

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

SIMULAÇÃO PRELIMINAR DA GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS EM REATORES BIOLÓGICOS TRATANDO VINHAÇA

* Luís Paulo Lima Cardoso¹
Antonio Pedro de Oliveira Netto¹

PRELIMINARY SIMULATION OF KINETIC PARAMETERS IN BIOLOGICAL REACTORS TREATING VINASSE

Recibido el 6 de febrero de 2023. Aceptado el 8 de mayo de 2023

Abstract

Anaerobic digestion is shown as a solution to meet the demand for wastewater treatment and generate electricity indirectly through hydrogen gas and methane. Therefore, this study performed a kinetic analysis by calculating the kinetic constants and subsequent simulation of mathematical models, in two Anaerobic Fluidized Bed Reactors (AFBR) in series: one acidogenic (AFBR1) and the other methanogenic (AFBR2), treating agroindustrial waste from sugar cane (vinasse) for the production of hydrogen and methane. Vensim PLE[®] software was used to simulate the adapted models. For each reactor and variable analyzed (COD, butyric acid, acetic acid, and propionic acid) the hydraulic behavior of plug flow and complete mixing were considered, and reaction orders 1 for COD and 1 and 2 for the others, for comparison between simulated and experimental data. Such considerations were also compared with experimental data obtained under the different operational conditions (TDHs of 12 and 16 for RALF1; 12, 6, and 4 for RALF2). The adherence of the curves generated through the simulations was analyzed through Pearson's correlation coefficient (r), with values between 0.90 and 1.0, corresponding to a strong correlation, especially for the degradation of organic matter in terms of Chemical Oxygen Demand (COD). For this condition, the highest value of the kinetic constant was obtained for the consideration of the complete mixing regime in RALF2 operating with a TDH of 12 hours ($KDQOM = 0.0419 \pm 0.007 \text{ h}^{-1}$). Regarding the simulation of organic acids, the order 2 perfect mixing flow model best represented the behavior for the experimental conditions of the research. The results found to confirm that simulation under conditions that satisfactorily represent the treatment unit behavior can compose operational benefits for biological systems.

Keywords: flow models, simulations, renewable energy, environmental systems.

¹ Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Brasil.

* Autor correspondiente: Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió-AL, Brasil. Email: luisplcardoso@gmail.com

Resumo

A digestão anaeróbia se mostra como uma solução, tanto para suprir a demanda por tratamento de efluentes, quanto para gerar energia elétrica de forma indireta, através do gás hidrogênio e metano. Assim sendo, este estudo realizou a análise cinética através do cálculo das constantes cinéticas e posterior simulação de modelos matemáticos, em dois Reatores Anaeróbios de Leito Fluidizado (RALF) em série: um acidogênico (RALF1) e o outro metanogênico (RALF2), tratando resíduo agroindustrial proveniente da cana-de-açúcar (vinhaça) para a produção de hidrogênio e metano. Para a simulação dos modelos adaptados foi utilizado o software Vensim PLE[®]. Para cada reator e variável analisada (DQO, ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico) foram considerados comportamento hidráulico de fluxo pistão e mistura completa, e ordens de reação 1 para DQO e 1 e 2 para os demais, para fins de comparação entre dados simulados e experimentais. Tais considerações foram também comparadas com os dados experimentais obtidos nas diferentes condições operacionais (TDHs de 12 e 16 para RALF1; 12, 6 e 4 para RALF2). A aderência das curvas geradas através das simulações foi analisada através do coeficiente de correlação de Pearson (r), sendo obtidos valores entre 0.90 e 1.0, correspondendo a correlação forte, principalmente, para a degradação da matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Para esta condição, o maior valor da constante cinética foi obtido para a consideração de regime de mistura completa no RALF2 operando com TDH de 12 horas ($K_{DQOM} = 0.0419 \pm 0.007 \text{ h}^{-1}$). Em relação à simulação dos ácidos orgânicos, o modelo de escoamento de mistura perfeita de ordem 2 melhor representou o comportamento para as condições experimentais da pesquisa. Os resultados encontrados confirmam que a simulação em condições que representem satisfatoriamente o comportamento de unidade de tratamento pode compor benefícios operacionais para sistemas biológicos.

Palavras-chave: modelos de escoamento, simulações, energia renovável, sistemas ambientais.

Introdução

O tratamento anaeróbio é um sistema largamente utilizado e apresenta algumas vantagens quando comparado a outros processos de tratamento, sendo estes: facilidade de operação, baixo consumo de energia, pequena geração de lodo biológico, baixo custo de implantação e tolerância a elevadas cargas orgânicas (Chernicharo, 2007; Foresti *et al.*, 1999). Além deste sistema apresentar-se como alternativa interessante para o tratamento de efluentes, também pode ser utilizado para geração de energia através do hidrogênio e do metano.

Segundo Sant'anna jr. (2011) o processo de geração do hidrogênio e do metano, se dá através da digestão anaeróbia de diferentes tipos de substrato. Este processo envolve a hidrólise, fermentação ácida ou acidogênese, fermentação acetogênica e metanogênese, onde cada grupo microbiano é responsável por uma etapa, sendo estes: bactérias fermentativas, bactérias acetogênicas, bactérias homoacetogênicas e Arqueas metanogênicas, respectivamente.

Para entender como se dá a geração dos gases de alto potencial energético, por meio da digestão anaeróbia, também é importante entender os parâmetros que afetam consideravelmente sua produção, sendo estes: o tipo de reator, temperatura, pH, relação C/N e alguns fatores que

dependem da operação: tempo de detenção hidráulica (TDH), taxa de carregamento orgânico (TCO) e vazão. (Mao *et. al.*, 2015)

Segundo Woiciechowski *et al.* (2013) devido aos resíduos agroindustriais possuírem elevada concentração de carboidratos em sua composição, a utilização como substrato para processos fermentativos pode ser aplicada e estudada. Dentre estes, está a vinhaça da cana-de-açúcar, que é um resíduo com alto potencial poluidor com elevadas concentrações de DBO e DQO (demandas bioquímica e química de oxigênio).

Sendo a vinhaça um subproduto da produção de etanol, por meio do processamento da cana-de-açúcar, e devido a sua composição, há diversos fatores que podem dificultar a concepção do tipo de tratamento a ser empregado. Alguns destes fatores são destacados por Ribas (2006), sendo estes: a cor, devido a reação de Maillard, açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida, metais pesados, compostos fenólicos, ácidos tânico e húmico, etc.

Diante disso, a digestão anaeróbia se apresenta como alternativa empregada em diversos estudos realizados atualmente, visto que quando empregada como tecnologia de tratamento de efluentes apresenta solução para a problemática de resíduos com altas concentrações de matéria orgânica, mesmo que em algumas das situações seja necessário diluição do substrato. Além disto, o tratamento anaeróbio pode produzir condições, através da geração de hidrogênio e metano, para a geração de energia. (Aquino & Chernicharo, 2005).

As duas formas mais utilizadas para entender e analisar os procedimentos que compõem a produção de hidrogênio e metano através da digestão anaeróbia são: os experimentos, por determinados períodos de tempo, e a simulação dos processos através dos modelos matemáticos (Bulkowska *et al.*, 2018). Através dos modelos matemáticos, se torna possível a análise de diversas condições de operação com uma grande economia de tempo, devido a não necessidade de realizar experimentações a longo prazo. Além disso, diversas outras características são inerentes às análises por modelos matemáticos, sendo estas: a previsão contínua dos processos, assim como a capacidade de prever seu desempenho e o auxílio ao operador do reator para garantir as melhores e eficientes condições de operação (Zhao *et. al.*, 2019).

Algumas variáveis são necessárias para que a simulação do sistema de tratamento de efluentes seja efetiva. Um dos fatores que contribuem são as constantes cinéticas. Estas constantes podem ser utilizadas, por exemplo, para cálculo da velocidade de degradação de um determinado substrato e também para simular o comportamento deste composto. As constantes são extraídas de equacionamentos (modelos) que melhor caracterizem o escoamento hidrodinâmico do sistema real.

Ebrahim *et al.* (2018) avaliaram um reator anaeróbio de manta de lodo granular (AMBR) usado para tratar DQO de lixiviado proveniente do processo de compostagem. Os dados obtidos com a operação do reator com diferentes concentrações de entrada de substrato foram usados para determinar os coeficientes cinéticos do modelo de primeira ordem para a remoção de matéria orgânica em termos de DQO. Foi encontrada constante cinética (K_1) igual a 0,54 com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,926.

Bayu *et al.* (2022), utilizando um reator de tanque agitado contínuo de fase única em seu estudo, fizeram uma análise do comportamento cinético da digestão anaeróbia da vinhaça da cana-de-açúcar, em condições termofílicas e inoculada com estrume de vaca digerido aclimatado, para diferentes taxas de carga orgânica. Nesta pesquisa, foi utilizado o modelo ADM1 como base e a simulação foi realizada através do software AQUASIM[®]. Os valores das constantes cinéticas encontradas pelos autores, para o crescimento microbiano foi de $16.125 d^{-1}$ para o ácido acético ($k_{m,ac}$) e $23.187 d^{-1}$ para o ácido propiônico ($k_{m,pro}$).

Neste contexto, este artigo teve como objetivo utilizar dados obtidos através da operação de reatores anaeróbios de leito fluidizado, em escala de bancada, tratando efluente proveniente da vinhaça, para estimar as constantes cinéticas de degradação de substrato, bem como de produção de subprodutos, e posteriormente realizar simulações no software Vensim PLE[®], comparando assim os resultados da simulação e os dados obtidos através dos experimentos.

Metodologia

A pesquisa em questão foi realizada para estimativa das constantes cinéticas em dois reatores de fluxo contínuo tratando resíduo agroindustrial proveniente do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça). Posteriormente, os valores encontrados foram aplicados para simular (no software Vensim PLE[®]) o comportamento em termos de remoção de matéria orgânica, expressa em DQO, e na formação de subprodutos vinculados à etapa acidogênica, maior responsável, na digestão anaeróbia, pela produção do gás hidrogênio.

Os dados coletados para desenvolvimento desta pesquisa foram provenientes de um modelo físico desenvolvido por Gois (2017) no qual foi operado um sistema de tratamento em dois reatores anaeróbios de leito fluidizado em série (Figura 1), tratando resíduo agroindustrial do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça). O primeiro reator acidogênico ($RALF_1$), no qual foi analisada a produção de hidrogênio (TDH de 4, 6 e 12h), e o segundo reator metanogênico ($RALF_2$) onde foi avaliada a produção de metano (TDH de 12 e 16h).

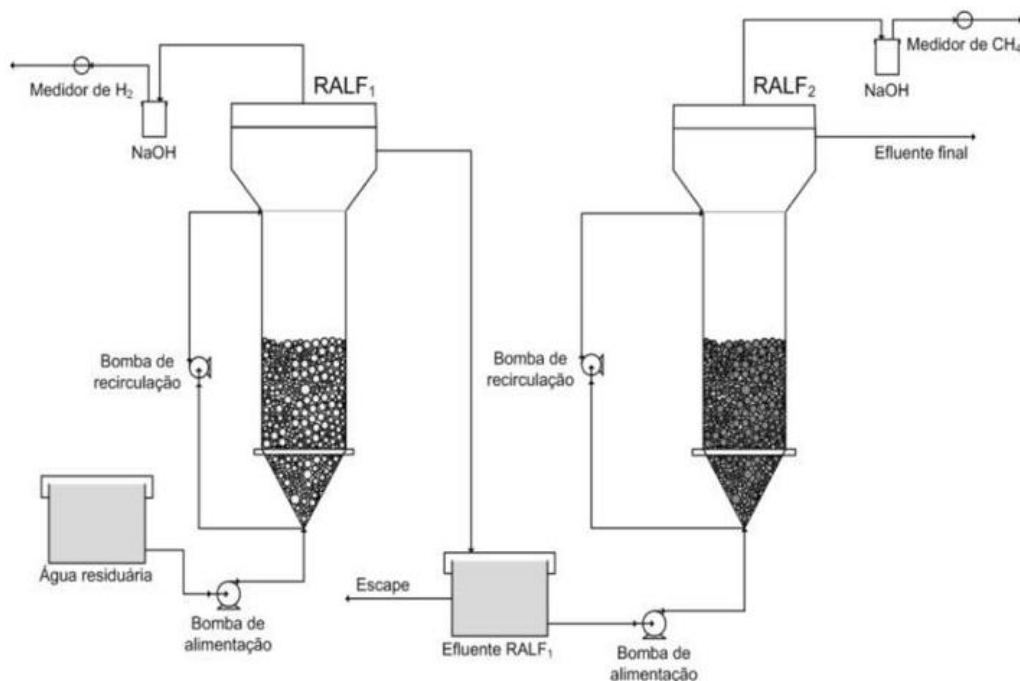


Figura 1. Reactores anaeróbios de leito fluidizado em série (adaptado de Gois, 2017).

Os parâmetros analisados (Tabela 1) foram a DQO, para o $RALF_1$, devido a importância do parâmetro para determinar a eficiência de tratamento de reatores, além da sua correlação com a produção de metano; e alguns dos metabólitos orgânicos como os ácidos propiônico, butírico e acético, para o $RALF_1$, que foram escolhidos devido a se apresentarem em maior quantidade no meio fermentativo, definindo assim as rotas metabólicas preferenciais desse tratamento no reator acidogênico, além de estarem correlacionados com a produção de hidrogênio.

Tabela 1. Parâmetros analisados

Parâmetros	$RALF_1$ (acidogênico)	$RALF_2$ (metanogênico)
DQO		X
Ácido Butírico	X	
Ácido Acético	X	
Ácido Propiônico	X	

Em uma etapa subsequente, optou-se por adotar os regimes hidráulicos para cada reator, de acordo com o regime de escoamento em fluxo contínuo e pelo fato de não terem sido realizados ensaios hidrodinâmicos nestes. A formulação das constantes cinéticas foi realizada considerando os fluxos

ideais de mistura completa e pistão para ambos os reatores, visando investigar o melhor ajuste em comparação ao comportamento dos sistemas. A tabela 2 apresenta as equações utilizadas. Um fluxograma esquemático do procedimento metodológico é apresentado na Figura 2.

Muitos pesquisadores se dedicaram à derivação de expressões cinéticas para descrever o metabolismo microbiano proveniente do modelo cinético de Monod. Para baixas concentrações, a velocidade de crescimento se torna proporcional à concentração de substrato, o que caracteriza cinética de primeira ordem. Esta consideração foi utilizada para equacionar as constantes de degradação da matéria orgânica expressa em DQO. Para os metabólitos orgânicos, foi investigada a influência das ordens de reação 1 e 2 em função do seu comportamento diferenciado.

Tabela 2. Constante cinética proveniente do reator de fluxo pistão e para o reator de mistura completa

Tipo de reator	Constante cinética para reação de ordem 1	Constante cinética para reação de ordem 2	Descrição
Fluxo pistão	$k_{t1} = -\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{T}$	$k_{t2} = \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0 \cdot T}$	k_{t2} = Constante cinética com ordem 2; k_{t1} = Constante cinética com ordem 1 C_0 = Concentração afluente (mg/L); C = Concentração efluente (mg/L); T = Tempo de detenção hidráulica.
Mistura Completa	$k_{m1} = \frac{C_0 - C}{C \cdot T}$	$k_{m2} = \frac{C_0 - C}{C^2 \cdot T}$	k_{m1} = Constante cinética proveniente do reator de mistura completa com de reação 1; k_{m2} = Constante cinética proveniente do reator de mistura completa com de reação 2. C_0 = Concentração afluente (mg/L); C = Concentração efluente (mg/L);

Por meio dos valores das constantes cinéticas para cada situação, foi utilizado o software Vensim PLE® para realização das devidas simulações e coleta dos dados de concentração efluente fornecidos pelo programa. Para verificar a correlação entre as variáveis obtidas em experimento e as obtidas através da simulação, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson (r) para os dados obtidos por Gois (2017), através da equação (1).

Para análise comparativa entre os dados de concentração efluente fornecidos através da simulação do modelo no software Vensim PLE® e os dados obtidos experimentalmente por Gois (2017), adicionalmente, foi utilizada a estimativa padrão do erro (EE), sendo definida pela equação (2).

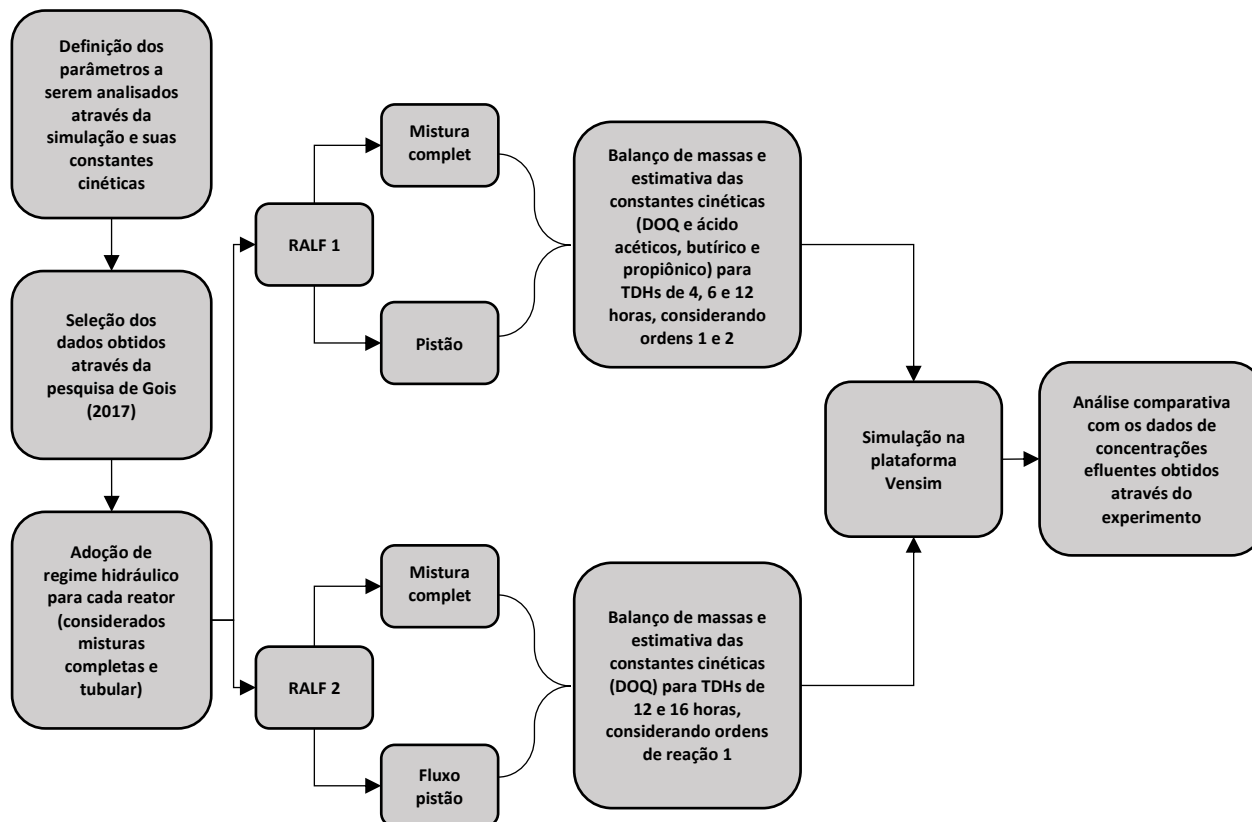


Figura 2. Fluxograma metodológico.

$$r = \frac{1}{n-1} \sum \left(\frac{x_i - \bar{x}}{S_x} \right) \left(\frac{y_i - \bar{y}}{S_y} \right)$$

Equação (1)

Onde:

r = Coeficiente de correlação de Pearson;

n = número de elementos da amostra;

S_x = desvio padrão da amostra x;

S_y = desvio padrão da amostra y;

\bar{x} = Média da amostra x;

\bar{y} = Média da amostra y;

x_i = Elemento da amostra x de posição i;

y_i = Elemento da amostra y de posição i.

$$EE = \sqrt{\frac{(y-\bar{y})^2}{n}}$$

Equação (2)

Onde,

EE = Estimativa padrão do erro (mg/L);

n = Número de amostras;

y = Valor calculado (mg/L);

 \bar{y} = Valor experimental (mg/L).

Resultados e discussão

Neste item são apresentados e analisados os resultados obtidos através deste estudo. Como forma de buscar melhor organização na apresentação destes, dividiu-se a apresentação em subitens correspondentes a cada reator, separadamente. Foram utilizados gráficos e tabelas, a fim de sintetizar e facilitar as discussões e o entendimento.

Reator acidogênico (RALF₁)

Cálculo e análise das constantes cinéticas para os metabólitos

Na tabela 3, são apresentados os valores médios das constantes cinéticas, calculadas para os metabólitos, sendo apresentadas da seguinte forma: quando se relacionar ao ácido butírico a constante será acompanhada do subscrito “Bu”, para o ácido propiônico “Pro” e para o ácido acético “Ac”. Para diferenciar os modelos de escoamento, foram utilizados os subscritos “M” e “P”, respectivamente para mistura completa e fluxo em pistão. Os valores numéricos “1” e “2” relacionam-se com as ordens de reação investigadas.

Em sua maioria, as constantes cinéticas de primeira ordem em escoamento de mistura completa apresentaram valores superiores para os diferentes ácidos orgânicos estudados. Por mais que os reatores de leito fluidizado, utilizados nos estudos de Gois (2017), tivessem estrutura física com elevada relação comprimento/diâmetro (L/D=12), a recirculação imposta durante o procedimento experimental pode ter influenciado para aumento da mistura em meio líquido. Para verificar a representatividade dos dados, estes foram utilizados para simulação do comportamento da geração dos metabólitos, apresentada no próximo item.

Guellout *et al.* (2022) empregaram biomassa vitivinícola (resíduos de uva) para avaliar a produção de hidrogênio. Quatro modelos matemáticos foram utilizados para representar a variação da geração de hidrogênio e outros produtos da fermentação (ácidos orgânicos, álcoois) e o consumo de substrato. Um desses modelos foi verificado usando dados experimentais e usado para representar todos os processos metabólicos contidos no meio e a interação entre produtos e substratos. Os autores encontraram valores para a constante cinética que representa a formação de ácido acético que variaram entre 0.1018 d⁻¹ e 1.0341 d⁻¹. Para o ácido butírico, as constantes

ficaram entre $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ e 0.1853 d^{-1} . Em ambos os casos, a carga orgânica aplicada se assemelha ao estudo realizado por Gois (2017) que chegou a operar com cargas de até $27.50 \pm 7.49 \text{ gDQO/L.d}$.

Tabela 3. Constantes cinéticas $RALF_1$ para os ácidos orgânicos

TDH (h)	$K_{BuM1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{BuM2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	$K_{BuP1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{BuP2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
12	0.119	0.000044	0.000041	0.000016
6	0.2156	0.00016	0.000041	0.0000041
4	0.229	0.000115	0.148	0.00004641
TDH (h)	$K_{ProM1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{ProM2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	$K_{ProP1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{ProP2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
12	0.359	0.0000252	0.137871	0.000046
6	0.851	0.0001796	0.250641	0.000163
4	0.966	0.001009	0.389081	0.000195
TDH (h)	$K_{AcM1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{AcM2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	$K_{AcP1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K_{AcP2} \text{ (L.mg}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
12	5.961	1.490	0.7404	0.0012
6	0.698	0.0013	0.2261	0.0001
4	0.558	0.0010	0.1426	0.0001

Modelagem e simulação para os metabólitos

As simulações foram realizadas para os metabólitos (ácido butírico, ácido propiônico e ácido acético), em cada um dos TDH (12, 6 e 4 horas) avaliados, e para os dois regimes hidráulicos investigados. Para o ácido butírico (CBu), o comportamento é apresentado na Figura 3 em comparação aos dados efluentes reais (CBuE) obtidos através dos experimentos realizados por Gois (2017).

Analisando os gráficos, percebe-se pelo comportamento que as curvas CBU_{M1}, CBU_{P1} e CBU_{P2}, não aderem bem à curva dos dados experimentais e não possuem uma mesma tendência. Já a curva CBU_{M2}, para os três TDHs, possui valores menores de concentração efluente, em comparação com as demais curvas.

As simulações do comportamento do reator operando com TDH de 12h tiveram correlação forte, para todas as situações, com maior destaque para o modelo de mistura perfeita de ordem 2 (Tabela 4). Para o TDH igual a 6h, as correlações são consideradas fracas para todas as situações avaliadas. Por fim, para o TDH de 4h, a única simulação com correlação forte foi para a condição "M2". Pela expressão proposta por Monod, que estuda a cinética das reações microbiológicas, observa-se que para elevadas concentrações de substrato, a razão que depende da concentração do parâmetro e da constante cinética se aproxima da unidade e, portanto, a velocidade de

crescimento se torna independente da concentração de substrato, isto é, o crescimento é um processo que tende a ordem zero. Provavelmente, as altas concentrações dos parâmetros analisados tenham influenciado neste sentido.

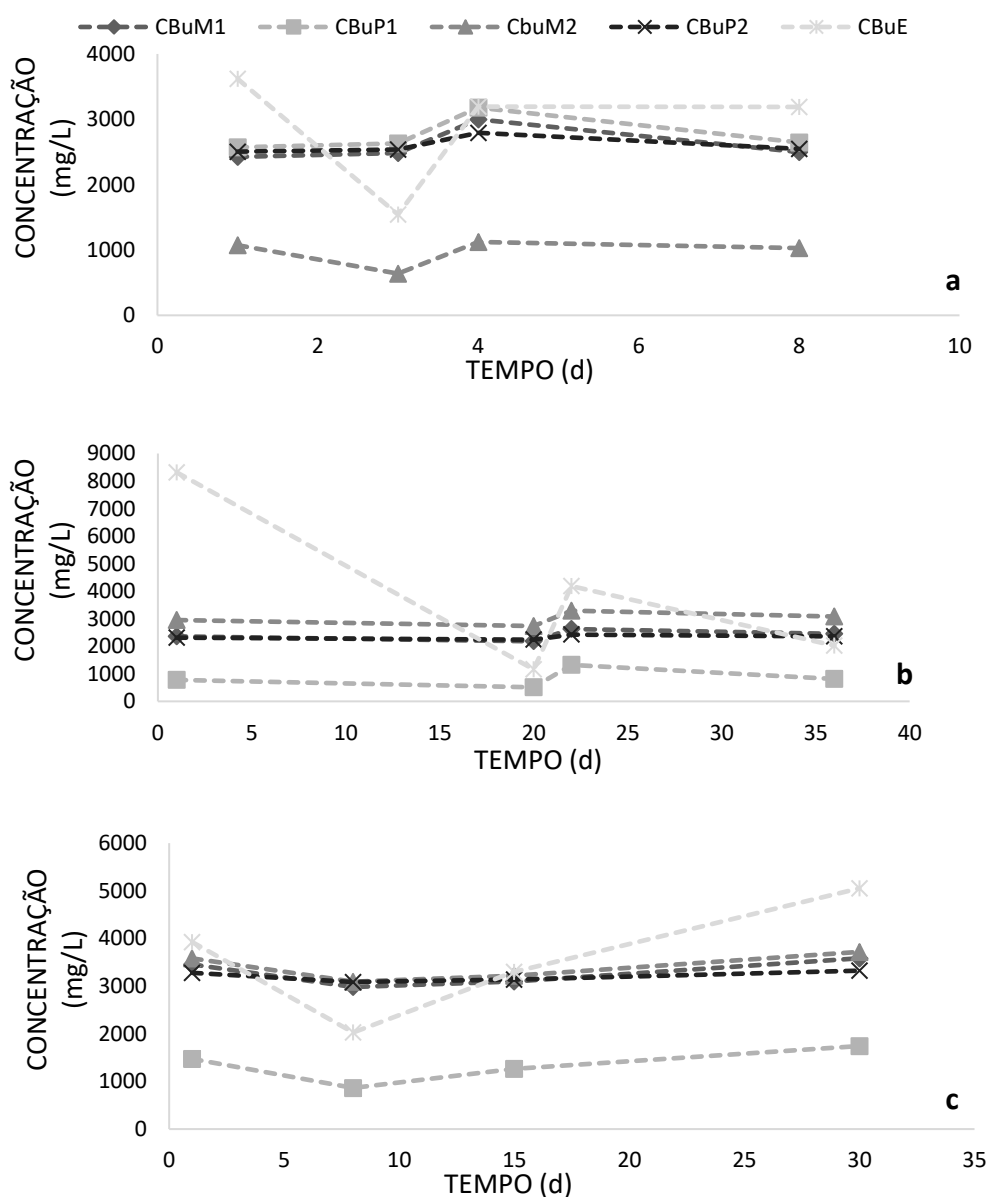


Figura 3. Concentrações efluentes de Ácido Butírico: (a) TDH = 4h; (b) TDH = 6h; (c) TDH = 12h.

Tabela 4. Parâmetros estatísticos para o ácido butírico

TDH (h)	M1	M2	P1	P2
	r	r	r	r
12	0.95	0.997	0.95	0.95
6	0.20	0.25	0.20	0.22
4	0.166	0.96	0.166	0.16

Para o ácido propiônico (CPro), o comportamento é apresentado na Figura 4 em comparação aos dados efluentes reais (CProE) obtidos através dos experimentos realizados por Gois (2017).

O modelo de mistura perfeita de ordem 2 foi o que melhor se ajustou aos dados reais, de maneira mais acentuada que para o ácido butírico (Tabela 5). Também é relevante pontuar que para o TDH de 12 horas, com exceção do coeficiente relacionado a mistura completa de ordem 2, todas as considerações de comportamento hidráulico apresentaram correlação moderada. Para os TDHs de 6 e 4 horas a correlação é considerada fraca, a não ser pela consideração de mistura completa de ordem 2 para ambos, onde a correlação também é considerada forte. Pode-se concluir que, para este estudo, a produção de ácido propiônico tem forte tendência em seguir o comportamento hidrodinâmico de mistura perfeita com ordem 2.

Tabela 5. Parâmetros estatísticos para o ácido propiônico.

TDH (h)	M1	M2	P1	P2
	r	r	r	r
12	0.67	0.99	0.67	0.68
6	0.30	0.98	0.30	0.33
4	0.19	0.996	0.19	0.17

O comportamento da simulação para produção do ácido acético (CAc) é apresentado na Figura 5 em comparação aos dados efluentes reais (CAcE) obtidos através dos experimentos realizados por Gois (2017).

Através da análise gráfica, é possível perceber que as curvas representadas pela concentração de ácido acético considerando mistura perfeita e reação de ordem 2 (CacM2), seguem um comportamento similar ao dos dados experimentais, apenas com a diferença de que os valores de concentração são menores. Já as demais curvas não parecem aderir bem aos resultados experimentais.

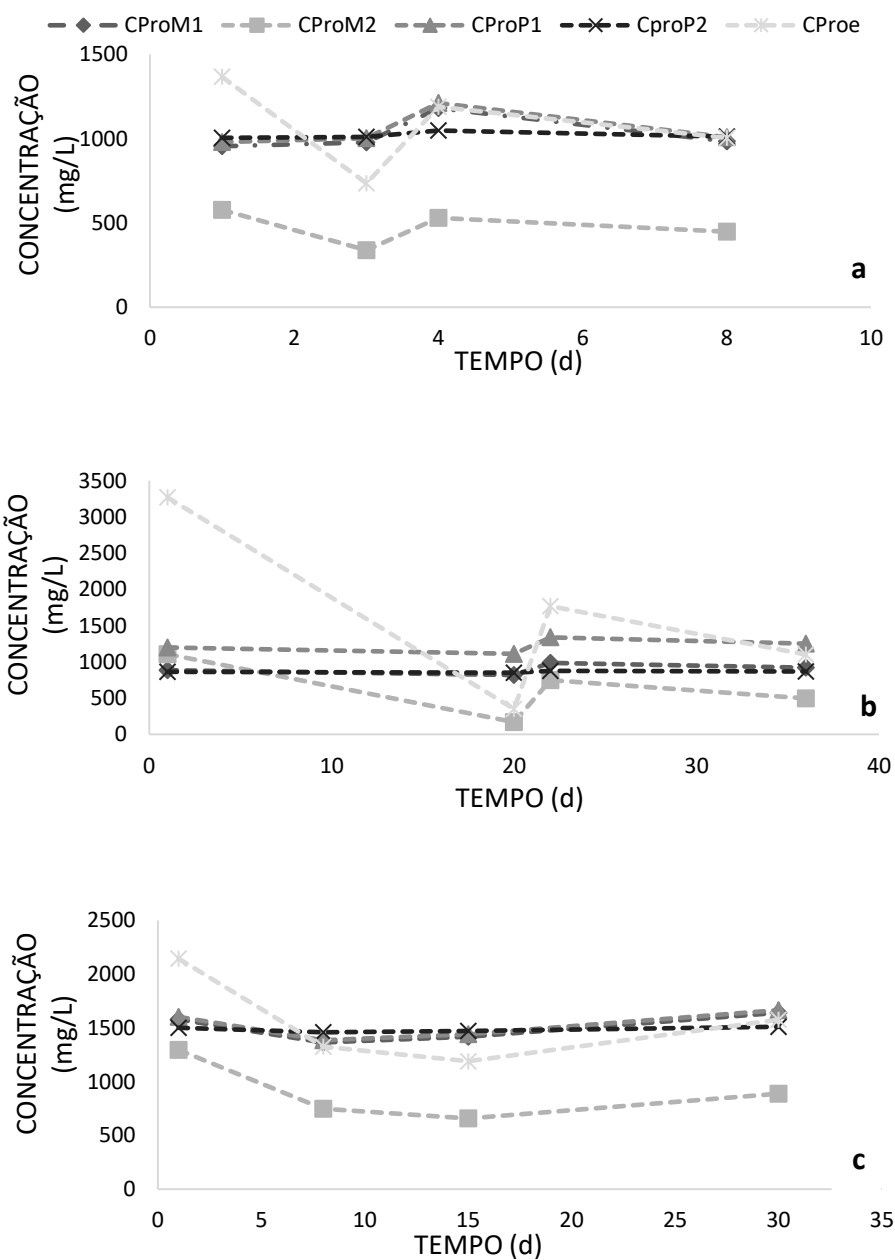


Figura 4. Concentrações efluentes de Ácido propiônico: (a) TDH = 4h; (b) TDH = 6h; (c) TDH = 12h.

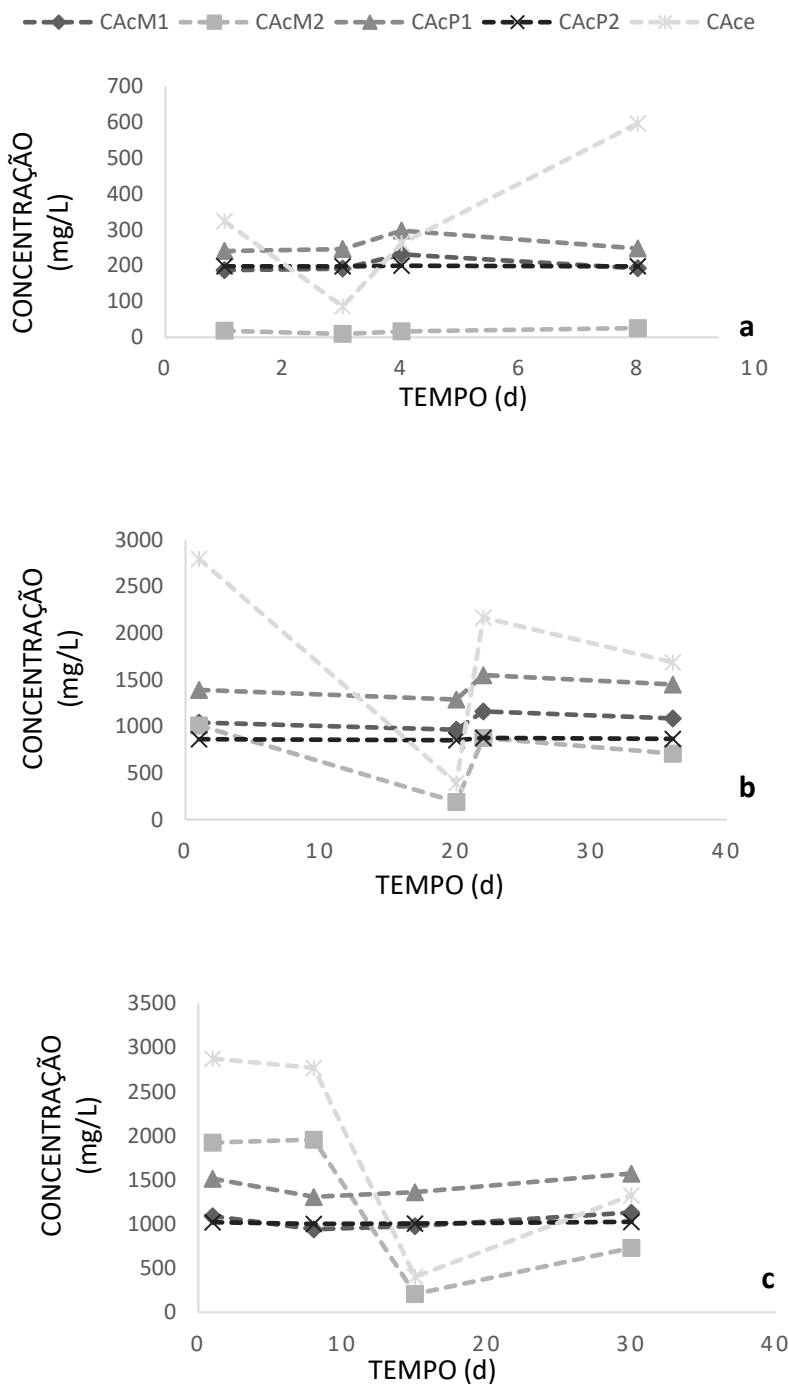


Figura 5. Concentrações efluentes de Ácido acético: (a) TDH = 4h; (b) TDH = 6h; (c) TDH = 12h.

A partir da Tabela 6, dos parâmetros estatísticos, vem a confirmação da premissa. Os maiores valores de correlação de Pearson, para qualquer TDH, encontram-se na coluna de mistura completa de ordem 2, onde há uma correlação forte. As demais correlações para o TDH 6, apresentaram classificação moderada. Já os TDHs de 12h e 4h (nas condições M1, P1 e P2) apresentaram correlação fraca, onde uma variável não possui correlação alguma com a outra. Com isso, assim como ocorreu para os outros ácidos orgânicos, o modelo de escoamento de mistura perfeita de ordem 2 (M2) melhor representou o comportamento para as condições experimentais da pesquisa de Gois (2017).

Tabela 6. Parâmetros estatísticos para o ácido acético

TDH (h)	M1	M2	P1	P2
	r	r	r	r
12	0.0027	0.99	0.0027	-
6	0.60	0.99	0.60	0.63
4	-0.14	0.99	-0.14	0.14

Com relação a estimativa padrão do erro, para um TDH de 12 horas, foram obtidos os valores de 572.68 mg/L, considerando o reator como mistura completa, e 566 mg/L, considerando fluxo pistão. Já para um TDH de 6 horas, os valores obtidos foram de 4714.4 mg/L, para mistura completa, e 4523.71, para fluxo pistão, e por fim, para um TDH de 4 horas, foram obtidos os valores de 4675.08 mg/L, para mistura completa, e 4082.66 mg/L, para fluxo pistão. Ressalta-se que para mistura completa os erros são menores do que para fluxo em pistão. Importante ressaltar que no TDH de 6 horas há um erro considerável, em comparação com o de 12 horas, por exemplo. Isto pode ser explicado pelo fato de que mesmo as curvas seguindo uma mesma tendência, elas não se sobrepõem e causam essa diferença. Na curva do TDH de 4 horas há um valor de erro que se aproxima do de 6 horas, mas com a diferença de que há uma correlação moderada entre as variáveis, ou seja, não seguem a mesma tendência.

Reator metanogênico (RALF₂)

Cálculo e análise das constantes cinéticas

O cálculo das constantes cinéticas para remoção de DQO (Tabela 7) foi realizado por meio das equações deduzidas, tanto para o regime hidráulico de mistura completa (K_{DQOM}) quanto para o de fluxo pistão (K_{DQOP}), nos TDHs de 12 e 16 horas. Estes resultados para as constantes cinéticas no RALF₂ foram obtidos sob algumas condições determinadas por Gois (2017), sendo elas: Carga Orgânica Volumétrica (COV) na faixa de 24.75 ± 5.95 gDQO/L.d, para TDH de 12 horas, e 27.50 ± 7.49 gDQO/L.d, para TDH de 16 horas, sendo ambas as condições para uma faixa operacional de temperatura mesofílica (30-40°C).

Tabela 7. Constantes cinéticas RALF₂

TDH (h)	K _{DQOM} (h ⁻¹)	K _{DQOP} (h ⁻¹)
12	0.0419 ± 0.007	0.0337 ± 0.005
16	0.024 ± 0.005	0.0204 ± 0.004

Alguns autores que estudaram o tratamento da vinhaça, chegaram a resultados similares para os valores das constantes cinéticas. No trabalho desenvolvido por Barros *et al.* (2017), que consistiu na análise do tratamento da vinhaça em reator contendo biomassa imobilizada operado em bateladas sequenciais (ASBBR), em condições mesofílicas e termofílicas, e aumentando gradativamente a Carga Orgânica Volumétrica (COV), chegou-se a um valor de K de $0.052 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$ para uma COV de 2.5 gDQO/L.d e $0.0484 \pm 0.017 \text{ h}^{-1}$ para uma COV de 10 gDQO/L.d, ambos para condições mesofílicas de operação (35 °C). Tais resultados demonstram que mesmo trabalhando em condições mais severas (alta COV aplicada), o reator operado por Gois (2017) apresentou satisfatória cinética de degradação da matéria orgânica.

Soares (2015) também tratando efluente agroindustrial proveniente do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça), obteve resultados aproximados. O reator utilizado foi o de leito estruturado, analisado em três fases. Primeiramente, o reator foi operado com COV de 2g DQO/L.d, aumentada gradativamente até 10 g DQO/L.d. Num segundo momento, o reator foi operado com adição de COCl₂, nas concentrações de CO⁺² de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mg/L, e por fim foi operado na terceira fase com a suplementação de CO⁺² suprimida. Os valores das constantes cinéticas para as fases I e III foram, respectivamente, 0.0580 h^{-1} e 0.0955 h^{-1} .

Modelagem e simulação

As simulações foram realizadas para cada TDH (12 e 16 horas) e para os dois regimes hidráulicos considerados para o RALF₂, utilizando-se os valores das constantes cinéticas obtidas anteriormente. Estes resultados estão representados pelas curvas constantes na Figura 6, sendo os mesmos de concentração de DQO efluente, pós simulação no Vensim PLE®, relacionados à consideração de fluxo em pistão (DQO_p) e mistura completa (DQO_m), assim como os valores de DQO obtidos por Gois (2017), por meio de procedimentos experimentais (DQO_e).

Analisando as curvas geradas pelos resultados experimentais e pelos resultados das simulações, observa-se que as curvas simuladas aderem bem a curva de resultados experimentais, mesmo sendo para considerações de comportamentos hidráulicos diferentes, tanto no TDH de 12 horas quanto no de 16 horas.

A fim de confirmar esta premissa, foram realizadas análises estatísticas do coeficiente de Pearson (r), apresentados na tabela 8.

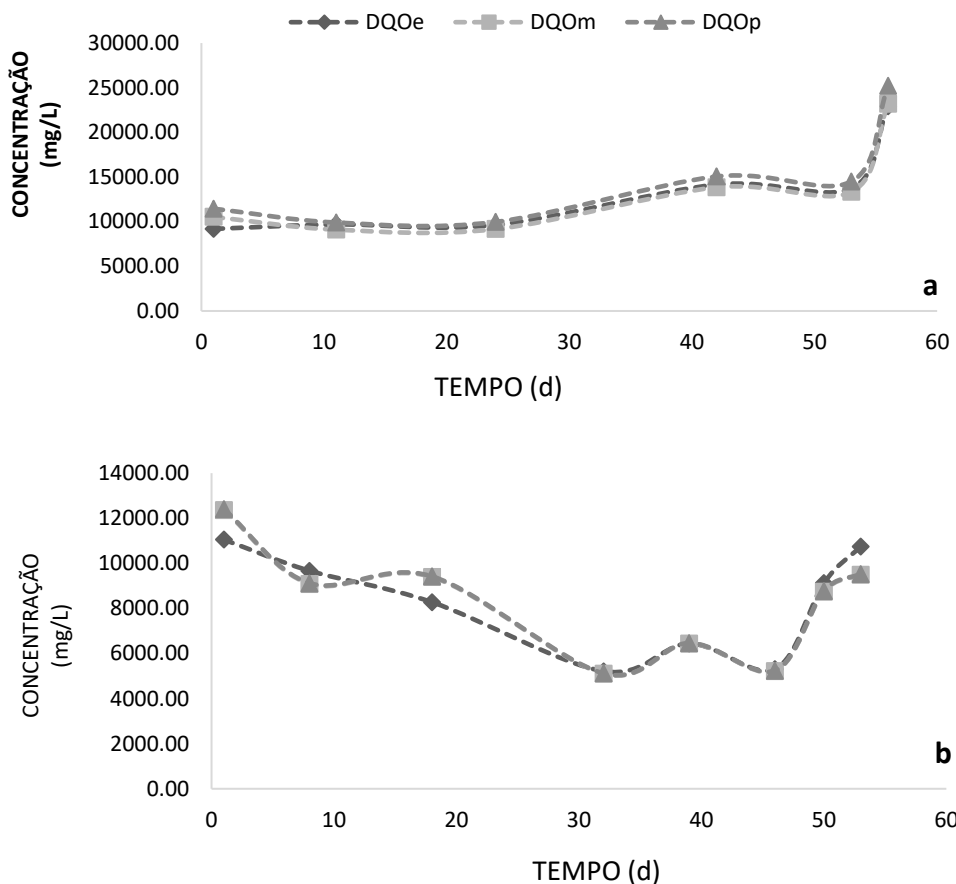


Figura 6. a) Concentrações efluentes para TDH de 16 horas. b) Concentrações efluentes para TDH de 12 horas.

Tabela 8. Parâmetros estatísticos para DQO RALF₂.

TDH (h)	r (mistura completa)	r (fluxo pistão)
12	1	1
16	0.9905	0.9905

Dancey e Reidy (2018) apresentam em seu estudo uma escala de classificação da correlação através do coeficiente de Pearson, onde: $r < 0.40$ corresponde à correlação fraca; $0.40 \leq r < 0.70$ – correlação moderada; $r \geq 0.70$ – correlação forte. Analisando os parâmetros, observa-se que há uma correlação positiva forte entre os dados de DQO gerados através do modelo na simulação e os dados obtidos em laboratório, sendo eles para os dois TDHs em que o reator foi submetido ou em qualquer uma das considerações ideais de comportamento hidráulico que foram adotadas.

Neste caso, tanto para o TDH 12 horas quanto para o TDH de 16 horas, os modelos hidrodinâmicos representaram de maneira satisfatória o comportamento da DQO.

Fazendo o cálculo do erro padrão da estimativa para o este reator metanogênico, foram obtidos os valores, para o TDH de 12 horas, de 791.47 mg/L, considerando o modelo de reator em mistura completa, e 794.60 mg/L considerando fluxo pistão. Já para o TDH de 16 horas, os valores do erro foram de 666.96 mg/L, para mistura completa, e 1417.99 mg/L, para fluxo pistão. Portanto, conclui-se que há um valor de erro maior quando considerado fluxo pistão do que quando considerado reator de mistura completa. No TDH de 12 horas, há uma diferença quase que irrisória entre as duas considerações de regime hidráulico, mas no TDH de 16 horas há uma diferença relevante, em que o erro do fluxo pistão é mais que o dobro do erro da mistura completa.

A concepção do fluxo ideal em reatores é valiosa, pois simplifica o cálculo matemático. Embora os reatores reais não sejam capazes de apresentar um fluxo ideal, é importante ter um modelo ideal como referência ao projetar, simular ou aumentar a escala de reatores reais. Frequentemente, os modelos para reatores reais são derivados dos modelos ideais e levam em conta as diferenças em relação à idealidade.

Conclusões

Os resultados atingidos por esta pesquisa ressaltam o quão importante é a realização da análise cinética para reatores de tratamento de efluentes. A possibilidade de modelar e simular em condições que representem satisfatoriamente seus comportamentos, pode acarretar em grande economia de tempo e recursos para se chegar a uma configuração/operação de reator ideal para determinado caso.

O estudo obteve resultados satisfatórios e que conseguiram uma boa correlação com os dados experimentais fornecidos por Gois (2017). Através do coeficiente de correlação de Pearson[®], observou-se adesão satisfatória entre os dados experimentais e simulados, para o reator metanogênico RALF₂, com valores do coeficiente iguais ou próximos a 1, tanto para o TDH de 12 horas quanto para o de 16 horas, considerando a remoção de matéria orgânica em termos de DQO.

Com relação ao consumo dos metabólitos, ácidos butírico, propiônico e acético, apesar da maior instabilidade dos dados, também houveram correlações satisfatórias com os dados experimentais, sendo importante destacar as curvas do ácido butírico para o TDH de 12 horas, onde, para todas as considerações hidráulicas e ordens de reação, o coeficiente de correlação de Pearson ficou acima de 0.90.

Conclui-se neste estudo que o cálculo das constantes cinéticas e respectivas simplificações para considerar o regime hidráulico em que o reator está submetido, possibilita simular satisfatoriamente o comportamento da degradação da DQO em efluentes reais. Já para os metabólitos, neste caso, houve dificuldade em fazer essas previsões pois o processo depende de muitos fatores complexos em que cabem estudos mais aprimorados para estabelecer condições de contorno.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de estudos hidrodinâmicos, geralmente realizados com traçadores, que informarão, com maior precisão, o tipo de escoamento e o modelo matemático mais adequados a serem adotados. É interessante que o comportamento dos reatores operados por (Gois, 2017) seja avaliado tomando como base o modelo Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1), abrangendo mais etapas e retratando o tratamento anaeróbio com maior complexidade, o que pode complementar a análise realizada neste estudo.

Referências bibliográficas

- Aquino, S. F. D., & Chernicharo, C. A. (2005). Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **10**, 152-161.
- Barros, V. G. D. (2017). Produção de metano de vinhaça com suplementação de torta de filtro em reatores UASB em série, mesofílicos e termofílicos: desempenho do processo e diversidade microbiana [Tese de Doutorado]. Universidade Estadual Paulista.
- Buřkowska, K., Białobrzewski, I., Klimiuk, E., & Pokoj, T. (2018). Parâmetros cinéticos de absorção de ácidos graxos voláteis no ADM1 como fatores-chave para modelar a codigestão de silagens com esterco suíno, vinhaça rala e fase glicerizada. *Energia Renovável*, **126**, 163-176. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.038>
- Bayu, A. I., Lestary, R. A., Dewayanto, N., Mellyanawaty, M., Wicaksono, A., Kartika, R. W. A., Sakka, D. F., Azis, M. M., Budhijanto, W. (2022). Results in Engineering, **14**(9), 100432. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100432>
- Chernicharo, C. D. L. (2007). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 5, 379.
- Dancey, C., & Reidy, J. (2018). *Estatística Sem Matemática para Psicologia-7*. Penso Editora.
- Ebrahimi, A., Hashemi, H., Eslami, H., Fallahzadeh, R. A., Khosravi R., Askari, R. & Ghahramani E. (2018). Cinética da produção de biogás e da remoção da demanda química de oxigênio do composto de lixiviado num reator anaeróbio de manta migratória. *Journal of Environmental Management*, **206**(8), 707-714. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.038>
- Foresti, E. *et al.* (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (coord.) Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: PROSAB. Cap. 2, 29-52. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105212>
- Gois, G. N. S. B. (2017). *Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado*, Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, 92p.
- Guellout, Z., Francois-Lopez, E., Benguerba, Y., Dumas, C., Yadav, K. K., Fallatah, A. M., Pugazhendhi, A. & Ernst, B. (2022). Produção de biohidrogênio por fermentação escura a partir de biomassa de vinícola sem inóculo exógeno num reator semi-batelada: Um estudo cinético. *Journal of Environmental Management*, **305**(13), 114393. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114393>

- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Revisão sobre os resultados da pesquisa de biogás da digestão anaeróbica. *Revisões de energia renovável e sustentável*, **45**, 540-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Ribas, M. M. F. (2006). *Tratamento de Vinhaça em reator anaeróbio operando em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas*, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade de São Paulo, 198p.
- Sant'Anna Jr, G. L. (2011). Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **16**, IV-IV.
- Soares M. G. (2015). *Efeito da suplementação de cobalto na biodigestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico de leito estruturado*, Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Alfenas, 86p.
- Zhao, X., Li, L., Wu, D., Xiao, T., Ma, Y., & Peng, X. (2019). Modelo No. 1 de Digestão Anaeróbica Modificado para modelar a produção de metano a partir de resíduos alimentares em digestões anaeróbicas semi-contínuas e descontínuas. *Bioresource technology*, **271**, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.091>
- Woiciechowski, A. L., Carvalho, J. C., Spier, M. R., & Soccol, C. (2013). Emprego de resíduos agroindustriais em bioprocessos alimentares. *Biotecnologia de alimentos*. Atheneu Editora, **143**-171.