j	d ⁻¹
$K_{S,j}$	Coefficiente de meia saturação do componente j	kgDQO m ⁻³
ρ_j	Taxa cinética do processo j	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹
Y_i	Rendimento da biomassa na componente i	kgDQO _{biomassa} kgDQO ⁻¹
$\mu_{máx}$	Taxa máxima de crescimento	d ⁻¹
Estados dinâmicos e variáveis algébricas		
pH	$-\log_{10}[H^+]$	-
$p_{gás,i}$	Pressão do gás i	bar
$P_{gás}$	Pressão total de gás	bar
S_i	Concentração do componente solúvel i	kgDQO m ⁻³
$t_{res,X}$	Tempo de retenção de sólidos	d
T	Temperatura	K
V	Volume	m ³
X_i	Concentração do componente particulado i	kgDQO m ⁻³

Tabela 9. Coeficientes bioquímicos ($v_{i,j}$) e equações cinéticas (ρ_j) para as componentes solúveis do ADM1. Adaptada de Batstone *et al.* (2002).

Componente $\rightarrow i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taxa de processo ρ_j (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)
i	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{ic}	S_{in}	S_i	
C_i	Conteúdo de C	C_{su}	C_{aa}	C_{fa}	C_{va}	C_{bu}	C_{pro}	C_{ac}		C_{ch4}	C_{ic}	C_{SI}	
N_i	Conteúdo de N		N_{aa}									N_{SI}	
1	Desintegração											$f_{sl,xc}$	ρ_1
2	Hidrólise de carboidratos	1											ρ_2
3	Hidrólise de proteínas		1										ρ_3
4	Hidrólise de lipídios	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$									ρ_4
5	Consumo de açúcares	-1				$(1-Y_{su}) f_{bu,su}$	$(1-Y_{su}) f_{pro,su}$	$(1-Y_{su}) f_{ac,su}$	$(1-Y_{su}) f_{h2,su}$		$-\sum C_i v_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$	ρ_5
6	Consumo de aminoácidos		-1		$(1-Y_{aa}) f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{h2,aa}$		$-\sum C_i v_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$	ρ_6
7	Consumo de AGCL			-1				$(1-Y_{fa}) 0,7$	$(1-Y_{fa}) 0,3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$	ρ_7
8	Consumo de valerato				-1		$(1-Y_{c4}) 0,54$	$(1-Y_{c4}) 0,31$	$(1-Y_{c4}) 0,15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$	ρ_8
9	Consumo de butirato					-1		$(1-Y_{c4}) 0,8$	$(1-Y_{c4}) 0,2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$	ρ_9
10	Consumo de propionato						-1	$(1-Y_{pro}) 0,57$	$(1-Y_{pro}) 0,43$		$-\sum C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$	ρ_{10}
11	Consumo de acetato							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\sum C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$	ρ_{11}
12	Consumo de H ₂								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum C_i v_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$	ρ_{12}
13	Decaimento de X_{su}	1											ρ_{13}
14	Decaimento de X_{aa}	1											ρ_{14}
15	Decaimento de X_{fa}	1											ρ_{15}
16	Decaimento de X_{c4}	1											ρ_{16}
17	Decaimento de X_{pro}	1											ρ_{17}
18	Decaimento de X_{ac}	1											ρ_{18}
19	Decaimento de X_{h2}	1											ρ_{19}
		Monossacarídeos (kgDQO m ⁻³)	Aminoácidos (kgDQO m ⁻³)	AGCL (kgDQO m ⁻³)	Valerato total (kgDQO m ⁻³)	Butirato total (kgDQO m ⁻³)	Propionato total (kgDQO m ⁻³)	Acetato total (kgDQO m ⁻³)	Gás H ₂ (kgDQO m ⁻³)	Gás CH ₄ (kgDQO m ⁻³)	Carbono inorgânico (M)	Nitrogênio inorgânico (M)	Inertes solúveis (kgDQO m ⁻³)

Tabela 10. Coeficientes bioquímicos ($v_{i,j}$) e equações cinéticas (ρ_j) para as componentes particulados do ADM1. Adaptada de Batstone *et al.* (2002).

Componente → i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa de processo ρ_j (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)
j Processo ↓	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_I	
C_i Conteúdo de C	C_{xc}	C_{ch}	C_{pr}	C_{li}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	C_{bac}	
N_i Conteúdo de N	N_{xc}		N_{pr}		N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	N_{bac}	
1 Desintegração	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xi,xc}$	ρ_1
2 Hidrólise de carboidratos		-1											ρ_2
3 Hidrólise de proteínas			-1										ρ_3
4 Hidrólise de lipídios				-1									ρ_4
5 Consumo de açúcares					Y_{su}								ρ_5
6 Consumo de aminoácidos						Y_{aa}							ρ_6
7 Consumo de AGCL							Y_{fa}						ρ_7
8 Consumo de valerato								Y_{c4}					ρ_8
9 Consumo de butirato								Y_{c4}					ρ_9
10 Consumo de propionato									Y_{pro}				ρ_{10}
11 Consumo de acetato										Y_{ac}			ρ_{11}
12 Consumo de H ₂											Y_{h2}		ρ_{12}
13 Decaimento de X_{su}					-1								ρ_{13}
14 Decaimento de X_{aa}						-1							ρ_{14}
15 Decaimento de X_{fa}							-1						ρ_{15}
16 Decaimento de X_{c4}								-1					ρ_{16}
17 Decaimento de X_{pro}									-1				ρ_{17}
18 Decaimento de X_{ac}										-1			ρ_{18}
19 Decaimento de X_{h2}											-1		ρ_{19}
	Compósitos (kgDQO m ⁻³)	Carboidratos (kgDQO m ⁻³)	Proteínas (kgDQO m ⁻³)	Lipídios (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de açúcar (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de aminoácidos (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de AGCL (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de valerato (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de propionato (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de acetato (kgDQO m ⁻³)	Degradadores de H ₂ (kgDQO m ⁻³)	Inertes particulados (kgDQO m ⁻³)	

4. METODOLOGIA

4.1. PANORAMA GERAL

Este trabalho é embasado no modelo descrito por Batstone *et al.* (2002) chamado de *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) e criado pelo grupo de trabalho da *International Water Association* (IWA – Reino Unido). O modelo descreve o comportamento cinético completo de um reator de mistura completa, com equacionamentos tanto da parte líquida quanto da parte gasosa.

Na primeira fase de desenvolvimento do trabalho, o objetivo principal foi o estudo das aplicações do modelo ADM1 para verificar o seu uso em simulações de produção de biogás. Além disto, foi feito o estudo da viabilidade da implementação do modelo em alguns softwares citados por trabalhos anteriores, como *Aquasim* e *Matlab*, uma vez que o modelo exige a inserção de grande número de variáveis. Desta forma, o escopo do trabalho foi fechado e o estudo completo da BDA (hidrólise até metanogênese) com equacionamentos dos processos bioquímicos e físico-químicos foi realizado.

Após o entendimento do modelo e suas aplicações, foi realizada a modelagem na plataforma de simulação e dois trabalhos foram utilizados para validação da implementação. Ainda, modificações propostas e utilizadas por Nguyen (2014) foram também implementados no modelo deste trabalho para melhorar a eficiência no cálculo de pH do reator devido à importância desta variável na BDA. Com as validações feitas, a segunda etapa do trabalho foi realizada. Nesta etapa, dados reais de produção de etanol advindos de usinas do Centro-Oeste foram tabelados e os valores de vinhaça de cana-de-açúcar foram estimados a partir de um fator de conversão, e assim, esses dados foram inseridos no modelo juntos aos parâmetros iniciais do fracionamento da vinhaça (DQO) exigidos para a modelagem.

Em seguida, foram gerados dados de produção de biogás, porcentagem de CH₄ e CO₂, assim como gráficos de consumo de todas as variáveis do processo a partir do modelo. Nesta etapa, os resultados foram analisados e discutidos á nível de produção regional. E por fim, os dados de produção de biogás gerados pelo modelo foram utilizados para estimar a quantidade de emissões evitadas pela utilização do biogás (estimado pelo modelo) produzido nas usinas,

mostrando a aplicabilidade de modelos matemáticos nas indústrias para monitoramento da produção de biogás. O detalhamento da metodologia seguida no trabalho é descrito nos tópicos a seguir.

4.2. DADOS DAS USINAS

Para este trabalho, dados de 71 usinas do Centro-Oeste foram coletados. A lista de usinas em funcionamento foi obtida a partir de dados disponibilizados pela União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), que possui acervo atualizado de usinas de todo o Brasil. Ao todo, foram adquiridos dados de 38 usinas do estado do Goiás, 12 usinas do estado do Mato Grosso e 21 usinas do estado do Mato Grosso do Sul. A disposição das usinas é mostrada na Figura 9, onde é possível observar o grande número de usinas do estado do Goiás.

Os dados de produção de vinhaça foram obtidos a partir dos dados de produção de etanol da última safra (2019/2020) das usinas do Centro-Oeste. Esses dados foram colhidos através de informações dispostas nos sites das próprias usinas, relatórios de sustentabilidade das empresas responsáveis pelas usinas e relatórios de impactos ambientais dispostos pelo governo da região. Os dados de etanol foram utilizados pois são dispostos ao público pelas usinas, ao contrário dos dados de produção de vinhaça, que não são encontrados facilmente e o acervo de informações publicadas é limitado.

Por fim, para se obter os dados de produção volumétrica de vinhaça, a proporção média de conversão demonstrada por Lopes *et al.* (2016) foi utilizada, para evitar tanto uma superestimação na simulação de produção de biogás quanto para padronizar os resultados. Desta forma, para cada litro de etanol produzido pelas usinas, 12 litros de vinhaça serão considerados como resíduos do processo. Esta relação também foi citada por Neto *et al.* (2019) em estudo mais recentes sobre produção de biocombustíveis. A lista com todas as usinas, dados de produção de etanol e vinhaça convertida está disposta no Anexo 1.

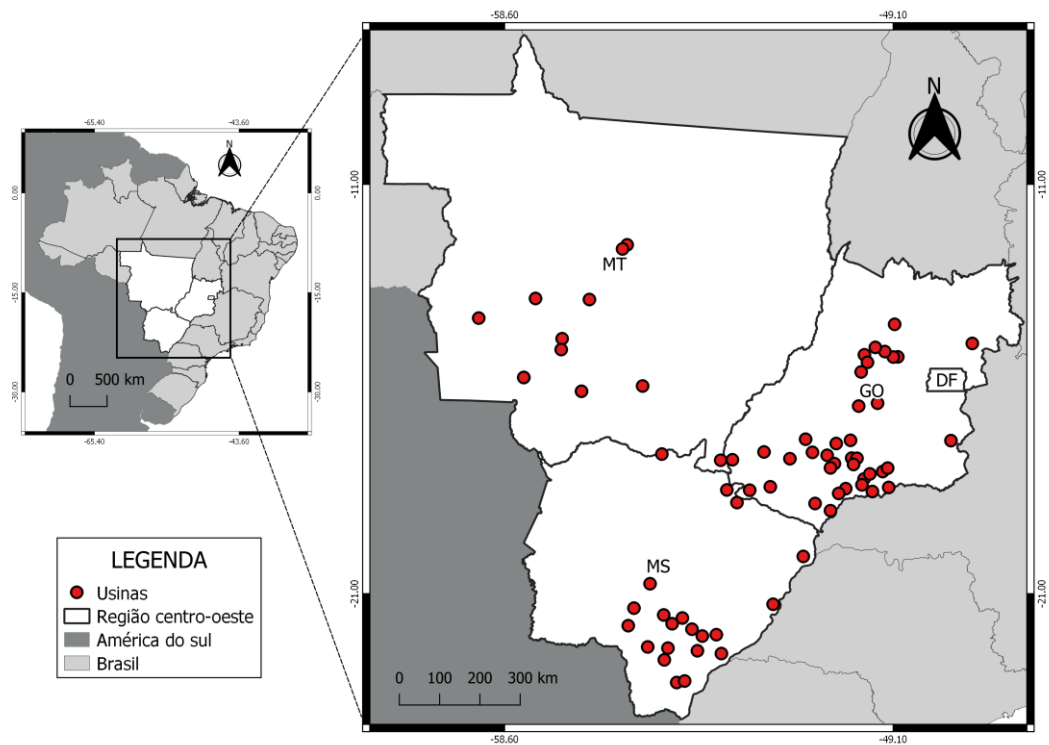


Figura 9. Disposição espacial das usinas sucroalcooleiras utilizadas no trabalho.

4.2.1. Fracionamento da vinhaça

Uma das maiores complicações citadas por autores que trabalharam com o modelo ADM1 é o fracionamento do material orgânico em termos de DQO exigido como dado de entrada para o modelo, uma vez que o sucesso do modelo recai sobre o conhecimento acurado das características do substrato (KOCH *et al.*, 2010; WICHERN *et al.*, 2009). Segundo Poggio *et al.* (2016), essa problemática é explicada pela dificuldade da aplicação de métodos padrões para a análise, em termos de DQO, de águas residuais com muita matéria orgânica, como a vinhaça.

Tendo isto em vista, foi feita uma busca na literatura por trabalhos em que houvesse caracterização e fracionamento da vinhaça de cana-de-açúcar em termos de DQO para padronizar a modelagem. Assim, o trabalho de Barrera *et al.* (2015) foi escolhido por apresentar vinhaça com características parecidas com as da vinhaça produzida no Brasil, como a DQO, e apresentar o fracionamento completo do substrato. A DQO média neste trabalho é de 32,57 kgDQO m⁻³, valor próximo ao encontrado por Elia Neto *et al.* (2009), 31,51 kgDQO m⁻³, ao

analisarem as águas residuais de usinas no Brasil na safra de 2007, pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC). Na Tabela 11 é listado o fracionamento da vinhaça, esses dados foram utilizados como dados de entrada para o modelo durante toda simulação. A explicação de cada variável será dada com mais detalhes no tópico 4.3.2., e as variáveis que não aparecem nesta lista foram obtidas a partir do trabalho de referência para validação da modelagem do ADM1 descrito por Rosén e Jeppsson (2006).

Tabela 11. Fracionamento da vinhaça em termos de DQO para utilização como dados de entrada do modelo ADM1. Adaptada de Barrera *et al.* (2015).

Componente	Descrição	Valor (kgDQO m⁻³)
Solúveis		
S _{su}	Concentração de açúcar	16,87
S _{aa}	Concentração de aminoácidos	2,91
S _{fa}	Concentração de AGCL	0,045
S _{ac}	Concentração de ácido acético	0,68
S _{SI}	Concentração de inertes	8,49
DQO _S	Concentração de DQO solúvel	28,99
Particulados		
X _{ch}	Concentração de carboidratos	3,46
X _{pr}	Concentração de proteínas	0,045
X _{li}	Concentração de lipídios	0,07
X _I	Concentração de inertes	0,00
X _c	Concentração de compósitos	0,00
DQO _P	Concentração de DQO particulada	3,58
DQO _T	Concentração total de DQO	32,57
Cátion _T	Concentração total de cátions	0,16*
Anión _T	Concentração total de ânions	0,037*

*Unidades em kmol m⁻³

4.3. MODELAGEM (ADM1)

4.3.1. Matlab

Visto que um dos objetivos do trabalho é a implementação do modelo ADM1, o software *Matlab* foi escolhido como plataforma de simulação. Este software é uma ferramenta prestigiada e possui alto grau de aplicabilidade. A plataforma oferece um sistema interativo que integra tanto cálculos numéricos de variados tipos de sistemas matemáticos, como os sistemas com equações do tipo *Stiff* e visualizações de resultados (HIGHAM; HIGHAM, 2016).

Um sistema é chamado *Stiff* quando é caracterizado pelo fato de que em sua solução numérica, as variáveis que não sofrem alterações em tempos maiores podem ser consideravelmente perturbadas pelas soluções das variáveis afetadas em tempos mais curtos, como as equações bioquímicas que descrevem a BDA (HAIER; WANNER, 1999). Além disto, o modelo estudado possui variações que duram frações de segundos até vários dias, o que o torna ainda mais um sistema do tipo *Stiff*. Este problema levou a escolha do *Matlab* como plataforma de simulação para as equações diferenciais ordinárias geradas pelo ADM1, uma vez que o software possui resolvidores chamados de *ODE solvers*, especificamente o *ODE23s* (Método de Runge-Kutta explícito de segunda ordem), que resolvem a maioria dos sistemas *Stiffs* com grande acurácia e diminuem os erros locais gerados pela utilização de grande quantidade de equações, caso do ADM1 (KULIKOV; WEINER, 2020).

4.3.2. Modelo e implementação

A implementação do ADM1 é feita por meio de modelagem de combinações de equações diferenciais e algébricas (DAE) ou apenas equações diferenciais (DE), porém neste trabalho foi escolhida a rota DAE por apresentar resultados mais acurados. A Figura 10 mostra o sistema padrão (reator CSTR) modelado pelo ADM1, com as entradas, reações em fases líquidas, líquido-gasosas e gasosas, além das saídas dos produtos obtidos.

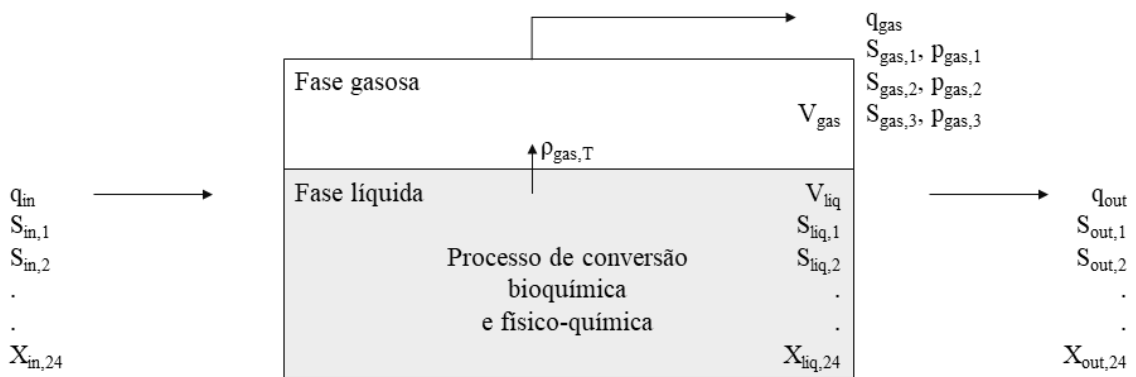


Figura 10. Esquema do reator modelado no ADM1, onde q ($m^3 d^{-1}$) é o fluxo de matéria orgânica do reator, $S_{in,i}$ são os componentes solúveis e $X_{in,i}$ os particulados. Fonte: Batstone *et al.* (2002).

A Figura 10 mostra que os componentes de entrada e de saída possuem subíndices numéricos representados pela letra *i*, que representam as 36 variáveis do estado dinâmico do modelo, as quais estão descritas na Tabela 12, com as respectivas unidades.

Tabela 12. Componentes e unidades do ADM1.

No.	Componentes do modelo	Descrição	Unidade
1	S_{su}	Monossacarídeos (açúcares)	kgDQO m ⁻³
2	S_{aa}	Aminoácidos	kgDQO m ⁻³
3	S_{fa}	AGCL	kgDQO m ⁻³
4	S_{va}	Valerato total	kgDQO m ⁻³
5	S_{bu}	Butirato total	kgDQO m ⁻³
6	S_{pro}	Propiano total	kgDQO m ⁻³
7	S_{ac}	Acetato total	kgDQO m ⁻³
8	S_{h2}	Gás hidrogênio solúvel	kgDQO m ⁻³
9	S_{ch4}	Gás metano solúvel	kgDQO m ⁻³
10	S_{IC}	Carbono inorgânico	kgDQO m ⁻³
11	S_{IN}	Nitrogênio inorgânico	kgDQO m ⁻³
12	S_I	Solúveis inertes	kgDQO m ⁻³
13	X_c	Compósitos	kgDQO m ⁻³
14	X_{ch}	Carboidratos	kgDQO m ⁻³
15	X_{pr}	Proteínas	kgDQO m ⁻³
16	X_{li}	Lipídios	kgDQO m ⁻³
17	X_{su}	Degradadores de açúcar	kgDQO m ⁻³
18	X_{aa}	Degradadores de aminoácidos	kgDQO m ⁻³
19	X_{fa}	Degradadores de AGCL	kgDQO m ⁻³
20	X_{c4}	Degradadores de valerato e butirato	kgDQO m ⁻³
21	X_{pro}	Degradadores de propionato	kgDQO m ⁻³
22	X_{ac}	Degradadores de acetado	kgDQO m ⁻³
23	X_{h2}	Degradadores de hidrogênio	kgDQO m ⁻³
24	X_I	Particulados inertes	kgDQO m ⁻³
25	S_{cat}	Cátions totais	kmol m ⁻³
26	S_{an}	Ânions totais	kmol m ⁻³
27	S_{va-}	Íons valerato	kgDQO m ⁻³
28	S_{bu-}	Íons butirato	kgDQO m ⁻³
29	S_{pro-}	Íons propionato	kgDQO m ⁻³
30	S_{ac-}	Íons acetato	kgDQO m ⁻³
31	S_{hco3-}	Íons bicarbonato	kmol C m ⁻³
32	S_{nh3}	Âmonia	kmol N m ⁻³
33	$S_{gas,h2}$	Gás hidrogênio	kgDQO m ⁻³
34	$S_{gas,ch4}$	Gás metano	kgDQO m ⁻³
35	$S_{gas,co2}$	Gás dióxido de carbono	kmol C m ⁻³
36	S_{H+}	Íons H ⁺	kmol H ⁺ m ⁻³

No modelo, também são equacionados 19 processos de conversão biológica (ρ_j) da matéria orgânica, presentes em todo processo de biodigestão anaeróbica e implementados na plataforma de simulação. Estes processos e suas taxas de conversão são apresentados na Tabela 13 (BATSTONE *et al.*, 2002).

Funções de inibição também foram implementadas na simulação, uma vez que o processo de biodigestão anaeróbia possui substâncias inibitórias de bactérias degradadoras. As funções de inibição do ADM1 estão exemplificadas na Tabela 14.

Tabela 13. Expressões cinéticas das conversões biológicas no ADM1.

No.	Processo	Taxa de conversão (kgDQO m ⁻³)
1	Desintegração	$\rho_1 = k_{dis} X_c$
2	Hidrólise de carboidratos	$\rho_2 = k_{hyd,ch} X_{ch}$
3	Hidrólise de proteínas	$\rho_3 = k_{hyd,pr} X_{pr}$
4	Hidrólise de lipídios	$\rho_4 = k_{hyd,li} X_{li}$
5	Consumo de açúcares	$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_{5,6}$
6	Consumo de aminoácidos	$\rho_6 = k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{5,6}$
7	Consumo de AGCL	$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7$
8	Consumo de valerato	$\rho_8 = k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va}} I_{8,9}$
9	Consumo de butirato	$\rho_9 = k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} I_{8,9}$
10	Consumo de propionato	$\rho_{10} = k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10}$
11	Consumo de acetato	$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11}$
12	Consumo de hidrogênio	$\rho_{12} = k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} X_{h2} I_{12}$
13	Decaimento de degradadores de açúcar	$\rho_{13} = k_{dec,X_{su}} X_{su}$
14	Decaimento de degradadores de aminoácidos	$\rho_{14} = k_{dec,X_{aa}} X_{aa}$
15	Decaimento de degradadores de AGCL	$\rho_{15} = k_{dec,X_{fa}} X_{fa}$
16	Decaimento de degradadores de valerato e butirato	$\rho_{16} = k_{dec,X_{c4}} X_{c4}$
17	Decaimento de degradadores de propionato	$\rho_{17} = k_{dec,X_{pro}} X_{pro}$
18	Decaimento de degradadores de acetato	$\rho_{18} = k_{dec,X_{ac}} X_{ac}$
19	Decaimento de degradadores de hidrogênio	$\rho_{19} = k_{dec,X_{h2}} X_{h2}$

Tabela 14. Expressões de processos com inibição no ADM1.

Função de inibição	Expressão
$I_{5,6} = I_{pH,aa} I_{IN,lim}$	Função de inibição de pH e nitrogênio inorgânico para degradadores de açúcar e aminoácidos
$I_7 = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,fa}$	Função de inibição de pH, nitrogênio inorgânico e hidrogênio para degradadores de AGCL
$I_{8,9} = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,c4}$	Função de inibição de pH, nitrogênio inorgânico e hidrogênio para degradadores de butirato e valerato
$I_{10} = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{h2,pro}$	Função de inibição de pH, nitrogênio inorgânico e hidrogênio para degradadores de propianato
$I_{11} = I_{pH,ac} I_{IN,lim} I_{nh3}$	Função de inibição de pH, nitrogênio inorgânico e amônia livre para degradadores de acetato
$I_{12} = I_{pH,h2} I_{IN,lim}$	Função de inibição de pH, nitrogênio inorgânico para degradadores de hidrogênio
$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,IN}}{S_{IN}}}$	Função de inibição de nitrogênio inorgânico
$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,fa}}}$	Função de inibição de hidrogênio em degradadores de AGCL
$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,c4}}}$	Função de inibição de hidrogênio em degradadores de valerato e butirato
$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2,pro}}}$	Função de inibição de hidrogênio em degradadores de propianato
$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh3}}{K_{I,nh3}}}$	Função de inibição de amônia livre

Para as simulações, um volume constante é considerado para simplificação do problema, assim como as vazões de entrada e saída ($q_{in} = q_{out} = q$). Para cada componente do modelo, o balanço de carga é considerado (Acumulação = Entrada – Saída + Reação) e 35 EDOs são geradas, descrevendo o comportamento do reator. As Equações 4.1 e 4.2 representam este balanço para a fase líquida dos componentes solúveis e particulados.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{in,i} - S_{liq,i}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad (4.2)$$

Onde $\sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j}$ é a soma das taxas cinéticas específicas dos processos j multiplicadas pelos coeficientes de conversão (Tabelas 9 e 10) do componente i no processo j . Além das equações mostradas na Tabela 13, também é necessário adicionar à implementação equações de taxa de transferência líquido-gás, demonstradas nas Equações 4.3, 4.4 e 4.5.

$$\rho_{T,H_2} = k_L a (S_{liq,H_2} - 16K_{H,H_2} p_{gas,H_2}) \quad (4.3)$$

$$\rho_{T,CH_4} = k_L a (S_{liq,CH_4} - 64K_{H,CH_4} p_{gas,CH_4}) \quad (4.4)$$

$$\rho_{T,IC} = k_L a (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gas,CO_2}) \quad (4.5)$$

Em que $\rho_{T,i}$ é a taxa de transferência do gás i e S_{liq,CO_2} é a fração de CO_2 presente na quantidade de carbono inorgânico do substrato. Para os íons presentes na biodigestão, também são modeladas equações de taxas de reação, mostradas a seguir pela Equação 4.6.

$$\rho_{A,i} = k_{A,B,i} [S_i (K_{a,i} + S_{h^+}) - K_{a,i} S_i] \quad (4.6)$$

Onde i representa o íon i , $K_{a,i}$ é o coeficiente de equilíbrio ácido-base para o ácido i , S_{h^+} é a concentração de íons H^+ e $k_{A,B,i}$ é o parâmetro cinético de ácido-base para o ácido i . Dessas equações, novas EDOs são construídas e implementadas no modelo, exemplificadas pela Equação 4.7.

$$\frac{dS_i}{dt} = -\rho_{A,i} \quad (4.7)$$

As equações para a fase gasosa seguem o mesmo princípio das equações da fase líquida, exceto pela ausência da adição de fluxo influente (BATSTONE *et al.*, 2002). Para um sistema com volume de gás constante, a implementação foi feita pela Equação 4.8.

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{S_{gas,i} q_{gas}}{V_{liq}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (4.8)$$

O termo $\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$ é necessário pois a taxa cinética de transferência de gás é específica do volume de líquido. Para cátions e ânions, as EDOs das Equações 4.9 e 4.10 foram implementadas no modelo.

$$\frac{d_{cat^+}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{cat_f^+} - S_{cat^+}) \quad (4.9)$$

$$\frac{d_{an^-}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (S_{an_f^-} - S_{an^-}) \quad (4.10)$$

As pressões de cada gás são calculadas com a ajuda da lei dos gases e fatores de conversão de gás em unidades de kgDQO (16, 64 e 1) de acordo com Batstone *et al.* (2002). As Equações 4.11, 4.12 e 4.13 mostram o processo de cálculo de pressão, e a Equação 4.14 é a soma de todas as pressões.

$$P_{gas,h2} = S_{gas,h2} \frac{RT_{op}}{16} \quad (4.11)$$

$$P_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} \frac{RT_{op}}{64} \quad (4.12)$$

$$P_{gas,co2} = S_{gas,co2} RT_{op} \quad (4.13)$$

$$P_{gas} = P_{gas,h2} + P_{gas,ch4} + P_{gas,co2} + P_{gas,h20} \quad (4.14)$$

Por fim, o fluxo de gás que sai do reator (biogás) pode ser calculado pela Equação 4.15, onde k_p é constante do tubo por onde o gás escoar, essa constante é relacionada com a fricção entre gás e tubo. O fator $\frac{P_{gas}}{P_{atm}}$ foi adicionado para que se obtenha o fluxo à pressão atmosférica.

$$q_{gas} = k_p (P_{gas} - P_{atm}) \frac{P_{gas}}{P_{atm}} \quad (4.15)$$

4.3.3. Modificações propostas no modelo

Duas modificações foram realizadas no modelo para ajuste de resultados e otimização da capacidade preditiva, além de evitar erros durante a geração dos resultados. As alterações foram propostas no trabalho de Nguyen (2014). Ambas concernem sobre o pH do reator, uma sobre o cálculo dessa variável no reator e outra sobre as funções inibidoras que ela causa.

Para o cálculo de inibição por pH em sistemas contínuos, como o deste trabalho, Rosén e Jeppsson (2006) sugeriram a utilização da função inibidora de Hill ao invés das sugeridos no trabalho original do modelo ADM1, em razão da eliminação de instabilidades numéricas, pois

a variável S_{H^+} influencia todas as outras e causa erros. As equações a seguir descrevem como a função inibidora foi calculada.

$$I_{pH,aa} = \frac{(pH_{Lim,aa})^{n_{aa}}}{(S_{H^+})^{n_{aa}} + (pH_{Lim,aa})^{n_{aa}}} \quad (4.16)$$

$$I_{pH,ac} = \frac{(pH_{Lim,ac})^{n_{ac}}}{(S_{H^+})^{n_{ac}} + (pH_{Lim,ac})^{n_{ac}}} \quad (4.17)$$

$$I_{pH,h2} = \frac{(pH_{Lim,h2})^{n_{h2}}}{(S_{H^+})^{n_{h2}} + (pH_{Lim,h2})^{n_{h2}}} \quad (4.18)$$

Onde $I_{pH,i}$ é a função inibidora da espécie degradadora do componente i e $pH_{Lim,i}$ é constante de inibição do componente i , calculado a partir dos limites superiores e inferiores de pH das bactérias degradadoras (pH_{LL} e pH_{UL}) Equação 4.19.

$$pH_{Lim,i} = 10^{\frac{pH_{LL,i} + pH_{UL,i}}{2}} \quad (4.19)$$

Os coeficientes n_{aa} , n_{ac} e n_{h2} são calculados a partir da Equação 4.20.

$$n_i = \frac{3}{pH_{UL,i} - pH_{LL,i}} \quad (4.20)$$

A segunda alteração foi feita no cálculo da concentração dos íons H^+ , ou seja, o valor de pH do reator. Esta variável pode ser modelada de várias maneiras, como proposto no trabalho de Rosén e Jeppsson (2006), porém, como citado no início deste tópico, a maioria das variáveis sofrem influência da variável S_{H^+} , que por consequência gera erros durante o processo de simulação. Por esta razão, Thamsiriroj e Murphy (2011) propuseram a redução do cálculo de íons H^+ , que é a soma dos outros componentes de íons, para apenas um cálculo de estado ($\frac{dS_{H^+}}{dt}$), e esta alteração foi utilizada neste trabalho. A implementação desta mudança, assim como todo o código do modelo de biodigestão anaeróbica da vinhaça foram programados em *Matlab*.

4.3.4. Validação da implementação

Para validação da implementação, dois artigos foram utilizados, um de simulação com estado estacionário e outro com estado dinâmico. Para confirmação da implementação, dados simulados de produção de biogás, metano e ácidos graxos de cadeias longas (AGCL) foram comparados.

O trabalho de Rosén e Jeppsson (2006) foi utilizado para testar a funcionalidade do estado estacionário da implementação. Este trabalho é utilizado por outros autores (BARRERA *et al.*, 2015; ELAIUY *et al.*, 2018) como trabalho base por conter detalhamento do modelo, assim como a descrição de todas os parâmetros biológicos e cinéticos utilizados durante a modelagem da BDA. Na Tabela 15 estão as informações descritas do modelo ADM1 para um digestor mesofílico.

Tabela 15. Características do modelo ADM1 em estado estacionário de Rosén e Jeppsson (2006) utilizadas para validação.

Característica	Valor	Unidade
Volume do digestor	$V_{liq} = 3400$	m^3
	$V_{gas} = 300$	
	$V = 3700$	
Temperatura	$T_{op} = 35$	$^{\circ}C$
Vazão	$q = 170$	$m^3 d^{-1}$

Para a segunda verificação da implementação, em estado dinâmico, o trabalho de Thamsiriroj e Murphy (2011) foi utilizado, dado que este artigo possui condições específicas para substratos sólidos (silagem de capim) e listas de informações acerca da simulação, assim como imagens que permitem o uso do trabalho para fins de comparação. Este trabalho também foi utilizado por Nguyen (2014) para validar sua implementação. A Tabela 16 mostra as características do sistema implementado pelos autores.

Tabela 16. Características do modelo ADM1 em estado dinâmico de Thamsiriroj e Murphy (2011) utilizadas para validação.

Característica	Valor	Unidade
Volume do digestor	$V_{liq} = 0,312$	m^3
	$V_{gas} = 0,160$	
	$V = 0,472$	
Temperatura	$T_{op} = 37$	$^{\circ}C$
Vazão	$q = 1,68 \times 10^{-3}$	$m^3 d^{-1}$

4.3.5. Dados de entrada e estimativas iniciais

O ADM1 exige uma grande quantidade de parâmetros como dados de entrada para o seu funcionamento, dentre eles, parâmetros estequiométricos, bioquímicos, físico e físico-químicos. Batstone *et al.* (2002), criadores do modelo, disponibilizam estes parâmetros em sua publicação, porém alguns valores, como os da taxa de hidrólise (k_{hyd}), foram reportados por Barrera *et al.* (2015) como superestimados por conta do substrato caracterizado no modelo original, o que acarreta em superestimação de resultados simulados. Os autores indicam que para cada substrato, uma análise de sensibilidade seja feita, para que se obtenha valores próprios dos parâmetros do modelo para cada tipo de substrato. Desta forma, os dados de entrada foram retirados de três trabalhos, os parâmetros padrões de Batstone *et al.* (2002) e Rosén e Jeppsson (2006), e os parâmetros que concernem à vinhaça de Elaiuy *et al.* (2018), que analisaram a sensibilidade do modelo à BDA da vinhaça e obtiveram valores diferentes e otimizados para algumas das variáveis do modelo. Todas os parâmetros, assim como suas unidade e valores estão listados nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17. Valores utilizados para os parâmetros estequiométricos do ADM1.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$f_{sI,xc}$	0,1	-	$f_{ac,su}$	0,40755	-
$f_{xI,xc}$	0,26	-	N_{bac}	0,00625	Kmol N kgDQO ⁻¹
$f_{ch,xc}$	0,4	-	C_{bu}	0,025	Kmol C kgDQO ⁻¹
$f_{pr,xc}$	0,2	-	C_{pro}	0,0268	Kmol C kgDQO ⁻¹
$f_{li,xc}$	0,04	-	C_{ac}	0,03125	Kmol C kgDQO ⁻¹
N_{xc}	0,002	Kmol N kgDQO ⁻¹	C_{bac}	0,03125	Kmol C kgDQO ⁻¹
N_I	0,002	Kmol N kgDQO ⁻¹	Y_{su}	0,1	-
N_{aa}	0,007	Kmol N kgDQO ⁻¹	$f_{h2,aa}$	0,06	-
C_{xc}	0,0279	Kmol C kgDQO ⁻¹	$f_{va,aa}$	0,23	-
C_{sI}	0,03	Kmol C kgDQO ⁻¹	$f_{bu,aa}$	0,26	-
C_{ch}	0,0313	Kmol C kgDQO ⁻¹	$f_{pro,aa}$	0,05	-
C_{pr}	0,03	Kmol C kgDQO ⁻¹	$f_{ac,aa}$	0,4	-
C_{li}	0,022	Kmol C kgDQO ⁻¹	C_{va}	0,024	Kmol C kgDQO ⁻¹
C_{xI}	0,03	Kmol C kgDQO ⁻¹	Y_{aa}	0,08	-
C_{su}	0,0313	Kmol C kgDQO ⁻¹	Y_{fa}	0,06	-
C_{aa}	0,03	Kmol C kgDQO ⁻¹	Y_{c4}	0,06	-
$f_{fa,li}$	0,95	-	Y_{pro}	0,04	-
C_{fa}	0,0217	Kmol C kgDQO ⁻¹	C_{ch4}	0,00156	Kmol C kgDQO ⁻¹
$f_{h2,su}$	0,19055	-	Y_{ac}	0,05	-
$f_{bu,su}$	0,1328	-	Y_{h2}	0,06	-
$f_{pro,su}$	0,2691	-			

Tabela 18. Valores utilizados para os parâmetros bioquímicos do ADM1.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
k_{dis}	0,5	d^{-1}	$K_{S,pro}$	0,0173	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{hyd,ch}$	0,66	d^{-1}	$KI_{h2,pro}$	$3,5e-6$	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{hyd,pr}$	0,66	d^{-1}	$k_{m,ac}$	4,753	d^{-1}
$k_{hyd,li}$	0,66	d^{-1}	$K_{S,ac}$	0,0634	$kgDQO\ m^{-3}$
$K_{S,IN}$	1	M	$K_{I,nh3}$	0,0018	M
$k_{m,su}$	30	d^{-1}	$pH_{UL,ac}$	7	-
$K_{S,SU}$	$1e-4$	$kgDQO\ m^{-3}$	$pH_{LL,ac}$	6	-
$pH_{UL,aa}$	5,5	-	$k_{m,h2}$	35	d^{-1}
$pH_{LL,aa}$	4	-	$K_{S,h2}$	$7e-6$	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,aa}$	50	d^{-1}	$pH_{UL,h2}$	6	-
$K_{S,aa}$	0,3	$kgDQO\ m^{-3}$	$pH_{LL,h2}$	5	-
$k_{m,fa}$	6	d^{-1}	$k_{dec,Xsu}$	0,02	d^{-1}
$K_{S,fa}$	0,4	$kgDQO\ m^{-3}$	$k_{dec,Xaa}$	0,02	d^{-1}
$KI_{h2,fa}$	$5e-6$	$kgDQO\ m^{-3}$	$k_{dec,Xfa}$	0,02	d^{-1}
$k_{m,c4}$	20	d^{-1}	$k_{dec,Xc4}$	0,02	d^{-1}
$K_{S,c4}$	0,2	$kgDQO\ m^{-3}$	$k_{dec,Xpro}$	0,02	d^{-1}
$KI_{h2,c4}$	$1e-5$	$kgDQO\ m^{-3}$	$k_{dec,Xac}$	0,02	d^{-1}
$k_{m,pro}$	9	d^{-1}	$k_{dec,Xh2}$	0,02	d^{-1}

Tabela 19. Valores utilizados para os parâmetros físico-químicos e físicos do ADM1.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
R	0,083145	$bar\ M^{-1}\ K^{-1}$	$k_{A,Bac}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$
T_{base}	298,15	K	$k_{A,Bco2}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$
T_{op}	308,15	K	$k_{A,BIN}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$
K_w	2,08	$M\ 10^{-14}$	P_{atm}	1,013	bar
$K_{a,va}$	$10^{-4,86}$	M	$p_{gas,h20}$	0,0557	bar
$K_{a,bu}$	$10^{-4,82}$	M	k_p	$5e4$	$m^3\ d^{-1}\ bar^{-1}$
$K_{a,pro}$	$10^{-4,88}$	M	k_{La}	150	d^{-1}
$K_{a,ac}$	$10^{-4,76}$	M	$K_{H,co2}$	0,0271	$M_{liq}\ bar^{-1}$
$K_{a,co2}$	$4,94e-7$	M	$K_{H,ch4}$	0,00116	$M_{liq}\ bar^{-1}$
$K_{a,IN}$	$1,11e-9$	M	$K_{H,h2}$	$7,38e-4$	$M_{liq}\ bar^{-1}$
$k_{A,Bva}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$	V_{liq}	10.000	m^3
$k_{A,Bbu}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$	V_{gas}	3.000	m^3
$k_{A,Bpro}$	$1e10$	$M^{-1}\ d^{-1}$	V	13.000	m^3

Além da necessidade de computar os parâmetros reacionais, o modelo também exige a entrada de estimativas iniciais para as 36 variáveis de estado, pois o método de Runge-Kutta é um problema de valor inicial, e seu funcionamento depende das variáveis para $t = 0$. As estimativas iniciais foram geradas de acordo com a metodologia recomendada por Rieger *et al.* (2012), onde uma simulação longa (>100 dias) é feita e os valores das variáveis em estado estacionário no final da simulação são utilizados como condições iniciais do modelo.

4.4. CÁLCULO DE EMISSÕES EVITADAS A PARTIR DO USO DE BIOGÁS

Para o cálculo de emissões evitadas em ton CO₂-eq de gases do efeito estufa (GEE) foram utilizados dois cenários comparativos (Cenário I: Emissões por combustão de biogás - E_{EBG} e Cenário II - Emissões pelo uso de combustíveis fósseis para produção de eletricidade E_{CE}) em relação a um cenário base de emissões causadas pelo uso da vinhaça em fertirrigação - E_{FG}.

No cenário base, as emissões de GEE causadas pela atividade de fertirrigação com vinhaça - estratégia adotada por a maioria das usinas sucroalcooleiras do Brasil - foram utilizadas. Neste cenário, emissões de CH₄, CO₂ e N₂O foram contabilizadas em razão da equivalência de CO₂. Os fluxos de maior taxa nesse cenário são os de CO₂ e N₂O, pois como mostrado por Oliveira (2010) em seu trabalho, onde contabilizou os fluxos de GEE em plantações de cana-de-açúcar fertirrigadas por vinhaça, o CH₄ possui pouca participação na emissão total quando a vinhaça é utilizada como fertilizante. Para este cenário, os fatores de emissões descritos por Oliveira *et al.* (2013) foram utilizados.

O cenário I, para fins de comparação, foi considerado como sendo as emissões causadas pela combustão direta do biogás, que possui fatores específicos de emissões de GEE descritos por Gebrezgabher *et al.* (2016).

Para o cenário II, o potencial energético alcançado pelo uso do biogás foi calculado a partir das Equações 4.21 e 4.22, utilizadas na metodologia descrita por Bilotta e Ross (2016) ao equacionarem as emissões evitadas do uso de biogás para o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC).

$$PCI_D = (\%CH_4) \cdot \rho_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} \cdot k \quad (4.21)$$

Onde, PCI_D é o poder calorífico inferior disponível (kWh Nm⁻³) pela %CH₄ do biogás (valor simulado pelo ADM1), ρ_{CH₄} é o peso específico do CH₄ (kg Nm⁻³), PCI_{CH₄} é o poder calorífico inferior do CH₄ (kcal kg⁻¹) e k é utilizado para conversão de unidade (4,19 kWh 3600⁻¹).

$$P_E = Q_{CH_4} \cdot PCI_D \cdot \eta_{MT} \quad (4.22)$$

Onde, P_E é a potência elétrica disponível (kWh d^{-1}), Q_{CH_4} é a vazão normalizada disponível de biogás simulada pelo ADM1 ($\text{Nm}^3 \text{d}^{-1}$) e η_{MT} é a eficiência de conversão em máquinas térmicas. Para o cenário II, a emissão de GEE devido a combustão de biogás foi considerada nula em razão de que o CO_2 emitido é derivado de fonte biológica, sendo assim, considerado fonte neutra (BREBBIA; PASSERINI; ITOH, 2014). Desta forma, para este caso, o abatimento de emissões derivadas do setor elétrico foram calculadas a partir do fator de emissão descrito pelo consórcio global *Climate Transparency* (2018) e a potência elétrica calculada na Equação 4.22. A descrição dos cenários está listada na Tabela 20.

Tabela 20. Descrições dos cenários utilizados para calcular as emissões evitadas de GEE.

Cenário	Descrição	Valor	Unidade	Fonte
Cenário base	Fator de emissão causado pela utilização de vinhaça no solo (F_{EVS})	2,45	$\text{kg CO}_2\text{-eq m}^{-3}$	[1]
Cenário I	Fator de emissão de GEE a partir da combustão de biogás (F_{EBG})	1,17	$\text{kg CO}_2\text{-eq m}^{-3}$	[2]
	Fração de CH_4	75	(%)	[3]
	Peso específico do CH_4 (ρ_{CH_4})	1,03	kg Nm^{-3}	[4]
	Poder calorífico inferior do CH_4 (PCI_{CH_4})	6.253,01	kcal kg^{-1}	[4]
Cenário II	Vazão diária de CH_4 (Q_{CH_4})	4.352,8	$\text{Nm}^3 \text{d}^{-1}$	[3]
	Eficiência da máquina térmica (η_{MT})	0,25	-	[5]
	Fator de emissão do sistema elétrico brasileiro (F_{ES})	0,406	$\text{kg CO}_2\text{-eq kWh}^{-1}$	[6]

^[1]Oliveira *et al.* (2013)

^[2]Gebrezgabher *et al.* (2016)

^[3]Simulado pelo modelo ADM1 implementado neste trabalho

^[4]Costa (2006)

^[5]Bilotta e Ross (2016)

^[6]Silva dos Santos *et al.* (2018)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DO MODELO ADM1 IMPLEMENTADO

A validação de implementações de modelos serve para determinar a acurácia da representação do comportamento do sistema modelado, além de servir para determinar se os resultados do modelo se adequam aos resultados reais (CADRIN; KERR; MARIANI, 2013). Tendo em vista que o trabalho não possui em seu escopo a atuação experimental de produção de biogás, a validação do modelo foi feita por comparação com dois trabalhos consolidados,

um feito em estado estacionário e outro em estado dinâmico, e que já foram utilizados por outros autores em seus trabalhos, como em Passos *et al.* (2015) e Zhou, Löffler e Kranert (2011), para a mesma finalidade.

Uma comparação entre os resultados simulados pelo modelo deste trabalho, implementado no *Matlab*, e o modelo base de Rosén e Jeppsson (2006) foi feita. O modelo foi configurado com as condições iniciais do modelo base, assim como os parâmetros originais do reator ($t = 100$ d). Os resultados mostraram que o modelo implementado atingiu valores próximos do modelo base para todas as 36 variáveis de estado no estado estacionário, o que mostra a precisão da implementação utilizada. Estes resultados indicam que o modelo está calibrado para simular as condições iniciais para o caso da vinhaça, uma vez que se utiliza o estado estacionário para obtê-las (RIEGER *et al.*, 2012).

Em relação aos erros, a maior ordem de grandeza obtida foi de 10^{-7} , o que indica a implementação correta do modelo na plataforma de simulação. Alguns valores apresentaram pequenas diferenças, o que pode ser explicado devido a utilização de outra metodologia para cálculo da variável S_{H^+} , o que causou diferença entre as duas simulações e afetou todas as outras variáveis, visto que S_{H^+} , segundo Rosén e Jeppsson (2006), influencia todas as EDOs do modelo. Os dados gerados na simulação estão descritos no Anexo 2.

A segunda verificação da implementação do modelo foi feita a partir da comparação dos resultados experimentais do estado dinâmico de uma BDA de silagem de capim, realizado por Thamsiroj e Murphy (2011), com os simulados a partir do *Matlab* neste trabalho. As Figuras 11, 12 e 13 mostram a comparação entre os dois trabalhos em relação a produção de AGCL, metano e biogás, respectivamente. Nas figuras, os gráficos menores, em destaque no canto inferior direito, são as simulações do trabalho de Thamsiroj e Murphy (2011), onde (○) representam os dados experimentais e (—) a simulação no ADM1 feita por eles. Já as curvas maiores (—) são as simuladas pelo modelo implementado neste trabalho.

Para a simulação, foram considerados 174 dias de reação, tempo utilizado pelos autores em suas medições. Os resultados mostram um bom ajuste quando comparados os resultados gerados em ambos trabalhos, que por consequência, indica uma boa performance do modelo em simular os dados experimentais do estado dinâmico.

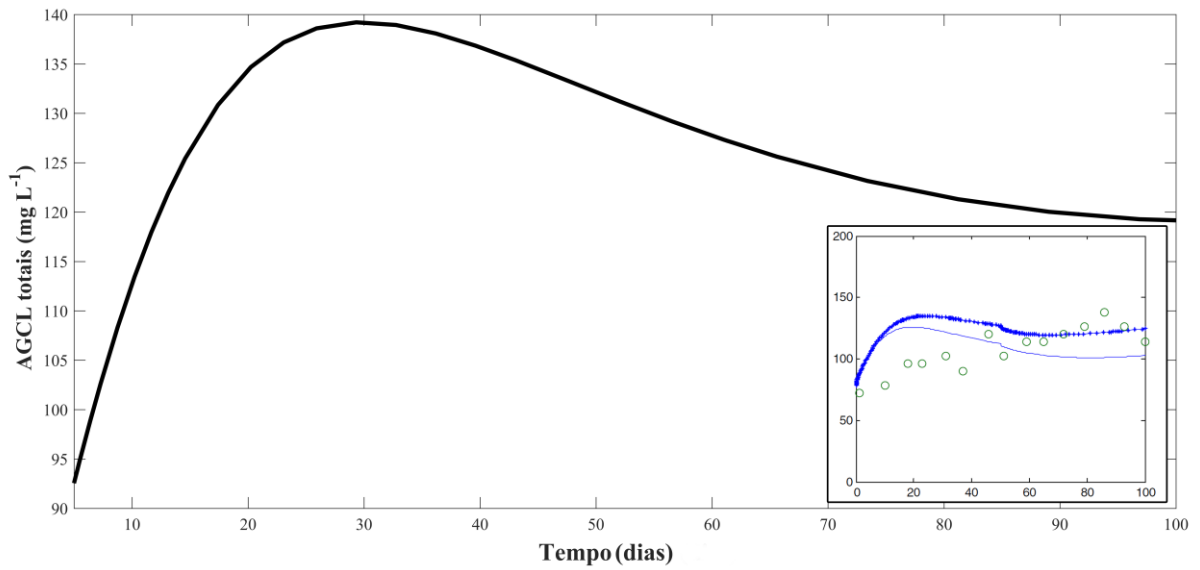


Figura 11. Comparação entre a simulação de AGCL na BDA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho.

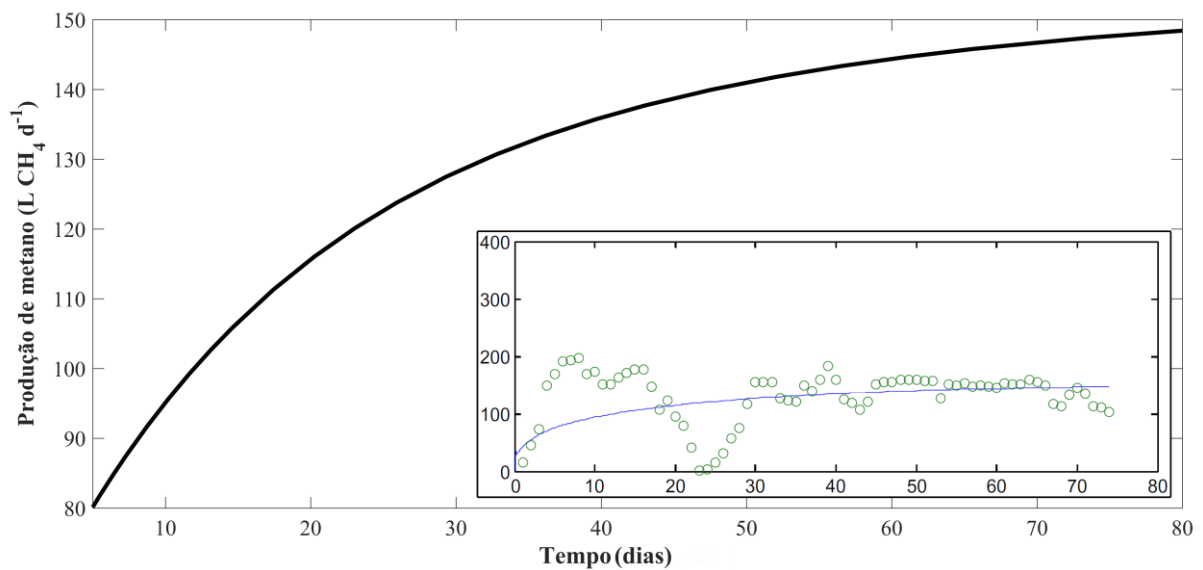


Figura 12. Comparação entre a simulação de produção de CH_4 na DA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho.

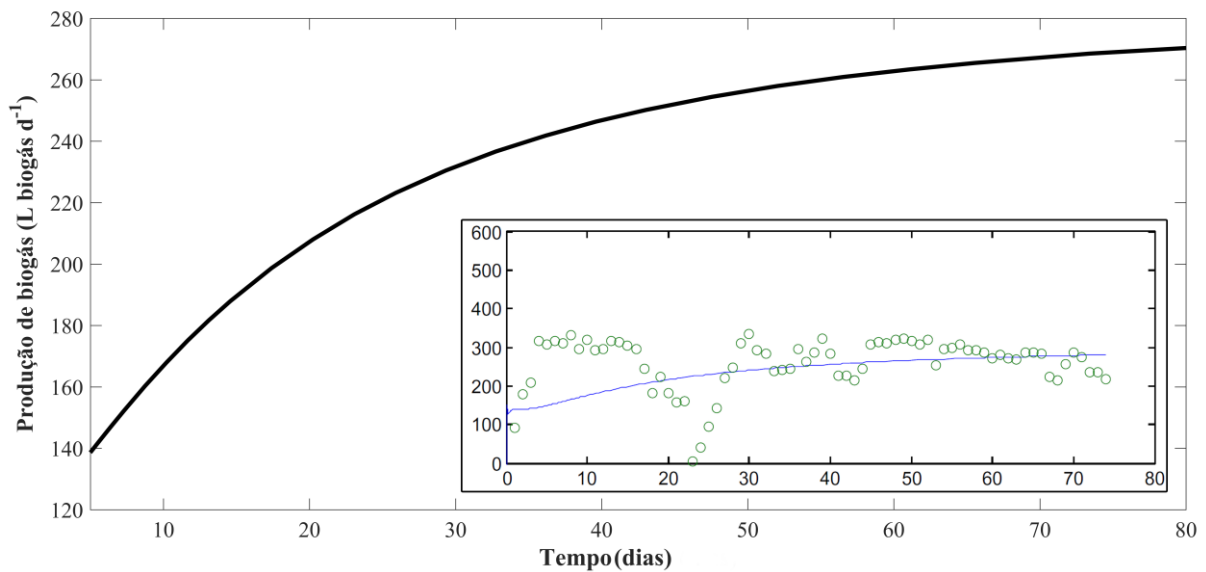


Figura 13. Comparação entre a simulação de produção de biogás na DA do trabalho base em estado dinâmico e a simulação utilizada neste trabalho.

O comportamento dos AGCL foi simulado como esperado, pois, no início da BDA os lipídios são hidrolisados em AGCL, aumentando sua concentração, e posteriormente, os AGCL são transformados em acetato pelas bactérias acidogênicas, o que diminui sua concentração (BATSTONE *et al.*, 2002). Quanto à produção de CH_4 , e por consequência à de biogás, Thamsiriroj e Murphy (2011) calcularam a média entre os primeiros 15 dias de reação simulada e obtiveram $142,3 \text{ L CH}_4 \text{ d}^{-1}$, já o modelo implementado neste trabalho gerou média $147,5 \text{ L CH}_4 \text{ d}^{-1}$, a diferença também pode ser explicada por a influência da variável S_{H^+} . Todos esses resultados mostram uma correta implementação na plataforma de simulação escolhida. Desta forma, com as duas validações, tanto no estado estacionário quanto no estado dinâmico, o modelo está pronto para ser aplicado para a simulação com a vinhaça de cana-de-açúcar.

5.2. SIMULAÇÃO COM A VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Para a modelagem da vinhaça, alguns dados extras precisaram ser inseridos no modelo, tendo em vista a necessidade de descrição do reator na implementação. Para isto, dados de uma usina base (UB) obtidos a partir das listas de usinas do Anexo 1 foram utilizados para simulação principal, e após esse passo, a produção de vinhaça simulada foi calculada para todas as usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste.

Os dados obtidos de produção de etanol transformados em vinhaça mostram apenas a quantidade de produção acumulada durante toda a safra, porém o modelo exige dados diários. Por isto, o período de produção foi considerado como o período de colheita da safra 2019/2020 mencionado pela UNICA (abril/2019 – novembro/2019), o que totalizam 243 dias. Já a produção de etanol da UB foi considerada como sendo a média de todas 71 usinas utilizadas no trabalho.

A escolha do valor da carga orgânica volumétrica (COV) que entra no reator é outro passo importante, visto que este parâmetro tem grande influência na produção final de biogás pois quando escolhido erroneamente pode provocar perturbação na estrutura da comunidade microbiana (BHATTACHARYA; DEV; DAS, 2018). A escolha deste parâmetro, para a UB, foi fundamentada no trabalho de Elaiuy *et al.* (2018), pois é um trabalho que apresenta modelagem de BDA da vinhaça em um reator de grande escala (>10.000 m³), como o deste trabalho. Além disto, o valor do TRH (tempo de retenção hidráulica), tempo em que o substrato fica dentro do reator, também foi baseado no trabalho de Elaiuy *et al.* (2018). Em posse desses dados, as configurações do reator da UB foram estabelecidas e inseridas no modelo, e estão listadas na Tabela 21.

Tabela 21. Características da UB inseridas no modelo ADM1.

Característica	Valor	Unidade
Período de produção	243	d
Produção de etanol	128.010,6	m ³
Produção de vinhaça	1.536.127,6	m ³
Produção diária de vinhaça	6.321,53	m ³ d ⁻¹
TRH	≈ 20	d
COV	1,847	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹
Volume do reator (V)	13.000	m ³
Volume de líquido (V _{liq})	10.000	m ³
Volume de gás (V _{gas})	3.000	m ³
Fluxo de vinhaça	567,38	m ³ d ⁻¹

Assim, o modelo implementado foi utilizado para simular a BDA da vinhaça e os resultados principais de produção volumétrica são mostrados na Figura 14.

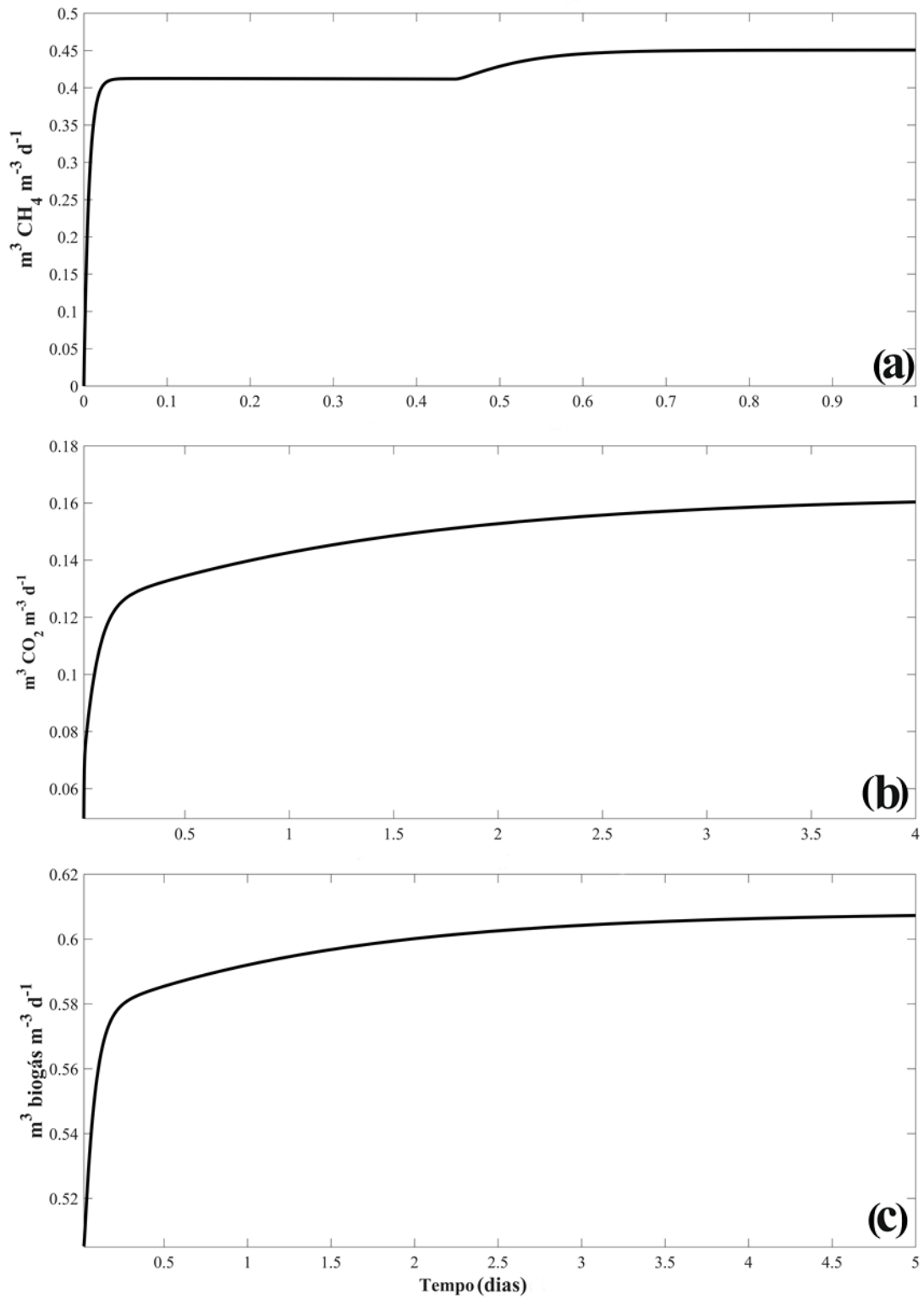


Figura 14. Simulação da UB a partir da vinhaça com produção volumétrica de a) CH_4 , b) CO_2 e c) biogás.

O comportamento da curva volumétrica na Figura 14a mostra que a produção de CH₄ atingiu equilíbrio no primeiro dia de BDA, se mantendo constante até os 20 dias completos de reação. Este comportamento é esperado, uma vez que o reator está sendo alimentado com carga constante e de mesmo valor em kgDQO m⁻³ (BATSTONE *et al.*, 2000). Nas primeiras 12 horas, a simulação já apresentou fração de CH₄ devido a vinhaça possuir acetato em sua composição e ele ser degradado diretamente em CH₄ (BATSTONE *et al.*, 2002), e posteriormente, a produção aumentou, resultado do fracionamento dos açúcares contidos na vinhaça, e que passam por duas etapas até serem transformados em CH₄.

Já o comportamento da Figura 14b, produção volumétrica de CO₂, foi estabilizada a partir do dia 4, comportamento também esperado e demonstrado por Nguyen (2014), pois a produção de dióxido de carbono está ligada à quantidade de íons bicarbonato (HCO₃⁻), que é produzido tardiamente no processo de BDA. O resultado da soma das duas produções (CH₄ e CO₂) com uma fração menor de H₂ produzido é mostrado na Figura 14c, sendo ela a produção volumétrica de biogás, que atinge estabilidade a partir do 5º dia. Os comportamentos das curvas simuladas estão de acordo com as de curvas de dados experimentais reportados por Seyedi, Venkiteshwaran e Zitomer (2019), Szuhaj *et al.* (2016) e Ware e Power (2017) em estudos de produção de biogás experimental, o que mostra a aplicabilidade do modelo implementado. A Figura 15 mostra a fração de cada componente principal (CH₄ e CO₂) no biogás simulado. Segundo Van der Lubbe e Van Haandel (2019), a quantidade de CH₄ no biogás depende, majoritariamente, da quantidade de DQO do substrato e sua característica líquida, de forma que em concentrações altas (>10 kgDQO m⁻³) e compostos líquidos, a fração de CO₂ é menor, pois a maioria deste composto produzido é absorvido na fase líquida, caso da vinhaça, e sua pressão parcial se torna menor.

Quanto ao pH do reator, o valor escolhido para iniciar a simulação foi de 7,74 visto que é dentro da faixa de valor que todas as bactérias do modelo trabalham. Mediante ao valor real de pH da vinhaça (3,5 – 5), um ajuste de pH ou pré-tratamento seria necessário e ideal para a inserção da vinhaça no biodigestor, pois as bactérias metanogênicas requerem níveis de pH entre 7 e 8 (BERGMANN *et al.*, 2018). A Figura 16 mostra a variação de pH do reator, com fase acentuada de aumento do tamponamento nos primeiros dias. Depois, uma diminuição acontece, explicada pela transformação dos açúcares em ácidos valérico, butírico e propiônico,

realizada pelas bactérias acidogênicas. Na fase final da BDA, o pH volta a diminuir com a transformação dos ácidos em CH_4 , pelas bactérias metanogênicas (BATSTONE *et al.*, 2002). A Figura 16 também mostra a boa acurácia do modelo para simular este parâmetro, por conta das alterações feitas no modelo original mostradas na metodologia.

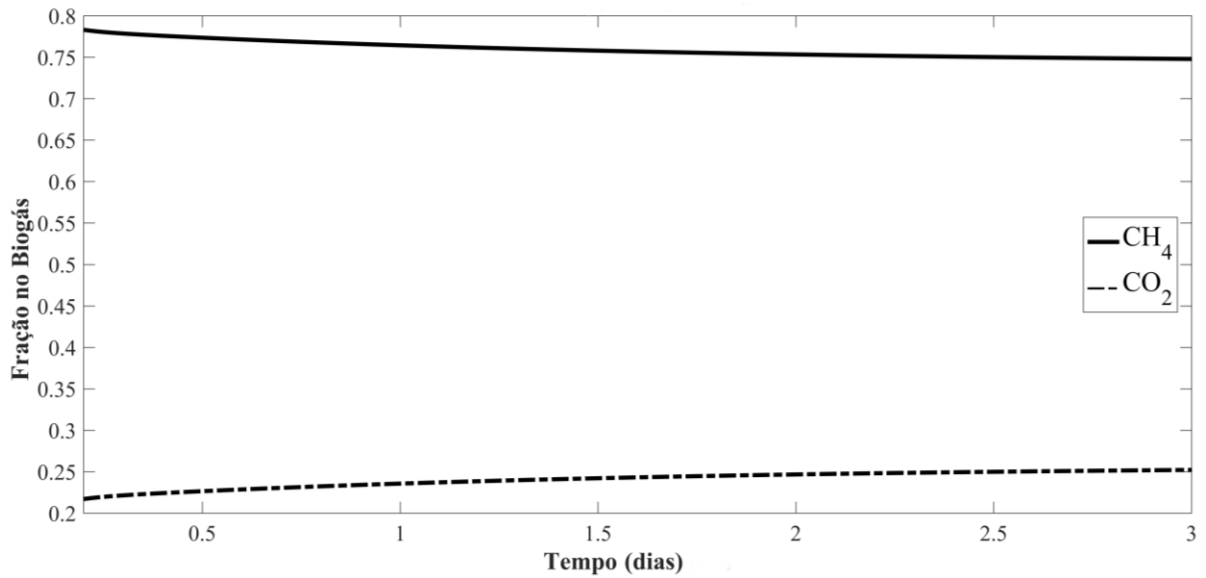


Figura 15. Fração de CH_4 e CO_2 na produção de biogás simulado.

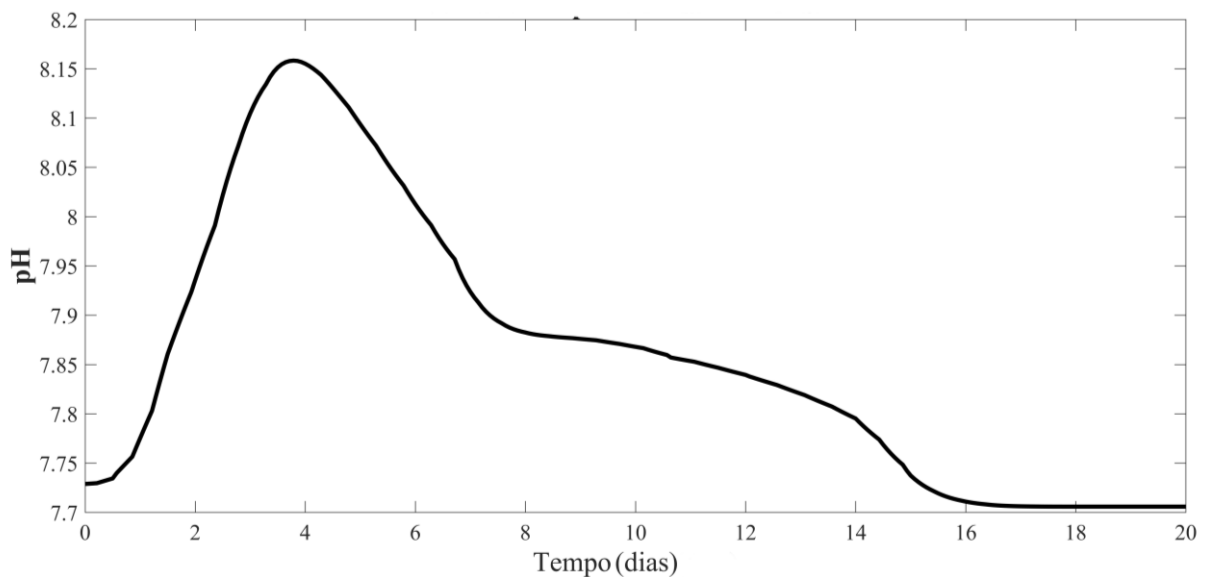


Figura 16. Variação simulada do pH no reator durante a biodigestão anaeróbica da vinhaça.

Em posse dos dados gerados pelo modelo, a quantidade de DQO removida e sua eficiência foram calculadas. Os resultados estão listados na Tabela 22.

Tabela 22. Caracterização e eficiência de remoção de DQO do efluente após simulação no ADM1.

Componente	Afluente (kgDQO m ⁻³)	Efluente (kgDQO m ⁻³)
S _{su}	16,870	0,0139
S _{aa}	2,910	0,0062
S _{fa}	0,045	0,1379
S _{va}	-	0,0080
S _{bu}	-	0,0181
S _{pro}	-	0,0056
S _{ac}	0,680	0,0357
S _{h2}	-	2,80e ⁻⁷
S _{ch4}	-	0,0663
S _{IC}	-	0,2047
S _{IN}	-	0,0018
S _I	8,490	8,5755
X _c	-	0,1027
X _{ch}	3,460	0,3021
X _{pr}	0,045	0,0179
X _{ji}	0,070	0,0084
X _{su}	-	1,5062
X _{aa}	-	0,1841
X _{fa}	-	1,0135e ⁻¹⁹
X _{c4}	-	0,1691
X _{pro}	-	0,1597
X _{ac}	-	0,5465
X _{h2}	-	0,2919
X _I	-	0,2352
η_{remDQO} (%)		72,06

A partir da Tabela 22 é possível observar que tanto os carboidratos quanto os açúcares sofreram redução devido a sua desintegração e hidrólise, respectivamente. Isso levou a um crescimento maior de bactérias degradadores desses compostos (X_{ch} e X_{su}) em relação a outros compostos, e esse comportamento mostra que o modelo implementado está simulando corretamente o desempenho do reator. As variáveis seguiram comportamentos esperados, como o aumento da biomassa degradadora, solúveis inertes e particulados inertes, como também a diminuição dos compostos degradados. Porém, a fração de AGCLs (S_{fa}) apresentou aumento durante a simulação, mesmo sendo consumido durante o processo. Oh e Martin (2010) explicam que a biodigestão anaeróbica realizada em águas residuais tende a apresentar esse comportamento em razão da flutuação em superfície dos AGCLs gerados por consequência da separação das fases durante o processo, o que impõe dificuldades para as bactérias realizarem o processo de hidrólise.

A eficiência de remoção de DQO (η_{remDQO}) indica a capacidade que o sistema possui em transformar a DQO do afluente em insumos finais (biogás) (BORNARE; KALYANRAMAN; SONDE, 2014). Este parâmetro é calculado a partir da diferença percentual das frações de DQO do afluente e efluente. Os resultados da Tabela 22 mostram que o sistema atingiu 72,06% de eficiência, e quando este valor é comparado a dados reais e experimentais, o modelo mostra grande conformidade na remoção de DQO. Como no trabalho de Vaquerizo *et al.* (2017) que uma eficiência de 75% na remoção de DQO foi atingida ao estudarem um reator de lodo granulado para tratamento de vinhaça. Napolini *et al.* (2017) conseguiram valores ainda mais próximos aos da simulação deste trabalho, onde, também estudando BDA da vinhaça de cana-de-açúcar, atingiram eficiência de 73,7% na remoção de DQO.

Por fim, a Tabela 23 mostra os principais fatores de produção e características da BDA da vinhaça. Estes fatores foram utilizados para calcular o potencial de produção de biogás a partir das usinas do Centro-Oeste.

Todos os fatores apresentados na Tabela 23 apresentaram proximidade com dados experimentais e simulados em outros trabalhos, o que salienta mais uma vez a confiabilidade que o modelo traz para usos em escala industrial, de forma a otimizar plataformas de estudos e controle operacional para grandes usinas. Quanto à produção volumétrica, Rastegari, Yadav e Gupta (2019) descreveram uma série de trabalhos experimentais de BDA, e um deles é a BDA de vinhaça em reatores termofílicos do tipo UASB, onde se atingiu produção volumétrica de CH_4 de $0,46 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ com COV de $1,5 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, valores bem próximos aos simulados neste trabalho.

Tabela 23. Características da produção de biogás simulada pelo ADM1 da UB.

Fator de produção	Valor	Unidade
Produção volumétrica de CH_4	0,452	$\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
Produção volumétrica de biogás	0,607	$\text{Nm}^3 \text{ biogás m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
Fração de CH_4 no biogás	75	%
Produção específica de CH_4	0,278	$\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ kgDQO}^{-1}$
Produção específica de biogás	0,372	$\text{Nm}^3 \text{ biogás kgDQO}^{-1}$
Vazão diária de biogás	5.803,75	$\text{Nm}^3 \text{ d}^{-1}$
Vazão acumulada de biogás (20 dias)	116.075,00	Nm^3

A produção de CH_4 em uma BDA é o parâmetro mais importante do processo, pois é o que torna projetos de plantas de produção de biogás aplicáveis e rentáveis (BARROS *et al.*,

2017). Os resultados da Tabela 23 mostraram que o modelo conseguiu estimar o fator de produção específica e fração de CH₄ em biogás bem próximos aos reportados por Vaquerizo *et al.* (2017), que relataram produção de 0,244 m³ CH₄ kgDQO⁻¹ e 76% de CH₄ no biogás produzido a partir de BDA de vinhaça em reator de leito fluidizado com TRH de 7 dias. Cruz-Salomón *et al.* (2017) obtiveram produção específica de 0,265 m³ CH₄ kgDQO⁻¹ e 80% de CH₄, resultados também similares aos obtidos neste trabalho. Estes resultados mostram que o biogás obtido a partir da vinhaça é facilmente aplicado como biocombustível industrial, dado que o biogás com CH₄ em proporções maiores que 45% é inflamável e considerado como biocombustível utilizável (MARAFON *et al.*, 2020).

Os resultado de vazão apresentaram mesma ordem de grandeza dos valores apresentados por Elaiuy *et al.* (2018), que ao estudarem produção real e simulada por ADM1 de um reator de grande capacidade, como o estudado por este trabalho, obtiveram 6.080 m³ d⁻¹ de vazão diária de biogás com COV de 1,69 kgDQO m⁻³ d⁻¹ e vazão acumulada de 148.836,76 m³ 20d⁻¹. Os valores superiores do trabalho de Elaiuy *et al.* (2018) em relação aos simulados por este trabalho podem ser explicados pela valor superior de DQO da vinhaça utilizada por eles (61,04 kgDQO m⁻³). Os resultados obtidos pelo modelo validam um ajuste adequado entre valores simulados e reais, demonstrando uma boa aderência do modelo em simular BDA de vinhaça de cana-de-açúcar, e isso é um indicador que houve uma caracterização assertiva do fracionamento do substrato inserido no modelo (KOCH *et al.*, 2010).

5.3. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DAS USINAS DO CENTRO-OESTE E EMISSÕES EVITADAS PELO SEU USO

Os dados obtidos a partir da simulação para a UB foram utilizados para calcular o potencial de produção de biogás à nível regional (Centro-Oeste). Na Tabela 24 são listados os valores de produção de biogás de cada estado e na Figura 17 a densidade do potencial de produção por município que possui usinas instaladas.

O potencial de produção de biogás atingido pelo Centro-Oeste a partir da BDA da vinhaça, com valores gerados pelo modelo implementado neste trabalho, é alto pois a concentração de usinas sucroalcooleiras nessa região é superior aos de outras regiões. Caso fosse utilizado 100% da vinhaça do Centro-Oeste para se produzir biogás, $1.321,5 \cdot 10^6$ m³

poderiam ser gerados e inseridos de diversas formas na matriz energética brasileira, assim como poderiam ser utilizados em cogeração e uso distribuído de energia.

Tabela 24. Potencial de produção de biogás da região Centro-Oeste.

Centro-Oeste	
Estado	Potencial de produção (milhões de m³)
Goiás	712,8
Mato Grosso	155,75
Mato Grosso do Sul	452,91
Total	1.321,5

Segundo os dados do mapa de biogás criado pelo Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) em parceria com o *International Center of Hydroinformatics* (ICH) e com o suporte do projeto entre Brasil e Alemanha (Probiogás), a região Centro-Oeste produziu, em 2019, aproximadamente $56,46 \cdot 10^6$ m³ de biogás, o que representa uma fração de 4,27% do potencial apresentado pelas simulações. O número de usinas que produzem biogás também é pequeno, apenas 15 das 71 usinas possuem plantas de biogás, e dessas 71 usinas, apenas 27% são de médio para grande porte ($> 2.500 \text{ Nm}^3 \text{ d}^{-1}$). Quando comparado o potencial de produção ao nível nacional, o Centro-Oeste conseguiria produzir biogás da vinhaça equivalente a aproximadamente 58% da capacidade atual instalada de biogás do Brasil. Estes resultados mostram o grande potencial que o Centro-Oeste possui para contribuir com o aumento da energia renovável produzida a partir do biogás.

Em termos práticos, e utilizando o fator de conversão proposto por Cavallaro (2013), onde 1 m³ de biogás gera 2,57 kWh, o Centro-Oeste contribuiria com uma parcela de 3.396,5 GWh de energia renovável para o Brasil, o que representa aproximadamente 0,72% de toda a energia consumida pelo Brasil em 2019, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

Em relação à Figura 17, pode-se observar a divisão espacial das usinas, assim como sua densidade de produção de biogás. É possível constatar uma variação homogênea de potencial de produção para as usinas do Brasil, onde todos os estados possuem pelo menos um município com capacidade de grande porte. Os maiores destaques entre as usinas de Goiás foram as usinas Cerradinho Bioenergia, localizada em Chapadão do Céu – GO, Usina Boa Vista em Quirinópolis – GO e Usina Denusa em Indiará – GO, que juntas possuem potencial de gerar

164 milhões m³ de biogás, correspondendo a 23% de toda produção do estado. Já em Mato Grosso, a usina com maior potencial é a Usina Coprodia, localizada em Campo Nono do Parecis – MT, a qual possui potencial de geração de 26,17 milhões m³ de biogás, representando 16% do potencial total do estado. Por fim, em MS, a Usinas da Adecoagro, unidade Angélica – MT e Ivinhema - MT, apresentam maior potencial de produção, atingindo 27% de toda o potencial produção de biogás do estado, somando uma capacidade produtiva de 124 milhões m³ de biogás advindo de vinhaça.

Quanto aos resultados das análises de emissões evitadas em toneladas de CO₂-eq, de acordo com cada cenário, todos estão sintetizadas na Figura 18. Entretanto, os cálculos foram baseados em metodologias propostas em outros trabalhos, utilizando fatores de emissões, e o resultado demonstra apenas uma estimava das emissões evitadas em cada cenário para vislumbre do poder de recuperação do biogás em relação aos GEE.

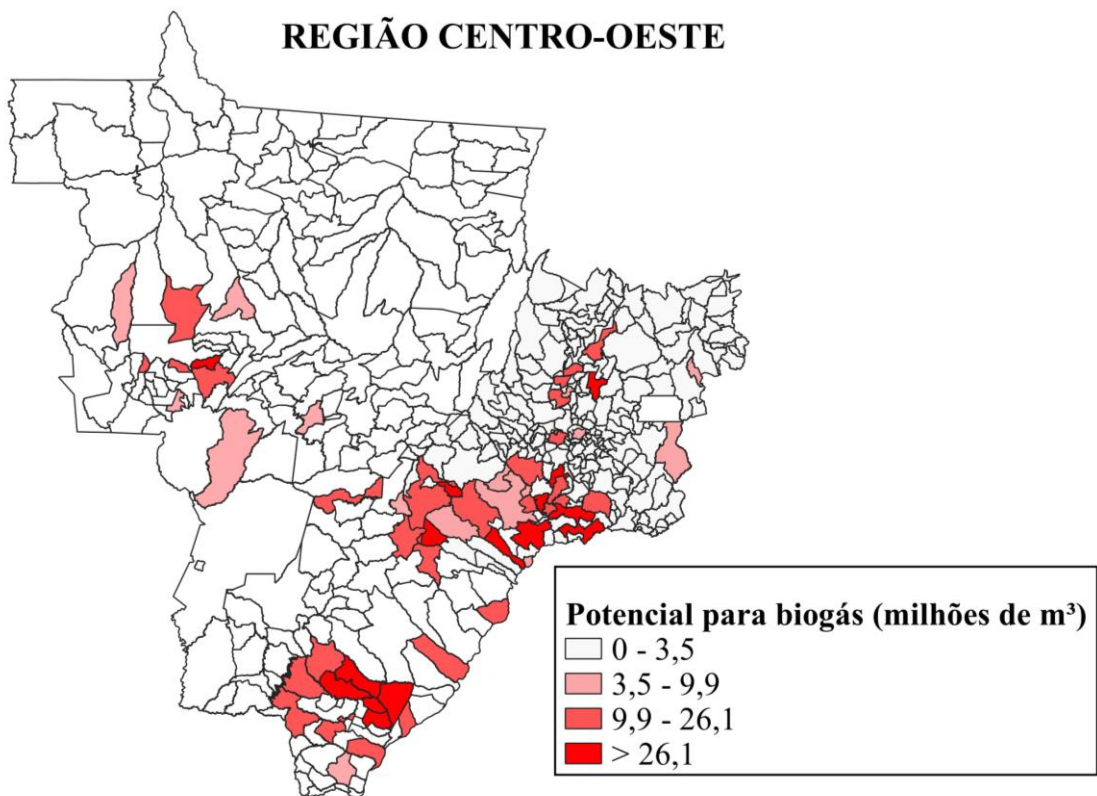


Figura 17. Mapa de densidade de produção de biogás de usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste.

O caso base, mostrado na Figura 18, que são as emissões baseadas na descarga de GEE após a aplicação da vinhaça em solo para fertirrigação, foi considerado na análise como o caso normal, pois a grande maioria das usinas no Brasil utilizam este tipo de aplicação no seu processamento industrial. Ao utilizar toda a vinhaça de cana-de-açúcar do Centro-Oeste no solo, as emissões calculadas foram de 3,24 Mt CO₂-eq, tendo a maior parcela de emissão entre os três cenários, o que era esperado já que um dos maiores problemas enfrentados na descarga de vinhaça em solo é sua emissão de GEE e poluição de solo (NADALETI *et al.*, 2020). Este valor representaria 0,17% da emissão total de CO₂-eq do Brasil, pois segundo os últimos números do Sistema de Estimativas de Gases do Efeito Estufa (Seeg), houve emissão total de 1,9 Gt CO₂-eq no Brasil em 2019. O resultado pode parecer insignificante e mínimo, mas é preciso levar em conta que esses dados são apenas de usinas sucroalcooleiras do Centro-Oeste, e que as emissões são maiores quando estimadas para todo o Brasil, o que geraria uma maior parcela nas emissões. Além disso, é importante ressaltar que os cálculos foram feitos considerando que 100% da vinhaça fosse utilizada com fertilizante.

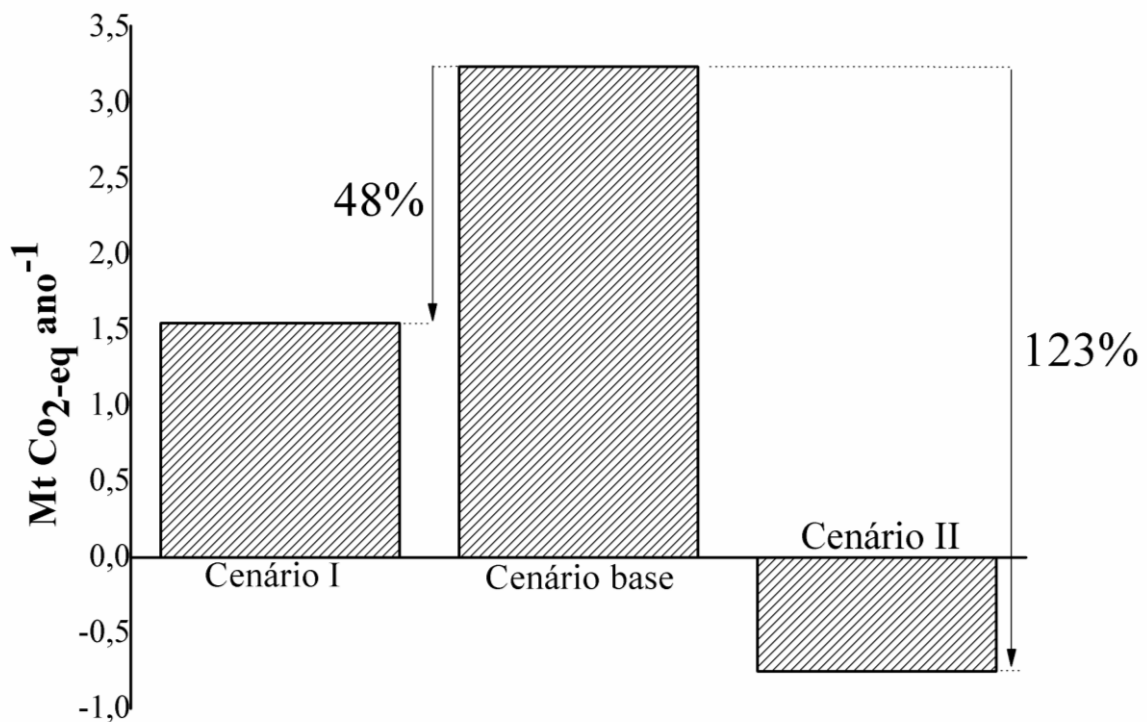


Figura 18. Emissões evitadas de CO₂-eq a partir do biogás produzido da BDA de vinhaça.

No cenário I (emissões contabilizadas pela combustão de biogás) foi considerado que toda a vinhaça gerada pelas usinas do Centro-Oeste passasse pelo processo de combustão. Levando em conta que a combustão de biogás gera alguma forma de aproveitamento de energia, o seu uso se torna viável na questão de emissões evitadas de CO₂, pois 1,7 Mt CO_{2-eq} seriam evitadas, totalizando 48% menos emissões de GEE quando comparado ao cenário base.

Considerando o cenário II, emissão evitada de GEE produzidos pelo sistema elétrico a partir do uso de energia elétrica produzida por biogás, obteve-se um índice negativo de emissões evitadas, resultado esperado pois nessa metodologia, as emissões da combustão do biogás não são contabilizadas por causa do seu caráter renovável. Neste cenário, quando comparado com o cenário base, 23% a mais de emissões evitadas seriam contabilizadas, ou seja, o uso da energia elétrica proveniente do biogás acrescentaria 0,75 Mt CO_{2-eq} nas frações de GEE evitados no Brasil somente pela região Centro-Oeste.

Para os cálculos do cenário II, também foi contabilizada a quantidade de energia elétrica gerada pelo biogás proveniente da vinhaça, onde obteve-se uma produção estimada de 1,85 TWh ano⁻¹. Silva dos Santos *et al.* (2018) avaliaram o potencial de produção de biogás através de várias matérias orgânicas no Brasil e encontraram valores próximos aos deste trabalho em relação a produção estimada de energia (1,785 TWh ano⁻¹) e emissões evitadas (0,725 Mt CO_{2-eq}) para o uso da vinhaça como fonte de biogás, porém é importante ressaltar que estes valores foram estimados para um caso mínimo à nível nacional em 2018, o que indica que o Centro-Oeste, em 2019, já possui potencial próximo ao nível nacional no ano anterior.

Com todas as considerações, entende-se que o Centro-Oeste possui grande capacidade de produção de biogás proveniente da BDA da vinhaça de cana-de-açúcar, por conta das diversas usinas sucroalcooleiras existentes na região, além de dispor de rendimento considerável quanto a característica de evitar emissões de GEE.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o objetivo principal era realizar a modelagem da biodigestão anaeróbica da vinhaça de cana-de-açúcar para avaliar o potencial de produção de biogás de usinas sucroalcooleiras e as emissões evitadas quando o biogás fosse utilizado. Para isso, o modelo

ADM1 foi utilizado junto as metodologias para estimar as emissões geradas e evitadas em cada cenário simulado e, mediante os resultados, as seguintes conclusões foram retiradas do trabalho:

(i) Os dados de produção de etanol de cada usina do Centro-Oeste mostraram a grande capacidade de produção de vinhaça da região quando aplicado o fator de conversão etanol-vinhaça;

(ii) O trabalho utilizado como base para o fracionamento da vinhaça demonstrou ótimo alinhamento com o modelo, uma vez que os resultados gerados foram comparados com resultados reais e apresentaram semelhanças;

(iii) As estimativas iniciais conseguiram suprir o que o modelo esperava, pois nenhuma das variáveis apresentou comportamento indesejado durante a simulação e resolução das equações diferenciais ordinárias do modelo;

(iv) As simulações para a vinhaça atingiram fatores de produção coerentes e parecidos com dados da literatura, o que destaca o ADM1 como uma ótima ferramenta para a engenharia;

(v) Quando simulada a produção de biogás à nível regional, foi constatado que o Centro-Oeste possui grande capacidade de inserção de energia advinda do biogás, pois tem uma grande concentração de usinas sucroalcooleiras;

(vi) Por fim, ao avaliar as emissões evitadas de gases do efeito estufa, a utilização do biogás para gerar eletricidade apresentou melhor índice, ao totalizar emissão nula quando comparado ao cenário de fertirrigação, e ainda adicionar 23% a mais de emissões evitadas.

As questões do início do trabalho foram respondidas, de forma que foi possível simular a biodigestão anaeróbica da vinhaça e o modelo apresentou ótima capacidade preditiva da reação.

Para trabalhos futuros, sugere-se uma avaliação econômica completa da inserção da tecnologia, incluindo cenários de mercado de carbono. Também é sugerida uma abordagem mais pragmática de modelos de estimativas de gases do efeito estufa, com o intuito de deixar os resultados ainda mais reais, podendo provar a eficácia do modelo matemático.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, P. M. et al. Sustainable bioremediation of sugarcane vinasse using autochthonous macrofungi. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5177–5185, 2018.

ANDREWS, J. F. Dynamic model of the anaerobic digestion process. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 95, n. 1, p. 95–116, 1969.

ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018.

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, 1993.

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

AUER, A. et al. Agricultural anaerobic digestion power plants in Ireland and Germany: policy and practice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 3, p. 719–723, fev. 2017.

AYRES, R. H.; AYRES, E. H. **Cruzando a Fronteira da Energia: Dos Combustíveis Fósseis para um Futuro de Energia Limpa**. 1. ed. Tradução. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BARRERA, E. L. et al. Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. **Water research**, v. 71, p. 42–54, 2015.

BARROS, V. G. DE et al. Improved methane production from sugarcane vinasse with filter cake in thermophilic UASB reactors, with predominance of Methanothermobacter and Methanosarcina archaea and Thermotogae bacteria. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 371–381, nov. 2017.

BATSTONE, D. J. et al. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. **Bioresource technology**, v. 75, n. 1, p. 75–85, 2000.

BATSTONE, D. J. et al. The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). **Water**

Science and technology, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 199–206, 1 jun. 2003.

BEDDOES, J. C. et al. An Analysis of Energy Production Costs from Anaerobic Digestion Systems on U . S . Livestock Production Facilities. **USDA NRCS Technical Note**, v. 1, n. 1, 2007.

BELLEZONI, R. A. et al. Water-energy-food nexus of sugarcane ethanol production in the state of Goiás, Brazil: An analysis with regional input-output matrix. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 108–119, ago. 2018.

BERGMANN, J. C. et al. Technological Advancements in 1G Ethanol Production and Recovery of By-Products Based on the Biorefinery Concept. In: **Advances in Sugarcane Biorefinery**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 73–95.

BERNAL, A. P. et al. Vinasse biogas for energy generation in Brazil An assessment of economic feasibility, energy potential and avoided CO₂ emissions. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 260–271, 2017.

BHATTACHARYA, J.; DEV, S.; DAS, B. Design of Wastewater Bioremediation Plant and Systems. In: **Low Cost Wastewater Bioremediation Technology**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 265–313.

BILOTTA, P.; ROSS, B. Z. L. Estimativa de geração de energia e emissão evitada de gás de efeito estufa na recuperação de biogás produzido em estação de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 275–282, 20 jun. 2016.

BOLAND, M. Milk proteins: the future. In: **Milk Proteins**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 501–511.

BORJA, R.; RINCÓN, B. Biogas Production. **Reference Module in Life Sciences**, n. April 2016, p. 1–24, 2017.

BORNARE, J.; KALYANRAMAN, V.; SONDE, R. R. Application of Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) for Low-Strength Wastewater Treatment and Energy Generation. In: **Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 399–434.

BREBBIA, C. A.; PASSERINI, G.; ITOH, H. **Waste Management and the Environment VII**. [s.l.] WIT Press, 2014. v. 180

CADRIN, S. X.; KERR, L. A.; MARIANI, S. **Stock identification methods:**

applications in fishery science. [s.l.] Academic Press, 2013.

CANTRELL, K. B. et al. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7941–7953, nov. 2008.

CARMO, J. B. DO et al. Infield greenhouse gas emissions from sugarcane soils in Brazil: effects from synthetic and organic fertilizer application and crop trash accumulation. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 3, p. 267–280, maio 2013.

CAVALLARO, F. **Assessment and simulation tools for sustainable energy systems.** [s.l.] Springer, 2013.

CHEN, C. et al. Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors. **Renewable Energy**, v. 98, p. 120–134, 2016.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Reatores Anaeróbicos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG: SEGRAC, 1997.

CIOABLA, A. E. et al. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 39, 2012.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa Para Energia.** 1. ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2008.

COSTA, D. F. DA. Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto. **David Freire da Costa**, v. 3, 2006.

COSTELLO, D. J.; GREENFIELD, P. F.; LEE, P. L. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor—I. Model derivation. **Water research**, v. 25, n. 7, p. 847–858, 1991.

COUTO, P. T. et al. Calibration of ADM1 using the Monte Carlo Markov Chain for modeling of anaerobic biodigestion of sugarcane vinasse in an AnSBBR. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 425–435, 2019.

CRUTZEN, P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 96, n. 408, p. 320–325, 1970.

CRUZ-SALOMÓN, A. et al. Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB bioreactor. **Fuel**, v. 198, p. 170–174, jun. 2017.

DA SILVA, A. P. M.; BONO, J. A. M.; PEREIRA, F. DE A. R. Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 38–43, 2014.

DA SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos

nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.

DE OLIVEIRA, B. G. et al. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v. 200–201, p. 77–84, jun. 2013.

DEL GROSSO, S. J. et al. Estimating agricultural nitrous oxide emissions. **EOS, Transactions American Geophysical Union**, v. 89, n. 51, p. 529, 2008.

DESHMUKH, M. K.; DESHMUKH, S. S. Modeling of hybrid renewable energy systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 235–249, jan. 2008.

ELAIUY, M. L. C. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar: abordagem do modelo ADM1 e eficiência de biodegradação no solo**. [s.l.] Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. 162 p. Campinas, 2016.

ELAIUY, M. L. C. et al. ADM1 modelling of large-scale covered in-ground anaerobic reactor treating sugarcane vinasse. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 5, p. 1397–1409, 2018.

ELIA NETO, A. et al. Manual de conservação e reúso de água na agroindústria sucroenergética. ANA-Agência Nacional de Águas, FIESP-Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, UNICA-União da Indústria da Cana-de-açúcar, CTC-Centro de Tecnologia Canavieira, Brasília, v. 239, 2009.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2017**. Rio de Janeiro - Empresa de Pesquisa Energética: [s.n.].

FARDIN, J. F.; DE BARROS, O.; DIAS, A. P. F. **Biomass: Some Basics and Biogas**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. v. 2

FERNÁNDEZ, N. et al. Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidised bed reactor, for vinasse treatment. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1–6, 1 ago. 2001.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. [s.l.] Agropecuária, 2000.

FUESS, L. T. et al. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied Energy**, v. 189, p. 480–491, 2017.

FUESS, L. T. **Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas**

combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 29–40, 2018.

GEBREZGABHER, S. et al. **Energy recovery from domestic and agro-waste streams in Uganda: a socioeconomic assessment.** [s.l.: s.n.].

HABIG, C. Influences of substrate composition on biogas yields of methanogenic digesters. **Biomass**, v. 8, n. 4, p. 245–253, 1985.

HAIER, E.; WANNER, G. Stiff differential equations solved by Runge-Kutta methods. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 111, p. 93–111, 1999.

HARADA, H. et al. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 55, n. 3, p. 215–221, mar. 1996.

HIGHAM, D. J.; HIGHAM, N. J. **MATLAB guide.** [s.l.] SIAM, 2016.

HILL, D. T.; BARTH, C. L. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 2129–2143, 1977.

HUETE, E. et al. ADM1-based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 157–166, 2006.

IEA. **Market Report Series: Renewables 2019.** Estados Unidos: [s.n.].

ISLAM, M. M. M. et al. Impact of environmental changes and human activities on bacterial diversity of lakes. In: **Freshwater Microbiology.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 105–136.

JOHNSON, B. R.; SHANG, Y. Applications and limitations of ADM 1 in municipal wastewater solids treatment. **Water science and technology**, v. 54, n. 4, p. 77–82, 2006.

KALYUZHNYI, S. et al. Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria. **Biodegradation**, v. 9, n. 3–4, p. 187–199, 1998.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals.** [s.l.] Elsevier, 1998.

KOCH, K. et al. Biogas from grass silage – Measurements and modeling with ADM1. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8158–8165, nov. 2010.

KULIKOV, G. Y.; WEINER, R. Variable-stepsize doubly quasi-consistent singly

diagonally implicit two-step peer pairs for solving stiff ordinary differential equations. **Applied Numerical Mathematics**, 2020.

KUMAR, A. et al. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530–539, 2015.

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.

LI, D.; LIU, S. Water Quality Detection for Lakes. In: **Water Quality Monitoring and Management**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 221–231.

LIMA, A. C. G.; PASSAMANI, F. C. **Avaliação do potencial energético do biogás produzido no reator UASB da ETE-UFES**. [s.l.] Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2012.

LOHANI, S. P.; HAVUKAINEN, J. Anaerobic Digestion: Factors Affecting Anaerobic Digestion Process. In: **Waste Bioremediation**. [s.l.] Springer, 2018. p. 343–359.

LOPES, M. L. et al. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, dez. 2016.

LÓPEZ, I.; BORZACCONI, L. Modelling of an EGSB treating sugarcane vinasse using first-order variable kinetics. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 10, p. 2080–2088, 1 nov. 2011.

LYYTIMÄKI, J. Renewable energy in the news: Environmental, economic, policy and technology discussion of biogas. **Sustainable Production and Consumption**, v. 15, p. 65–73, jul. 2018.

MARAFON, A. C. et al. Use of sugarcane vinasse to biogas, bioenergy, and biofertilizer production. In: **Sugarcane Biorefinery, Technology and Perspectives**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 179–194.

MORAES, B. S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825–835, jan. 2014.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, abr. 2015.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and**

Technology, v. 15, n. 8–9, p. 209–232, 1983.

NADALETI, W. C. et al. National potential production of methane and electrical energy from sugarcane vinasse in Brazil: A thermo-economic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103422, abr. 2020.

NASPOLINI, B. F. et al. Bioconversion of Sugarcane Vinasse into High-Added Value Products and Energy. **BioMed Research International**, v. 2017, p. 1–11, 2017.

NETO, C. J. D. et al. Production of biofuels from algae biomass by fast pyrolysis. In: **Biofuels from Algae**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 461–473.

NGUYEN, H. H. **Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus**. [s.l.] University of Southampton, 2014.

NGUYEN, K. H.; KAKINAKA, M. Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis. **Renewable Energy**, v. 132, p. 1049–1057, mar. 2019.

OH, S. T.; MARTIN, A. D. Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 3, p. 335–345, mar. 2010.

OLIVEIRA, B. G. **Vinhaça de cana-de-açúcar: fluxos de gases de efeitos estufa e comunidades de archaea presente no sedimento do canal de distribuição**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Dissertação (Mestrado). 96p., 2010.

OLIVEIRA, B. G. DE et al. Greenhouse gas emissions from sugarcane vinasse transportation by open channel: a case study in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 102–107, maio 2015.

ORELLANA, G. et al. Online Monitoring Sensors. In: **Treatise on Water Science**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 221–261.

PAO, H. T.; FU, H. C. Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 381–392, 2013.

PAREDES, D. DA S. **Emissão de óxido nitroso e metano proveniente da vinhaça em lagoas e canais de distribuição e após ferti-irrigação**. [s.l.] Dissertação (Mestrado). Instituto de Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 75p., 2011.

PASSOS, F. et al. Microalgae production in wastewater treatment systems, anaerobic digestion and modelling using ADM1. **Algal Research**, v. 10, p. 55–63, 2015.

PEREIRA, A. O. et al. Strategies to promote renewable energy in Brazil. **Renewable**

and Sustainable Energy Reviews, v. 15, n. 1, p. 681–688, 2011.

PEREIRA, A. O. et al. Perspectives for the expansion of new renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 49–59, jul. 2013.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. p. 162, 1999.

POGGIO, D. et al. Modelling the anaerobic digestion of solid organic waste – Substrate characterisation method for ADM1 using a combined biochemical and kinetic parameter estimation approach. **Waste Management**, v. 53, p. 40–54, jul. 2016.

POVEDA, M. M. R. **Análise econômica e ambiental do processamento da vinhaça com aproveitamento energético**. [s.l.] Programa de Pós-Graduação em Energia. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo. 150 p., 2014.

PRAMANIK, S. K. et al. The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, p. 100310, dez. 2019.

RASTEGARI, A. A.; YADAV, A. N.; GUPTA, A. **Prospects of renewable bioprocessing in future energy systems**. [s.l.] Springer, 2019. v. 10

RIEGER, L. et al. **Guidelines for using activated sludge models**. [s.l.] IWA publishing, 2012.

ROSÉN, C.; JEPPSSON, U. Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework. **Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Lund, Sweden**, p. 1–35, 2006.

SAHOTA, S. et al. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. **Bioresource Technology Reports**, 2018.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. [s.l.] Tese de Doutorado. Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. p. 247, 2007.

SALOMON, K. R.; SILVA LORA, E. E. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1101–1107, set. 2009.

SANTOS, I. F. S. DOS; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L. Electricity generation

from biogas of anaerobic wastewater treatment plants in Brazil: an assessment of feasibility and potential. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 504–514, jul. 2016.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v. 129, p. 457–472, 2018.

SEYEDI, S.; VENKITESHWARAN, K.; ZITOMER, D. Toxicity of Various Pyrolysis Liquids From Biosolids on Methane Production Yield. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, 8 fev. 2019.

SHI, C. Y. **Mass flow and energy efficiency of municipal wastewater treatment plants**. [s.l.] IWA Publishing, 2011.

SILES, J. A. et al. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 247–253, abr. 2011.

SILVA, C. E. P. M. DA. **Modelagem matemática e simulação da remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbico-anóxico: uma aplicação do ADM1**. [s.l.] Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2016.

SILVA DOS SANTOS, I. F. et al. Assessment of potential biogas production from multiple organic wastes in Brazil: Impact on energy generation, use, and emissions abatement. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 131, n. November 2017, p. 54–63, 2018.

SILVA, G. S. P. L. et al. Efeitos da aplicação de vinhaça “in natura” ou concentrada associado ao n-fertilizante em soqueira de cana-de-açúcar e no ambiente. **Holos Environment**, v. 19, n. 1, p. 1, 2019.

SILVA NETO, J. V. DA; ELAIUY, M. L. C.; NOUR, E. A. A. ADM1 approach to the performance optimisation and biogas H₂S prediction of a large-scale anaerobic reactor fed on sugarcane vinasse. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 9, p. 1774–1786, 2019.

SIQUEIRA, L. M.; DAMIANO, E. S. G.; SILVA, E. L. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogás production in fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 48, n. 13, p. 1707–1716, 10 nov. 2013.

SOARES, L. H. DE B. et al. Mitigação das emissões de gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil. **Embrapa Agrobiologia-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 2009.

SZUHAJ, M. et al. Conversion of H₂ and CO₂ to CH₄ and acetate in fed-batch biogas

reactors by mixed biogas community: a novel route for the power-to-gas concept. **Biotechnology for Biofuels**, v. 9, n. 1, p. 102, 10 dez. 2016.

THAMSIRIROJ, T.; MURPHY, J. D. Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 948–959, 2011.

TRANSPARENCY, C. **G20 Brown to Green Report 2018** Climate Transparency, , 2018.

ULLAH KHAN, I. et al. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, v. 150, n. July, p. 277–294, 2017.

VAN DER LUBBE, J.; VAN HAANDEL, A. **Anaerobic Sewage Treatment: Optimization of process and physical design of anaerobic and complementary processes**. [s.l.] IWA Publishing, 2019.

VAQUERIZO, F. R. et al. Anaerobic Treatment of Vinasse from Sugarcane Ethanol Production in Expanded Granular Sludge Bed Bioreactor. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 09, n. 02, 2017.

VASCONCELOS, E. A. F.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Factors that affect bacterial ecology in hydrogen-producing anaerobic reactors. **Bioenergy Research**, v. 9, n. 4, p. 1260–1271, 2016.

VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. I. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 2, p. 131–140, jan. 1993.

WARE, A.; POWER, N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. **Renewable Energy**, v. 104, p. 50–59, abr. 2017.

WICHERN, M. et al. Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM 1. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p. 1675–1681, fev. 2009.

WITING, F. et al. Biogas production and changes in soil carbon input - A regional analysis. **Geoderma**, v. 320, n. January, p. 105–114, 2018.

ZHOU, H.; LÖFFLER, D.; KRANERT, M. Model-based predictions of anaerobic digestion of agricultural substrates for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10819–10828, 2011.

ANEXO 1 – LISTA DE USINAS DO CENTRO-OESTE

No.	Usinas	Produção de etanol (m ³)	Capacidade de produção de vinhaça (m ³)
		Goiás	
1	Anicuns	83.000,00	996.000,00
2	Atvos - Unidade Água Emendada	192.500,00	2.310.000,00
3	Atvos - Unidade Morro Vermelho	176.200,00	2.114.400,00
4	Atvos - Unidade Rio Claro	213.100,00	2.557.200,00
5	Bom Sucesso - BSA	111.400,00	1.336.800,00
6	Caçú	141.180,00	1.694.160,00
7	Cambuí	72.250,00	867.000,00
8	CBB - Companhia Bioenergética Brasileira Vila Boa	30.780,00	369.360,00
9	CEM - Central Energética Morrinhos	72.000,00	864.000,00
10	Centroalcool	60.000,00	720.000,00
11	Cerradinho Bio - Matriz	478.000,00	5.736.000,00
12	Cooper-Rubi	100.985,00	1.211.820,00
13	CRV Industrial	57.000,00	684.000,00
14	Denusa - Nova União	264.000,00	3.168.000,00
15	Energética São Simão	40.000,00	480.000,00
16	Energética Serranópolis	66.000,00	792.000,00
17	Floresta	50.000,00	600.000,00
18	Goianésia	30.000,00	360.000,00
19	Goiasa	135.841,00	1.630.092,00
20	Itumbiara Bioenergia	136.360,00	1.636.320,00
21	Jalles Machado	83.522,00	1.002.264,00

No.	Usinas	Produção de etanol (m ³)	Capacidade de produção de vinhaça (m ³)
22	Jalles Machado - Unidade Otávio Lage	131.955,00	1.583.460,00
23	Lasa - Lago Azul	30.000,00	360.000,00
24	Panorama	93.798,00	1.125.576,00
25	Raízen - Unidade Centroeste	96.150,00	1.153.800,00
26	Rio Verde	55.000,00	660.000,00
27	Santa Helena	75.000,00	900.000,00
28	São Martinho - Boa Vista	386.000,00	4.632.000,00
29	Serra do Caiapó	42.000,00	504.000,00
30	SJC Bioenergia - Rio Dourado	250.000,00	3.000.000,00
31	SJC Bioenergia - São Francisco	250.000,00	3.000.000,00
32	Tropical Bioenergia	136.360,00	1.636.320,00
33	Uruaçu	70.000,00	840.000,00
34	Usina São Paulo	80.000,00	960.000,00
35	Usinova	170.000,00	2.040.000,00
36	Vale do Verdão	185.000,00	2.220.000,00
37	Vale Verde - Itapuranga	103.000,00	1.236.000,00
38	Vale Verde - Unidade Itapací	154.000,00	1.848.000,00
Total		4.902.381,00	58.828.572,00
Mato Grosso			
39	Atvos - Unidade Alto Taquari	62.900,00	754.800,00
40	Barralcool	176.170,00	2.114.040,00
41	Caramuru Alimentos	6.800,00	81.600,00
42	Coprodiá	180.000,00	2.160.000,00
43	Destilaria Buriti	17.000,00	204.000,00
44	Libra	68.000,00	816.000,00

No.	Usinas	Produção de etanol (m ³)	Capacidade de produção de vinhaça (m ³)
45	Novo Milênio - Lambari D'Oeste	20.000,00	240.000,00
46	Novo Milênio - Mirassol D'Oeste	36.000,00	432.000,00
47	Uisa	315.000,00	3.780.000,00
48	Usimat	62.000,00	744.000,00
49	Usina Poconé	60.000,00	720.000,00
50	Usina Porto Seguro de Açúcar, Etanol e Bioenergia	67.383,00	808.596,00
Total		1.071.253,00	12.855.036,00
Mato Grosso do Sul			
51	Adecoagro - Unidade Angélica	382.500,00	4.590.000,00
52	Adecoagro - Unidade Ivinhema	467.500,00	5.610.000,00
53	Alcoolvale	79.800,00	957.600,00
54	Atvos - Unidade Costa Rica	168.600,00	2.023.200,00
55	Atvos - Unidade Eldorado	55.700,00	668.400,00
56	Atvos - Unidade Santa Luzia	243.700,00	2.924.400,00
57	Biosev - Unidade Maracaju	71.145,00	853.740,00
58	Biosev - Unidade Passa Tempo	185.130,00	2.221.560,00
59	Biosev - Unidade Rio Brilhante	198.900,00	2.386.800,00
60	Bunge Brasil - Unidade Monte Verde	110.500,00	1.326.000,00
61	Fátima do Sul	107.000,00	1.284.000,00
62	Grupo José Pessoa - Agrisul Brasilândia	81.600,00	979.200,00
63	Iaco Agrícola	86.000,00	1.032.000,00
64	Laguna	75.000,00	900.000,00
65	Raízen - Unidade Caarapó	90.000,00	1.080.000,00
66	Rio Amambai	144.500,00	1.734.000,00
67	Santa Helena	224.146,00	2.689.752,00

No.	Usinas	Produção de etanol (m³)	Capacidade de produção de vinhaça (m³)
68	Sidrolândia	81.600,00	979.200,00
69	Sonora	69.000,00	828.000,00
70	Tonon - Unidade Vista Alegre	140.000,00	1.680.000,00
71	Usina Dcoil	52.800,00	633.600,00
Total		3.115.121,00	37.381.452,00
Total Centro-Oeste (Safra 2019/2020)		9.088.755,00	109.065.060,00

ANEXO 2 – COMPARAÇÃO DO MODELO BASE EM ESTADO ESTACIONÁRIO

No.	Variável	Rosén e Jeppsson (2006)	Simulação	Erro
1	S _{su}	0,0119548297170	0,0119548290626	10 ⁻¹⁰
2	S _{aa}	0,0053147401716	0,0053147398735	10 ⁻¹⁰
3	S _{fa}	0,0986214009308	0,0986213888347	10 ⁻⁹
4	S _{va}	0,0116250064639	0,0116250060551	10 ⁻¹⁰
5	S _{bu}	0,0132507296663	0,0132507285632	10 ⁻⁹
6	S _{pro}	0,0157836662845	0,0157836647661	10 ⁻⁹
7	S _{ac}	0,1976297169375	0,1976297161755	10 ⁻¹⁰
8	S _{h2}	0,0000002359451	0,0000002359450	10 ⁻¹⁴
9	S _{ch4}	0,0550887764460	0,0550883474023	10 ⁻⁷
10	S _{IC}	0,1526778706263	0,1526779885539	10 ⁻⁷
11	S _{IN}	0,1302298158037	0,1302303050444	10 ⁻⁷
12	S _I	0,3286976637215	0,3286978317482	10 ⁻⁷
13	X _c	0,3086976637215	0,3086978317482	10 ⁻⁷
14	X _{ch}	0,0279472404350	0,0279472122562	10 ⁻⁸
15	X _{pr}	0,1025741061067	0,1025740779278	10 ⁻⁸
16	X _{li}	0,0294830497073	0,0294830074390	10 ⁻⁸
17	X _{su}	0,4201659824546	0,4201655497549	10 ⁻⁸
18	X _{aa}	1,1791717989237	1,1791714768969	10 ⁻⁷
19	X _{fa}	0,2430353447194	0,2430350010535	10 ⁻⁷
20	X _{c4}	0,4319211056360	0,4319209664480	10 ⁻⁷
21	X _{pro}	0,1373059089340	0,1373058422241	10 ⁻⁸
22	X _{ac}	0,7605626583132	0,7605623146599	10 ⁻⁷
23	X _{h2}	0,3170229533613	0,3170227220392	10 ⁻⁷
24	X _I	25,617395327443	25,617395663497	10 ⁻⁷
25	S _{cat}	0,0400000000000	0,0400000000000	-
26	S _{an}	0,0200000000000	0,0200000000000	-
27	S _{va-}	0,0115962470726	0,0115964430618	10 ⁻⁷
28	S _{bu-}	0,0132208262485	0,0132210294017	10 ⁻⁷
29	S _{pro-}	0,0157427831916	0,0157430608342	10 ⁻⁷
30	S _{ac-}	0,1972411554365	0,1972415269248	10 ⁻⁷
31	S _{hco3-}	0,1427774793921	0,1427771626678	10 ⁻⁷
32	S _{nh3}	0,0040909284584	0,0040902508961	10 ⁻⁷
33	S _{gas,h2}	0,0000102410356	0,0000102474560	10 ⁻⁹
34	S _{gas,ch4}	1,6256072099814	1,6256070816008	10 ⁻⁷
35	S _{gas,co2}	0,0141505346784	0,0141506805974	10 ⁻⁷
36	S _{H+}	0,0000000342344	0,0000000340000	10 ⁻¹⁰