

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

PAULA WESSLING DA SILVA

**APLICAÇÃO DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA N1
(ADM1)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2014

PAULA WESSLING DA SILVA

**APLICAÇÃO DO MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA N1
(ADM1)**

Projeto de pesquisa apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Joel Ducoste

LONDRINA

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Aplicação do Modelo de Digestão Anaeróbia n01 (ADM1).

por

Paula Wessling da Silva

Monografia apresentada no dia 02 de dezembro de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Ms. Bruno de Oliveira Freitas
(UTFPR)

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
(UTFPR)

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
(UTFPR)
Orientador

Prof. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

SILVA, Paula Wessling da. Aplicação do Modelo de Digestão Anaeróbia n01 (ADM1). 2014. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

O presente trabalho é uma implementação do Modelo de Digestão Anaeróbia, ADM1, por equações diferenciais ordinárias (EDO) em ambiente Matlab. O desenvolvimento deste modelo tem interesse econômico, sendo incorporado ao projeto TELEMAT na União Européia para melhorar as técnicas de monitoramento remoto, controle e operação de opções de tratamento anaeróbio para estações de tratamento de efluentes; bem como servir ferramentas para o treinamento de operadores de estações. A implementação obtida no presente estudo não alcançou os objetivos no sentido da funcionalidade do algoritmo em executar o ADM1. Porém os resultados mostram que o sistema requer melhoria quanto a sua característica de elevada inflexibilidade, e também demonstram que os atuais solucionadores matemáticos do Matlab disponíveis para solução de sistemas de equações diferenciais do tipo “inflexível” não são uma boa opção de suporte a implementação do ADM1.

Palavras chave: Digestão Anaeróbia, ADM1, Matlab, Implementação.

ABSTRACT

SILVA, Paula Wessling da. Application of the Anaerobic Digestion Model n01 (ADM1). 2014. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

The present work is an implementation of the Anaerobic Digestion Model, ADM1, as a differential equations set on Matlab. The development and improvement of ADM1 has economical interest, it has been incorporated on TELEMAC project in the European Union to improve remote monitoring, control and operation of anaerobic treatment options at waste water treatment plants (WWTP); is has also been used as a training tool for WWTP operators. The implementation accomplished in this study did not achieved its objectives in the sense of executing ADM1 functionally. Still, results show that the system requires improvement with respect to stiffness aspect, and also show that the current available Matlab ode stiff solvers may not be a sufficiently good option for ADM1 DE implementation.

Keywords: Anaerobic Digestion, ADM1, Matlab, Implementation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 1: Exemplo de fluxo de DQO para um substrato qualquer composto de 10% de inertes, 30% de carboidratos, 30% de proteínas e 30% de lipídeos. Ácido propanóico (10%), ácido butírico (12%) e ácido valérico (7%), em um total de 29% de ácidos voláteis como apresentado na figura.....	13
Ilustração 2: Esquema de um típico digestor.....	25
Ilustração 3: Resumo da organização do algoritmo.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis de Estado Dinâmico	23
Tabela 2: Valores de S_{H^+} e pH para algumas das iterações de $t=0$ a $t=200$	39
Tabela 3: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH.....	40
Tabela 4: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH (continuação).....	40
Tabela 5: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH (continuação).....	41
Tabela 6: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH.	41
Tabela 7: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH (continuação).	42
Tabela 8: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH (continuação).	42
Tabela 9 - Variáveis de Estado Dinâmico	61
Tabela 10 – Pares de Ácido-Base - Implementação DE.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADM1	Modelo de Digestão Anaeróbia No1 (Anaerobic Digestion Model No1)
DAE	Equações Algébrico-Diferenciais (Differential Algebraic Equations)
DE	Equações Diferenciais (Differential Equations)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
LCFA	Ácidos Graxos de Cadeia Longa (Long Chain Fatty Acids)
RCT	Relatório Científico e Tecnológico
VFA	Ácidos Graxos Voláteis (Volatile Fatty Acids)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Inibição por amônia livre e hidrogênio (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).	19
Equação 2: Inibição por pH quando ambas as inibições são possíveis: por pH alto e pH baixo. Útil para sistemas com altas concentrações de amônia, ou outras bases (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).....	19
Equação 3: Inibição por pH quando ocorre apenas inibição por baixo pH (BATSTONE, et al., 2002, p. 27). Somente quando $pH < pH_{UL}$ e $I=1$ se $pH > pH_{UL}$	19
Equação 4: Competição entre os substratos butirato e valerato por C4 (degradadores) (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).....	19
Equação 5: Inibição por baixa concentração de amônia livre (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).	20
Equação 6: Balanço de Cargas.	21
Equação 7	21
Equação 8	22
Equação 9	22
Equação 10	23
Equação 11	23
Equação 12	24
Equação 13	25
.....	26
Equação 14	26
Equação 15	26
Equação 16	26
Equação 17	26
Equação 18	26
Equação 19	27
Equação 20	27
Equação 21	27
Equação 22	27
Equação 23	28
Equação 24	36

Equação 25	37
Equação 26	37
Equação 27	37
Equação 28: Taxa do processo de equilíbrio Acido-Base para V_a^-	37
Equação 29: Função de inibição de Hill, onde:	38
Equação 30	38
Equação 31	38
Equação 32: Vazão de gás, onde k_p é um parâmetro relacionado a fricção na tubulação de saída do gás.....	38
.....	63
Equação 33	
.....	63
Equação 34	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA N1: ADM1	16
3.2 .1.	PROCESSOS BIOQUÍMICOS	16
3.2 .2.	PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS	20
3.2.1.5.	<i>Reações de ácido-base</i>	20
3.2.1.6.	<i>Interface de transferência líquido-gás</i>	22
3.2.1.7.	<i>Variação dos parâmetros físico-químicos com a temperatura</i>	23
3.2	IMPLEMENTAÇÃO DO ADM1	24
3.3	EXEMPLOS DE AVALIAÇÕES, EXTENSÕES E APLICAÇÃO DO ADM1	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	O ALGORITMO: ANAEROBIC DIGESTION MODEL N1	31
4.2	VERIFICAÇÃO DO ALGORITMO QUANTO A EXECUÇÃO	32
4.3	VERIFICAÇÃO DO ALGORITMO QUANTO A FUNCIONALIDADE	33
5	RESULTADOS	35
5.1	RESULTADOS OBTIDOS NA TENTATIVA DE EXECUÇÃO DO ALGORITMO ..	35
3.2 .3.	CORREÇÃO DA METODOLOGIA DE IMPLEMENTAÇÃO	36
5.2	RESULTADOS DA VERIFICAÇÃO DE FUNCIONALIDADE	38
6	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	44
	APENDICE A: EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA (QUEEN, 2006)	45

APENDICE B: ALGORITMO DE IMPLEMENTAÇÃO DE PARA O ADM1 (MATLAB)	46
ANEXO A – NOMENCLATURA, DEFINIÇÕES E UNIDADES	60
ANEXO B – TAXAS DE PROCESSOS BIOQUÍMICOS.....	63
ANEXO C – TAXAS DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICAS.....	67
ANEXO D – CONDIÇÕES INICIAIS E RESULTADOS ESPERADOS PARA O REGIME PERMANENTE.....	69

1 INTRODUÇÃO

O Modelo de Digestão Anaeróbia N1, ADM1, foi desenvolvido pelo Grupo de Tarefa de Modelagem Matemática de Processo de Digestão Anaeróbia da Associação Internacional de Água e publicado pelo Relatório Científico e Tecnológico, RCT: BATSTONE et al. (2002). Os processos biológicos abordados ADM1 são divididos em (1) extracelulares: desintegração e hidrólise, e (2) intracelulares: acidogenesis, acetogenesis e metanogenesis. A Ilustração 1 traz uma ilustração destes processos no sistema. Os processos físico-químicos abordados são transferência de massa na interface líquido-gás, reações de equilíbrio de ácidos e bases, funções de inibição e efeitos da temperatura de operação adotada nos parâmetros de entrada.

O ADM1 foi criado como um modelo de aplicação generalizada. Os objetivos eram aumentar a aplicação de modelagem ao dimensionamento, operação e otimização de estações de grande escala; criar uma base comum para futuros modelos a serem desenvolvidos e suas validações, o que tornará os resultados passíveis de comparação e mais compatíveis entre si; assistir a transferência de tecnologias da pesquisa para as indústrias (BATSTONE et al., 2002).

Porém, por ser um modelo generalizado entende-se que há limitações a sua aplicação. Assim, muitos aspectos já conhecidos não foram incluídos, os quais podem ser relevantes para aplicações com recursos e condições específicas. Tais aspectos podem ser implementados como uma extensão do ADM1.

Exemplos destes aspectos para reações bioquímicas são: os produtos alternativos advindos da acidogenesis do açúcar, a redução do sulfato e inibição por sulfito, a redução do nitrato, a inibição por ácidos fracos e bases, inibição por LCFAs (“long chain fatty acids” ou ácidos graxos de cadeia longa), oxidação do acetato e a homoacetogênese (BATSTONE et al., 2002).

Dentre as atuais aplicações do ADM1, estão seu uso no projeto TELEMAT na União Européia para melhorar as técnicas de monitoramento remoto, controle e operação de opções de tratamento anaeróbio para estações de tratamento de efluentes; bem como servir ferramentas para o treinamento de operadores de estações (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006). Além disto, o ADM1 tem sido usado como uma “planta virtual” para avaliar diferentes estratégias de controle junto a softwares de sensoriamento para monitoramento avançado de digestores anaeróbios industriais (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006).

O ADM1 pode ser implementado de duas formas diferentes: por equações diferenciais (implementação DE) ou por um sistema de equações algébrico-diferenciais (implementação DAE). Na implementação DAE o modelo deve ser escrito com 26 equações diferenciais e 8 equações algébricas implícitas. Na implementação DE o modelo deve ser escrito por um conjunto de 32 equações diferenciais (BATSTONE et al., 2002). A implementação do tipo DE foi escolhida para o presente estudo, levou-se em consideração a maior facilidade de construção do modelo, no sentido de que, a implementação DAE requer pelo menos dois solucionadores sincronizados, já a implementação DE é construída com apenas um solucionador, porém com potencialização da inflexibilidade do sistema.

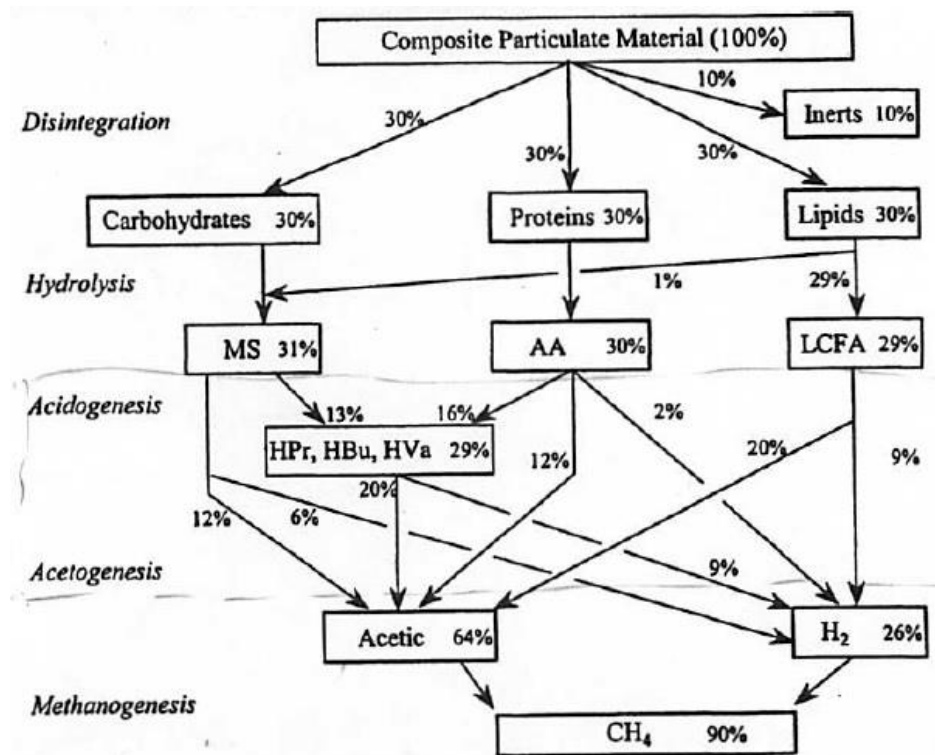


Ilustração 1: Exemplo de fluxo de DQO para um substrato qualquer composto de 10% de inertes, 30% de carboidratos, 30% de proteínas e 30% de lipídeos. Ácido propanóico (10%), ácido butírico (12%) e ácido valérico (7%), em um total de 29% de ácidos voláteis como apresentado na figura.

Fonte: BATSTONE, et al., 2002, p.5.

Embora muitos modelos de digestão anaeróbia tenham sido criados, seu uso no mercado é restrito, por terem uma natureza muito específica, como é comum no caso de modelos que usam uma ou mais etapas limitantes. O Apêndice A traz um resumo do histórico de implementação dos principais modelos de digestão anaeróbia, por meio de uma linha de evolução adaptada de Queen

(2006). Todos estes modelos foram importantes para criação do ADM1. A melhoria dos modelos envolve a abordagem crescente de situações limites, grupos de biomassa, tipos de substrato e tipos de inibição. Atualmente o ADM1 é o modelo mais completo para modelagem da digestão anaeróbia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um algoritmo para execução do Modelo de Digestão Anaeróbia n01 (ADM1), e testar o funcionamento do algoritmo para situações já estudadas e descritas na literatura. A implementação do ADM1 será por equações diferenciais, considerando-se um reator de mistura completa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Desenvolver um algoritmo em Matlab para executar o ADM1.
- (ii) Realizar a verificação do algoritmo quanto à execução.
- (iii) Avaliar o algoritmo com base em um estudo já realizado com o ADM1.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MODELO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA N1: ADM1

3.2 .1. Processos Bioquímicos

O ADM1 incorpora as duas etapas extracelulares, desintegração (parcialmente não biológica) e hidrólise; e as três etapas intracelulares, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A escolha de componentes e processos bioquímicos se justificou na maximização da aplicabilidade do modelo, mantendo-se ao mesmo tempo uma estrutura simples (BATSTONE, et al., 2002, p. 9).

Quanto às três etapas intracelulares, a acidogênese ocorre a partir de monossacarídeos, amino ácidos e ácidos graxos (LCFAs); a acetogênese ocorre a partir de propionato e a partir de valerato e butirato; a metanogênese ocorre a partir do acetato e a partir do hidrogênio (BATSTONE, et al., 2002, p. 12). Etapas extracelulares e decaimento de biomassa são descritas por cinética de primeira ordem e etapas intracelulares pela cinética de Monod (ou Michaelis-Menten), estas últimas são separadas em três expressões: absorção, crescimento e decaimento.

O ANEXO A traz a descrição das variáveis e parâmetros usados, conforme o capítulo 2 do RCT (BATSTONE et al., 2002). O ANEXO B apresenta a matriz estequiométrica e taxas dos processos bioquímicos. A matriz estequiométrica do estudo envolve 12 substratos solúveis (Quadro 6), 12 insolúveis (incluindo a biomassa; Quadro 7) e 19 processos bioquímicos descritos no Quadro 5. O crescimento da biomassa não faz parte dos processos descritos no Quadro 5 (ANEXO B), porém está implícito na cinética de absorção do substrato. (BATSTONE et al., 2002, p.12).

A concentração inicial dos componentes (i) é específica para as características de cada substrato. A distinção entre o substrato biodegradável e o não biodegradável é importante, já que o potencial teórico de produção de biogás não é igual ao potencial prático. Os componentes inertes solúveis (S_I) e particulados (X_I) são incluídos no processo de desintegração. Os coeficientes estequiométricos (referidos como $f_{\text{produto,substrato}}$) que determinam a porção de compostos complexos particulados (X_C) reduzidos às frações inertes são respectivamente: f_{S_I,X_C} , e f_{X_I,X_C} .

Estudos recentes propõem formas de caracterizar o efluente em estudo de acordo com os componentes de entrada do ADM1. Girault et. al (2012) sugere a caracterização da DQO total do efluente nas variáveis de estado dinâmico do ADM1 com base na degradação cinética e “respirometria anaeróbia”, a qual se baseia na identificação das frações de DQO e parâmetros cinéticos com base na interpretação dos dados de produção de metano obtidas de experimentos pilotos.

Um estudo realizado por Jeppsson (2007) foi desenvolvido para a avaliação de uma planta de escala real com base no ADM1, ainda com muitas limitações devido à dificuldade de caracterização do efluente e dos produtos da digestão anaeróbia.

3.2.1.1. Desintegração e Hidrólise

Ambas são processos extracelulares (cinética de primeira ordem) biológicos e não biológicos que mediam a quebra e solubilização de compostos complexos particulados, carboidratos, proteínas e lipídios. Sendo os três últimos resultados da quebra de complexos particulados, juntamente com inertes de forma solúvel e particulada. As diferentes formas de hidrólise (de carboidratos, proteínas e lipídios) são tratadas separadamente, isto é, diferentes equações e parâmetros (BATSTONE et al., 2002, p.13).

Os complexos particulados (X_C), os quais desintegram-se em lípideos, carboidratos e proteínas, foram incluídos para facilitar a modelagem de lodo ativado, já que um processo de desintegração seria necessário antes dos processos de hidrólise. Estes complexos particulados foram considerados homogêneos, por simplificação, sendo representados de forma generalizada. É um agrupamento, apesar dos componentes não possuírem as mesmas características. Dessa forma, a desintegração é dada em uma única cinética. Isto é possível quando o substrato pode ser representado com uma única cinética, por meio de parâmetros de biodegradabilidade, como o caso de efluentes domésticos. O grupo de complexos particulados também é usado como um repositório de biomassa morta, antes das lises das células (BATSTONE, et al., 2002, p. 9 e 13).

3.2.1.2. Acidogenesis

Devido a acidogenesis não depender da existencia de um acceptor de elétrons adicional e pela grande quantidade de energia liberada, sua reação pode ocorrer em concentrações altas de

hidrogênio e formiato (ânion derivado da deprotonação do ácido fórmico, CHOO-) e altas taxas de rendimento da biomassa (BATSTONE, et al., 2002, p. 15).

Na acidogênese a partir de monossacarídeos, a glicose (hexose) foi adotada como o monômero principal. Pentoses podem ser modeladas com uma estequiometria similar e menor liberação de valores unitários de produtos (CO₂ e ácido carboxílico) (BATSTONE, et al., 2002, p. 15). Os produtos da acidogênese pela glicose são, por ordem de importância: (1) acetato, (2) propionato+acetato, (3) butirato, (4) lactato, (5) etanol. A produção isolada de propionato não foi adotada, pois implicaria na utilização de um grupo degradador específico, não havendo estudos de culturas isoladas que produzam o propionato sem a produção conjunta de acetato (BATSTONE, et al., 2002, p. 15). Apenas um grupo de diferentes organismos com parâmetros reunidos é utilizado para descrever a acidogênese a partir de açúcares.

Na acidogênese a partir de aminoácidos, considerou-se que existem 20 aminoácidos comuns e que a maior parte destes é degradada pela via de oxirredução de fermentação pareada de Stickland, em detrimento de outras possíveis vias. Além disso, esta via de degradação não é afetada por inibição por presença de hidrogênio, e RCT sugere o uso dos cálculos de Ramsay para determinação da provável estequiometria dos produtos da acidogênese com base no substrato proteico que se tem como entrada e sua composição de aminoácidos (BATSTONE, et al., 2002, p. 17).

3.2.1.3. Acetogênese Sintrófica com Produção de Hidrogênio, Metanogênese a partir do Hidrogênio e a partir do Acetato

A acetogênese requer um aceptor de elétrons externo, o ADM1 implementa o hidrogênio como aceptor, e três grupos biológicos são utilizados para descrever a acidogênese, conforme o substrato a ser degradado (BATSTONE, et al., 2002, p. 21):

- Um grupo degradador de propionato;
- Um grupo degradador de valerato e butirato;
- Um grupo degradador de LCFAs.

O ADM1 possui uma função de inibição da acetogênese devido às altas concentrações de hidrogênio (na fase líquida), a qual é do tipo inibição não competitiva. Um único grupo de microorganismos é considerado para metanogênicas hidrogênotróficas. Também sugere-se o uso

de apenas um grupo de metanogênicas acetoclasticas e seus respectivos parâmetros (K_m , K_s , parâmetros de inibição) (BATSTONE, et al., 2002, p. 23).

3.2.1.4. Inibição e Toxicidade

As funções de inibição modeladas no ADM1 são descritas como “inibição estática” e, ao contrário da “inibição biocida”, a inibição estática interfere nos processos biológicos de forma reversível e não na taxa de decaimento bacteriano (BATSTONE, et al., 2002, p. 25). O Quadro 5, Anexo B, os processos bioquímicos são descritos e as funções de inibição que se aplicam a cada processo são informadas. As funções de inibição propostas no ADM1 são apresentadas a seguir (BATSTONE, et al., 2002, p. 27):

$$I = \frac{1}{1 + S_I / K_I}$$

Equação 1: Inibição por amônia livre e hidrogênio (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).

$$I = \frac{1 + 2 \times 10^{0.5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$$

Equação 2: Inibição por pH quando ambas as inibições são possíveis: por pH alto e pH baixo. Útil para sistemas com altas concentrações de amônia, ou outras bases (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).

$$I = \exp \left(-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right) \Big|_{pH < pH_{UL}}$$

Equação 3: Inibição por pH quando ocorre apenas inibição por baixo pH (BATSTONE, et al., 2002, p. 27). Somente quando $pH < pH_{UL}$ e $I=1$ se $pH > pH_{UL}$.

$$I = \frac{1}{1 + S_I / S}$$

Equação 4: Competição entre os substratos butirato e valerato por C4 (degradadores) (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).

$$I = \frac{1}{1 + K_I / S_I}$$

Equação 5: Inibição por baixa concentração de amônia livre (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).

A inibição por pH (baixo ou alto) é de grande importância por afetar todos os processos, no ADM1 a inibição por pH é incluída para todos os processos intracelulares, com parâmetros diferentes para acidogenesis, acetogenesis, metanogenesis hidrogenotrófica e metanogenesis acetoclástica. A hidrólise pode ser inibida em ambos os extremos valores de pH, devido a desnaturação de enzimas (BATSTONE, et al., 2002, p. 27).

3.2 .2. Processos Físico-químicos

Em um reator anaeróbio há três macro processos físico-químicos: associação e dissociação de ácidos e bases (líquido-líquido), transferência de massa entre as fases líquida-gasosa, e precipitação e solubilização (líquido-sólido). Este último não foi incluso no ADM1.

Os processos físico-químicos são de grande importância, pois fatores como pH, ácidos e bases livres e a concentração dos gases solúveis na fase líquida podem ser expressos. A capacidade tampão da alcalinidade (íon bicarbonato) e a vazão de saída dos gases dependem da correta estimação dos processos físico-químicos. Outra razão são os altos custos da manutenção do pH, que podem ser minimizados pelo cálculo do ponto de ajuste e a quantidade necessária de um corretor (ácido ou base forte), o que pode ser feito pela estimação dos processos físico-químicos (BATSTONE et al., 2002, p.33-34).

3.2.1.5. Reações de ácido-base

Os processos de associação e dissociação são considerados rápidos com relação à velocidade dos processos bioquímicos, e, por simplificação, são calculados por relações de equilíbrio, as espécies consideradas e seus coeficientes de equilíbrio ácido-base estão descritos na Tabela 10 presente no Anexo A. Espécies de ácidos e bases com concentrações muito menores que as demais foram desconsiderados, como CO_3^{-2} e H_2CO_3 (BATSTONE et al., 2002, p.34).

LCFA não são considerados no sistema ácido base, pois o número de sítios com cargas livres por DQO são muito pequenos, contudo, caso a concentração de LCFA seja muito elevada,

para um determinado substrato, eles devem ser incluídos. Contudo isto requer que sejam incluídos da mesma forma que os VFA (acetato, butirato, propionato e valerato) e, portanto, para espécies específicas com seus DQO equivalentes específicos, não como um grupo de substâncias. Amino ácidos também não são considerados no sistema ácido base, pois suas concentrações são baixas devido à alta taxa de acidogenesis e devido à grande variedade de valores de coeficientes de equilíbrio ácido-base (pK_a) (BATSTONE et al., 2002, p.35).

As reações de ácido base são descritas como equações diferenciais no Quadro 9 (Anexo C). A formulação destas equações parte do método de balanço de cargas:

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0$$

Equação 6: Balanço de Cargas.

Isto é:

$$S_{Cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - S_{Ac^-}/64 - S_{Pr^-}/112 - S_{Bu^-}/160 - S_{Va^-}/208 - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0$$

Onde, $\sum S_{C^+}$ é a concentração total de cátions equivalentes e $\sum S_{A^-}$ é a concentração total de ânions equivalentes. S_{Cat^+} e S_{An^-} representam respectivamente bases e ácidos fortes que podem ser tratados como formas presentes porém sem reações de consumo (controles de pH). No ADM1, os ácidos ou bases livres calculados são S_{CO_2} e S_{NH_3} . A concentração equivalente de cada íon é sua valência multiplicada por sua concentração molar. Os denominadores de cada VFA representam o teor de DQO em gDQO por carga (BATSTONE et al., 2002, p.35).

Quando as reações ácido base são implementadas como equações algébricas implícitas (DAE), a forma livre (por exemplo S_{CO_2}) e a forma iônica (por exemplo $S_{HCO_3^-}$) são unidas em uma única variável de estado dinâmico (neste exemplo, S_{IC}). Assim, a concentração da forma livre do par ácido-base só necessita ser calculada pela Equação 7 (conforme o exemplo dado para S_{CO_2} , $S_{HCO_3^-}$ e S_{IC}) caso seja usada em outro processo durante a modelagem.

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0$$

Equação 7

Onde $S_{HCO_3^-}$, forma iônica é:

$$S_{HCO_3^-} = K_{a,CO_2} S_{IC} / (K_{a,CO_2} + S_{H^+})$$

Equação 8

E K_{a,CO_2} é o coeficiente de equilíbrio. Já e estas reações são implementadas como equações diferenciais (Anexo C), a variável que representa a união das formas livre e iônica é redundante (S_{IC}). Assim é apenas necessário o cálculo de S_{CO_2} e $S_{HCO_3^-}$, para isto, é necessário usar uma taxa cinética a mais que descreva a produção de S_{CO_2} a partir de $S_{HCO_3^-}$ (BATSTONE et al., 2002, p.37). Esta taxa extra será descrita na Equação 23 (ver item 3.2).

O calculo de S_{H^+} é feito pela substituição de S_{OH^-} no balanço de cargas (Equação 6), sendo S_{OH^-} definido como:

$$S_{OH^-} = K_w / S_{H^+}$$

Equação 9

Onde K_w é o produto iônico da água ($K_w = 10^{-14}$ a 298K). Uma vez que S_{H^+} seja conhecido, o pH também o é.

3.2.1.6. Interface de transferência líquido-gás

Apenas três gases principais são considerados no ADM1, devido a sua importância como produtos da digestão anaeróbia e aos seus efeitos nos processos biológicos. São eles o hidrogênio (H_2), a metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), dos quais apenas o dióxido de carbono apresenta alta solubilidade a 298 K (BATSTONE et al., 2002, p.37).

Outro gás de grande importância, especialmente por seu efeito inibitório é o ácido sulfídrico (H_2S), o qual não foi incluído no ADM1, sua inclusão como uma extensão do mesmo também requer a modelagem da redução do sulfato como um dos processos bioquímicos. A amônia (NH_3) não foi implementada como componente na fase gasosa devido a sua alta solubilidade, que torna seu fluxo de massa desprezível em comparação aos demais gases (BATSTONE et al., 2002, p.37).

Havendo uma interface entre as fase líquida e a fase gasosa, um estado estacionário é atingido em algum momento. Este equilíbrio pode ser descrito pela lei de Henry, a qual estabelece a relação entre a concentração de um componente i na fase líquida ($S_{liq,i}$) devido á uma

pressão parcial existente para o mesmo componente na fase gasosa ($p_{gas,i}$) (BATSTONE et al., 2002, p.37).

$$K_H p_{gas,i} - S_{liq,i} = 0$$

Equação 10

Onde K_H é a constante de Henry para o gás i a uma temperatura T . O uso de um coeficiente global de transferência de massa ($k_L a$) permite relacionar a taxa de transferência de massa, a área de transferência de massa e o gradiente de concentração como a força motora da transferência (BATSTONE et al., 2002, p.38).

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

Equação 11

Onde $\rho_{T,i}$ é a taxa de transferência de massa do componente i entre as fases líquida e gasosa. $k_L a$ é o coeficiente global de transferência de massa multiplicado pela área específica (d^{-1}). Como os três gases (H_2 , CH_4 e CO_2) possuem difusividades semelhantes devem apresentar valores similares de $k_L a$, sendo aceitável a atribuição de um único valor de $k_L a$ para os três gases (BATSTONE et al., 2002, p.38).

Tabela 1 - Variáveis de Estado Dinâmico

Gas	$K_H(298\text{ K})$ $M_{liq} \text{ bar}_{gas}^{-1}$	ΔH^0 (J mole ⁻¹)	θ ($= \Delta H^0 / (RT_1^2)$); T1 = 298 K	Diffusivity at 298 K ($(m^2 s^{-1}) \times 10^9$)
H_2	0.00078	-4180	-0.00566	4.65
CH_4	0.0014	-14240	-0.01929	1.57
CO_2	0.035	-19410	-0.02629	1.98

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 38.

3.2.1.7. Variação dos parâmetros físico-químicos com a temperatura

As mudanças na temperatura possuem grande influencia no sistema físico-químico, o que se deve primordialmente à mudança nos valores dos coeficientes de equilíbrio. O efeito da mudança de temperatura é, em geral, mais significativo para parâmetros físico-químicos do que os parâmetros bioquímicos. A equação de van't Hoff descreve a variação de coeficientes de

equilíbrio com a temperatura. Considerando que o calor de reação ΔH seja independente da temperatura, então a equação de van't Hoff é (BATSTONE et al., 2002, p.39):

$$K_2 = K_1 \exp((\Delta H^0 / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2))$$

Equação 12

Onde ΔH^0 é o calor de reação a uma temperatura e pressão padrão, R é a constante dos gases ideais ($8.324 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_1 é o coeficiente conhecido a uma temperatura T_1 e K_2 é o coeficiente desconhecido a uma temperatura T_2 . A equação de van't Hoff é válida para todos os coeficientes de equilíbrio na faixa de temperatura de 273 K a 333 K, com exceção dos coeficientes de equilíbrio dos ácidos orgânicos, pois a entalpia para estes compostos não pode ser considerada constante para diferentes temperaturas. Contudo, os valores de K_a para ácidos orgânicos não variam significativamente para esta faixa de temperatura, podendo, portanto, serem considerados constantes (BATSTONE et al., 2002, p.39).

A constante de Henry (K_H) para cada gás também precisa ser corrigida para diferentes temperaturas pela relação de van't Hoff. A Tabela 1 apresenta os valores de calor de reação a 298 K para cada gás.

3.2 IMPLEMENTAÇÃO DO ADM1

A implementação do ADM1 pode ser tanto por meio de uma combinação de equações diferenciais e algébricas (implementação DAE) como apenas por equações diferenciais (DE). Caso a implementação seja por equações algébricas e diferenciais, as variáveis de estado dinâmico são 26 ao todo, como representadas na Tabela 9 do Anexo A.

Neste caso, todas as concentrações de todos componentes S_i podem ser encontradas de forma algébrica, exceto por S_{IC} . Assim, em um tempo t , o estado é definido pelo conjunto solução das equações da forma como são definidas pelas taxas dos processos, pelo contexto de configuração do modelo, pelos dados de entrada e pelas condições iniciais (valor das variáveis de estado para $t=0$).

Caso a implementação seja apenas por equações diferenciais, haverá ao todo 32 variáveis de estado. Isto é, S_{cat} e S_{an} subdividem-se em 6 pares de ácido-base (Tabela 10 do Anexo A), devido à rápida dinâmica de reações ácido-base que podem ser contabilizadas nesta implementação. O presente trabalho usa a implementação do tipo DE.

As equações diferenciais na implementação DE são do tipo “stiff”, isto é, difíceis de resolver. Equações para as quais alguns métodos numéricos de solução se apresentam instáveis, a menos que o intervalo de iteração seja extremamente pequeno. Dessa forma, entende-se que por ser do tipo “stiff” há um aumento na quantidade e possibilidade de erros (BATSTONE, et al., 2002, p.40). A Ilustração 2 apresenta o esquema de entradas e saídas de um típico digestor anaeróbio.

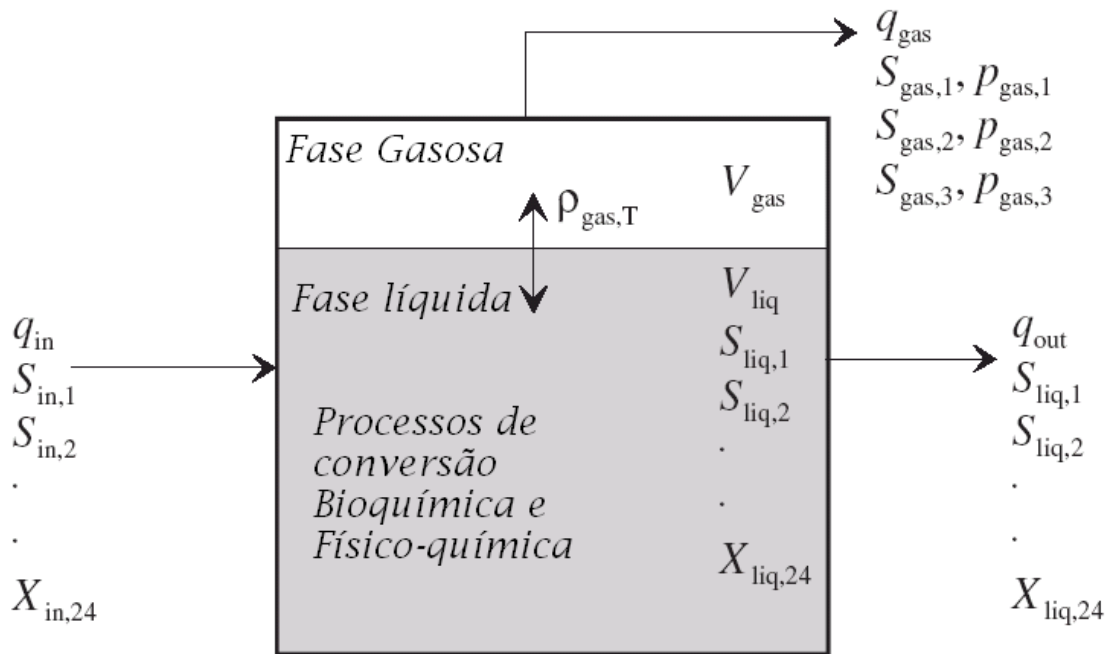


Ilustração 2: Esquema de um típico digestor.
Fonte: BATSTONE, et al., 2002, p.41.

Considerando que o volume seja constante, e que, logo, a vazão de entrada seja igual a vazão de saída, os balanços de massa ficam como apresentados nas equações a seguir para componentes solúveis e particulados, respectivamente:

$$\frac{dS_{\text{liq},i}}{dt} = \frac{q \cdot S_{\text{in},i}}{V} - \frac{q \cdot S_{\text{liq},i}}{V} + \sum_{j=1-19} \rho_j \cdot v_{i,j}$$

Equação 13

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q \cdot X_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q \cdot X_{liq,i}}{t_{res,X} + V_{liq}/q} + \sum_{j=1-19} \rho_j \cdot v_{i,j}$$

Equação 14

Uma simplificação que se observa é que a dinâmica dos sólidos não é tratada de forma separada da dinâmica da fase líquida. A equação 14 mostra que, se o tempo de residência dos sólidos ($t_{res,X}$) é considerado diferente do tempo de retenção hidráulica (V_{liq}/q), ainda assim não é o suficiente para representar de forma completa a digestão de sólidos como observada nos sistemas de biofilmes (BATSTONE, et al., 2002, p.42).

No balanço de componentes líquidos apresentado acima, é necessário somar as taxas de transferência de líquido-gás (multiplicado pelo volume líquido específico: V_{liq}/V_{gas}) para o cálculo das concentrações dos componentes S_{H_2} , S_{CH_4} e S_{CO_2} (BATSTONE, et al., 2002, p.42), como apresentadas no ANEXO C.

As equações de balanço de massa para a fase gasosa são similares às da fase líquida, mas não há nenhuma entrada, somente produção e saída.

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas} \cdot S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

Equação 15

A pressão dos três gases principais pode ser calculada, em bar, a partir da lei dos gases ($PV=nRT$) ideais usando n/V como S , concentração em M. Sendo que o denominador se refere ao DQO equivalente de cada gás (BATSTONE, et al., 2002, p.42). Isto é, a quantidade em g/mol de oxigênio necessária para oxidação dos gases H_2 (16 g/mol) e CH_4 (64 g/mol). Como a concentração inicial de H_2 , CH_4 e CO_2 é nula, então suas pressões parciais também serão.

$$P_{gas,H_2} = S_{gas,H_2} \cdot RT / 16$$

Equação 16

$$P_{gas,CH_4} = S_{gas,CH_4} \cdot RT / 64$$

Equação 17

$$P_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} \cdot RT$$

Equação 18

Inicialmente, pode-se assumir que o volume acima da fase líquida, volume da fase gasosa, seja completamente ocupado por vapor d'água, cuja pressão varia com a temperatura, como descrito pela relação de van't Hoff. Para a água a uma pressão inicial de 0.0313 bar a 298K, ΔH^0_{vap} é 43980 J mole⁻¹, assim a pressão a uma temperatura T será ($\Delta H^0 / R = 5290 kJ.K / (bar.m^3)$) (BATSTONE, et al., 2002, p.43):

$$p_{gas,H2O} = 0.0313 \cdot \exp(5290 \cdot (1/298 - 1/T))$$

Equação 19

Considerando que a pressão na fase gasosa seja constante, isto é, todo gás produzido é removido, sendo a vazão de gás igual ao total de transferência de gás a partir da fase líquida, então:

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H2O}} \cdot V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH4}}{64} + \rho_{T,CO2} \right)$$

Equação 20

onde P_{gas} é a pressão total, nesta condição 1.013 bar, mas caso haja variação na pressão total, esta será o resultado da soma das pressões parciais de cada gás (BATSTONE, et al., 2002, p.43).

Como mencionado, na implementação do tipo DE, o componente S_{10} (S_{IC} , concentração de carbono inorgânico) não é utilizado. Isto é, como as equações de ácido-base são implementadas como dinâmicas, não há a necessidade de utilização de S_{10} , cujo valor se resume a S_{CO2} (S_{10a} , concentração de dióxido de carbono). Os balanços de massa para estes componentes serão (BATSTONE, et al., 2002, p.44):

$$\frac{dS_{liq,CO2}}{dt} = \frac{q \cdot S_{in,CO2}}{V_{liq}} - \frac{q \cdot S_{liq,CO2}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \cdot v_{10,j} - \rho_{T,CO2} + \rho_{A/BCO2}$$

Equação 21

$$\frac{dS_{liq,HCO_3^-}}{dt} = - \frac{q \cdot S_{liq,HCO_3^-}}{V_{liq}} - \rho_{A/BCO2}$$

Equação 22

Onde a taxa de reação ácido-base é:

$$\rho_{A/BCO2} = k_{A/BCO2} (S_{liq,HCO_3} \cdot S_{liq,H^+} - K_{a,CO2} \cdot S_{liq,CO2})$$

Equação 23

a qual é a produção de CO_2 a partir de HCO_3^- em M.d^{-1} .

3.3 EXEMPLOS DE AVALIAÇÕES, EXTENSÕES E APLICAÇÃO DO ADM1

Em 2006, Batstone, Keller e Steyer publicaram uma revisão das extensões avaliações e aplicações do ADM1 publicadas no período de 2002 a 2005. Alguns fatos importantes levantados são que, durante este período o ADM1 foi implementado e disponibilizado em diferentes pacotes, atualmente os pacotes mais importantes possuem verificações entre si (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006). As implementações mais utilizadas em aplicações publicadas foram a versão em ambiente Aquasim 2.1 e a versão em ambiente Matlab Simulink (ROSEN; JEPPSON, 2006). Todas as especificações requereram técnicas numéricas para enfrentar as limitações e dificuldades de implementação do ADM1 (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006).

Duas aplicações muito importantes do ADM1 foram (1) Benchmarking 1 (BSM1) produzido pelo COST Action 624 e COST Action 682, o qual descreve uma estação de tratamento de efluentes composta por: 2 tanques anóxicos, 3 tanques aerados e um decantador secundário. E (2) BSM2 proposto por Rosen & Jeppsson (2006), o qual é composto de um decantador primário, adensador e digestor anaeróbio (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006).

Uma análise da funcionalidade do ADM1 realizado por Rodriguez et. al (2006) mostrou que o ADM1 pode ser melhorado usando-se estequiometria variável (a cada iteração) baseada em um controle termodinâmico do sistema, ao invés de cinético. Em seu estudo, os autores optaram por modificar o ADM1 em um modelo descrito somente por quantidade de mols, o que facilitaria os cálculos de controle termodinâmicos e energéticos. A mudança de unidade base dos componentes requereu modificações nos valores dos parâmetros cinéticos e estequiométricos. Ao realizar estas modificações, os autores observaram erros de arredondamento nas conversões e erros devido ao uso do carbono inorgânico para fechar o balanço de massa dos demais componentes.

O estudo de Rodriguez et. al (2006) demonstrou que, pelo menos para a acidogênese sob condição de pH baixo, o controle termodinâmico do sistema com estequiometria variável levaria a uma maior produção de butirato ao invés de acetato, enquanto a produção de acetato continuaria sempre maior que a de butirato usando o controle cinético do sistema (estequiometria constante). O aumento na produção do butirato numa taxa maior que a do acetato é válido, já que,

para altas concentrações de hidrogênio na fase líquida a produção de acetato e liberação de hidrogênio não seria favorável; já a produção de butirato consumiria o hidrogênio, sendo favorável.

Embora Rodriguez et. al (2006) tenham observado erros relacionados aos balanços de massa, erros estes que foram discutidos por outros autores que realizaram implementações do ADM1 do tipo DE; o trabalho dos autores Rodriguez et. al (2006) era focado na possibilidade do controle termodinâmico de variação da estequiometria ser uma melhor opção de controle do que o controle cinético. Não havendo informações que tornem claro se a implementação utilizada foi do tipo DE ou DAE.

Queen (2006) implementou o ADM1 como um sistema DAE. O autor construiu um algoritmo em C++ que recebia os dados de entrada e usava o método de iteração numérica de Newton Raphson para estimar a concentração de S_{H^+} , pH, balanço de cargas e as 8 variáveis algébricas implícitas (componentes nas formas livres). Uma vez que ambos S_{H^+} e pH eram conhecidos, o conjunto de equações diferenciais (24 componentes apresentados na matriz estequiométrica) era resolvido utilizando o Método de Eliminação de Gaussian. Para verificar a funcionalidade do algoritmo, Queen (2006) utilizou as informações de entrada e saída da aplicação do ADM1 no Aquasim, realizada por Batstone, et al. (2001). Duas variáveis de estado dinâmico não foram implementadas como requerido para DAE (BATSTONE, et al., 2002): S_{liq,HCO_3^-} e S_{liq,CO_2} .

Queen (2006) observou que a estimação de S_{H^+} , em algumas iterações, resultava em um valor de pH fora da faixa de 0 a 14. Mesmo quando utilizando os próprios valores de regime permanente (dados de saída do Aquasim) como entrada para seu algoritmo. Isto demonstrou uma forte instabilidade do sistema em se manter próximo aos valores de regime permanente.

Para Queen (2006), esta instabilidade observada em sua implementação DAE era fortemente relacionada aos cálculos necessários para a estimação do pH. Isto porque, ao mesmo tempo em que o pH influencia todos os processos modelados, (bioquímicos e físico-químicos), ele também é influenciado. Por esta razão, qualquer pequena variação na concentração dos estados relacionados ao equilíbrio de cargas irá resultar em uma flutuação no pH. Queen (2006) propôs o uso de um valor fixo de pH (e S_{H^+}) acompanhado da verificação do erro gerado no balanço de cargas: para um erro não aceitável, um novo chute de valor de pH deveria ser

utilizado até que fosse possível manter os resultados próximos à condição de regime permanente. A solução proposta por Queen (2006) é aceitável para modelagem de sistemas sob contínuo controle de pH (medição e correção do pH em tempo real).

Em 2006, Rosen & Jeppsson publicaram um estudo visando a melhor compreensão das diferenças entre as implementações DAE e DE propostas por (BATSTONE, et al., 2002), o trabalho destes autores possui uma discussão a respeito dos aspectos que dificultam a implementação: aspectos numéricos e aspecto relacionados a instabilidade do sistema.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia foi dividida em três partes principais: (1) a criação do algoritmo para o ADM1 em Matlab, (2) verificação do algoritmo quanto a problemas de execução e (3) validação da funcionalidade do algoritmo com base em dados de entrada de uma fonte da literatura.

4.1 O ALGORITMO: ANAEROBIC DIGESTION MODEL N1

A criação do algoritmo para o ADM1 em Matlab seguiu as diretrizes para a implementação do tipo DE. O algoritmo foi escrito como uma m-function. Todas as suas sub-rotinas foram testadas em arquivos separados para que a execução destas sub-funções não atrapalhasse a verificação da execução do algoritmo principal.

A estrutura de funções aninhadas foi escolhida ao invés de funções separadas em arquivos diferentes. Esta estrutura facilitou o uso dos parâmetros (definidos no algoritmo principal) na descrição das equações diferenciais, taxas e subfunções localizadas no algoritmo secundário sem comprometer o limite de argumentos requeridos para o solucionador matemático de EDOs.

O ADM1, em especial na sua implementação do tipo DE, comporta-se de maneira inflexível. Isto significa que há uma grande variação entre o tempo que uma variável de estado dinâmico atinge o estado estacionário e o tempo que outra variável levará; esta variação é de segundos a meses (ROSEN; JEPPSON, 2006, p.12). Os solucionadores matemáticos de EDOs que solucionam sistemas inflexíveis, no entanto, tem grande dificuldade de carregar ruídos, erros muito pequenos e funcionar com entrada de dados variável (ROSEN; JEPPSON, 2006, p.12-13).

Dentre os solucionadores matemáticos de EDOs disponíveis, o ode15s, ode23s e ode23tb são os únicos solucionadores matemáticos de EDOs que resolvem problemas do tipo inflexível. Os métodos utilizados por cada um são: (a) Fórmulas de Diferenciação Numérica, (b) Rosenbrock e (c) Fórmulas de diferenciação trapezoidal 2 (regra de trás para frente); respectivamente. Todo os solucionadores matemáticos de EDOs foram testados.

Um resumo do fluxo de informações pelo algoritmo é apresentado a seguir. Inicia-se pelo algoritmo principal com a leitura das condições iniciais das variáveis de estado dinâmico, parâmetros e condições operacionais; então o solucionador matemático de EDOs chama para cada tempo t o conjunto de equações diferenciais presentes no algoritmo secundário; após a

finalização das iterações o algoritmo produz os gráficos de descrição de cada macro processo bioquímico.

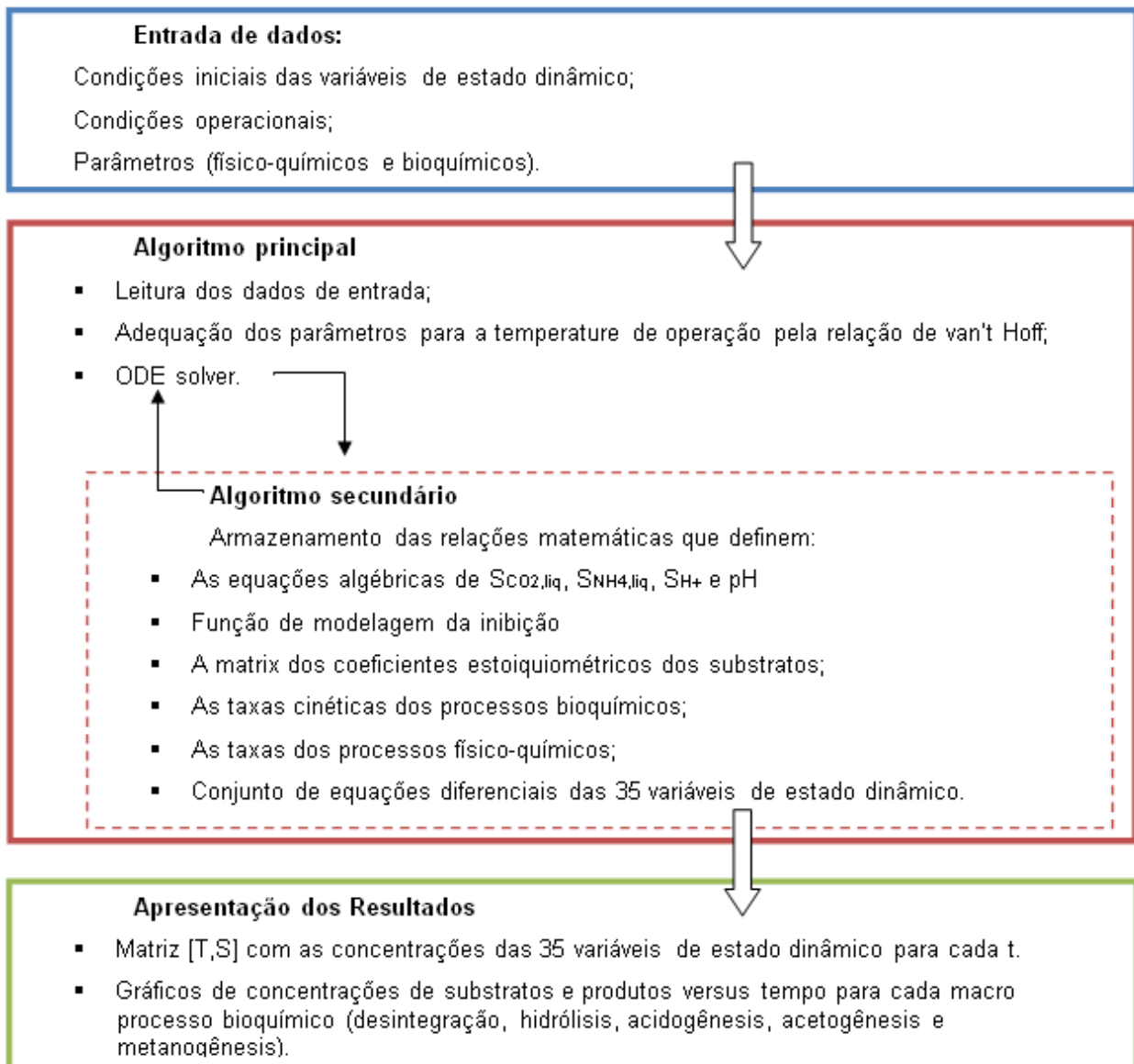


Ilustração 3: Resumo da organização do algoritmo

É importante esclarecer que as unidades adotadas correspondem às delimitadas para o ADM1 (BATSTONE et al., 2002, p. 6-8), as quais estão descritas no Anexo A. Estas unidades são constantemente mencionadas no corpo do algoritmo na forma de comentários.

4.2 VERIFICAÇÃO DO ALGORITMO QUANTO A EXECUÇÃO

Erros relacionados a subfunções eram corrigidos quando estas subfunções eram implementadas separadamente (arquivos diferentes) e executadas. Uma vez finalizada a descrição do sistema, é possível executar o algoritmo principal e corrigir os últimos erros que impediam a execução completa do memo. Estes erros podem ser relacionados a sintaxe, as equações, a como realizar a implementação DE corretamente.

A correção de tais erros deveria levar em consideração sugestões já implementadas por outros autores. É importante esclarecer que, segundo a revisão de aplicações, extensões e análises realizadas por Batstone, Keller, Steyer (2006), embora desde a publicação do relatório científico e tecnológico (BATSTONE et al., 2002) muitas aplicações do ADM1 tenham sido publicadas (30 publicações até 2005, e atualmente mais de 100 publicações), a maior parte destas aplicações se baseiam em implementações já existentes do ADM1, havendo ou não modificações (extensões e/ou análises).

As implementações já existentes, com verificações entre si, são: WEST, GPS-X, Matlab Simulink, SIMBA e AQUASIM. Quanto a implementação em Matlab Simulink, esta foi realizada por Rosen & Jeppsson (2006), esta implementação do ADM1 para o BSM2 levantou uma análise crítica profunda da inflexibilidade e demais limitações do ADM1. Segundo a revisão de Batstone, Keller, Steyer (2006), esta publicação confirmou a necessidade de verificações entre as implementações. Em especial, porque levantou aspectos numéricos e erros relativos aos balanços de massa como o vazamento de amônia durante o processo de desintegração (BATSTONE, KELLER, STEYER; 2006).

4.3 VERIFICAÇÃO DO ALGORITMO QUANTO A FUNCIONALIDADE

Uma vez que a execução do algoritmo principal seja possível, pode-se realizar a verificação do mesmo quanto a sua funcionalidade. Esta verificação também deve ser baseada em aplicações já existentes do ADM1, sendo que a melhor opção seria uma aplicação realizada no mesmo ambiente (Matlab), com descrições claras dos dados de entrada, condições de operação e dados de saída.

Os seguintes estudos são considerados para avaliação do algoritmo: Queen (2006), Batstone e Keller (2003), e Rosen & Jeppsson (2006). O estudo de Queen (2006) é uma implementação DAE e se baseia nos resultados e condições iniciais de Batstone e Keller (2003). Estes últimos autores foram integrantes do Grupo de Tarefa da IWA no desenvolvimento do

ADM1, esta aplicação também se trata de uma implementação do tipo DAE, porém no AQUASIM.

A implementação e aplicação do ADM1 descrita por Rosen & Jeppsson (2006) foi selecionada para verificação da funcionalidade, por ser realizada em ambiente Matlab Simulink, e, principalmente, por tratar-se da comparação entre a implementação DE e DAE. O capítulo 6 desta da aplicação de Rosen & Jeppsson (2006) é dedicado a descrição de todos os parâmetros de entrada: parâmetros bioquímicos e físico-químicos. O capítulo 7 descreve as condições iniciais para cada variável de estado dinâmico e os resultados para as mesmas, uma vez que o sistema atinge o estado estacionário.

5 RESULTADOS

5.1 RESULTADOS OBTIDOS NA TENTATIVA DE EXECUÇÃO DO ALGORITMO

A implementação DE do ADM1 como descrito por Batstone et al. (2002) apresentou problemas para execução do algoritmo. O principal erro apresentado na execução do sistema era: “Em ode23s linha 380. Em ADM1_ODE_test linha 310. Aviso: a matriz é singular, próxima de singular ou possui má escala. Os resultados podem não ter acurácia. RCOND = NaN”. Este erro era identificado pela linha 310, local onde havia a descrição do solucionador matemático de EDOs dentro do arquivo de implementação, ADM1_ODE_test. E dentro da sub-rotina do solucionador matemático de EDOs (linha 380) este erro era identificado como relacionado a um argumento de entrada.

A matriz a que o erro se referia poderia ser qualquer poderia ser qualquer um dos argumentos de entrada do solucionador matemático de EDOs, uma vez que todos são matrizes, mas o conjunto de equações diferenciais seria o argumento mais provável por carregar em si todos os valores de entrada e a maior parte dos cálculos descritos no algoritmo. O erro relacionado ao argumento é um erro matemático: há um valor não numérico, o qual impede que o sistema seja solucionado.

Para identificação do erro era possível: (a) investigar o conjunto de equações diferenciais para identificar qual processo, cálculo, ou valor de entrada poderia estar causando um erro numérico ou (b) investigar as sub-rotinas do solucionador matemático de EDOs para identificação da localização argumento com erro na matriz que descreve o conjunto de equações diferenciais. A primeira opção era mais simples e as informações a serem investigadas já eram conhecidas.

A segunda opção tratava de informações desconhecidas, e a sub-rotina do solucionador matemático de EDOs na qual o erro foi identificado é um pacote indisponível “LU factorization” (Fatoração LU). Este pacote estuda o tipo de matriz que o solucionador matemático de EDOs recebe como argumento de entrada, é um pacote utilizado diretamente pelo solucionador matemático de EDOs, e não é acessível a usuários do Matlab. Isto é, a busca pelo pacote no ambiente Matlab retorna uma breve descrição do pacote, mas não apresenta o código para uso.

O conjunto de equações diferenciais poderia ser “impresso” executando o algoritmo sem a execução do solucionador matemático de EDOs. Dessa forma, o erro foi identificado nas

equações dos componentes butirato e valerato. O erro numérico era a ocorrência de divisão por zero quando as condições iniciais destas variáveis era nula. Esta divisão por zero ocorria devido a função de inibição do processo de absorção dos substratos (Equação 4). Ambos os substratos são degradados pelo mesmo grupo de microorganismos, e esta função descreve a competição existente, no sentido de que um substrato inibe a absorção do outro, e vice-versa. Por exemplo, para o valerato o termo de inibição é:

$$\frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}}$$

Equação 24

O erro pode ser corrigido com a adição de uma constante muito pequena, 1×10^{-6} , conforme sugerido por Rosen & Jeppsson (2006, p. 5). Dessa forma, quando as condições iniciais de butirato e valerato (ou de apenas um destes) forem nulas, o fator de inibição tenderá a 1, não afetando a execução do solucionador matemático de EDOs, e causando uma variação desprezível nos resultados. Com esta correção, foi possível executar o algoritmo e iniciar a etapa de validação do mesmo.

3.2 .3. Correção da Metodologia de Implementação

Devido a escolha do trabalho de Rosen & Jeppsson (2006) para a verificação da funcionalidade do algoritmo, foi necessário adequar o mesmo às modificações sugeridas pelos autores. Estas modificações não estavam claramente previstas na metodologia, mas, com a escolha da verificação pela aplicação realizada por Rosen & Jeppsson (2006), estas modificações podem apresentar importantes avanços com relação a similaridade dos resultados. Desta forma, optou-se pela adequação.

As demais mudanças sugeridas por Rosen & Jeppsson (2006) são:

- Reescrever os balanços de massa para carbono inorgânico (S_{IC}) e nitrogênio inorgânico (S_{NI}), incluindo as relações estequiométricas para todos os processos, de forma que estes componentes do Sistema funcionem corretamente como “fonte” e “retirada” de carbono e hidrogênio para os demais componentes do sistema. Para fechar o balanço de massa do carbono inorgânico, o seguinte termo precisou ser aplicado a todos os processos, conforme também sugerido por Batstone et. al (2002).

$$v_{10,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j}$$

Equação 25

E para fechar o balanço de massa de nitrogênio inorgânico, o seguinte termo foi adicionado a matriz estequiométrica, no processo 1 (desintegração):

$$v_{11,1} = (N_{xc} - f_{xl,xc} N_I - f_{sl,xc} N_I - f_{pr,xc} N_{aa})$$

Equação 26

E nos processos de 13 a 19 (decaimento bacteriano):

$$v_{11,j} = N_{bac} - N_{xc}$$

Equação 27

- Correção dos valores de alguns coeficientes estequiométricos para eliminação do vazamento de amônia: $f_{xl,xc} = 0.2$ e $f_{li,xc} = 0.3$. Devido a modificação destes coeficientes, é necessário a correção do conteúdo de nitrogênio para nitrogênio inorgânico e complexos particulados (S_{IN} e X_C , respectivamente): $N_I = 0.06/14$ kmole N/kg e $N_{xc} = 0.0376/14$ kmole N/kg DQO.
- Correção do conteúdo de carbono para complexos particulados (X_C), também para que o balanço de massa feche corretamente: 0.02786 kmoleC/kgDQO.
- Modificação da forma de implementação dos processos de equilíbrio ácido-base: para a modelagem destes processos na implementação DE os mesmos são considerados juntamente com as variáveis de estado dinâmico, os autores sugerem que ao invés da utilização das duas formas livres no calculo das taxas dos processos, seja usado o componente referente ao total e uma forma livre. Esta mudança evita a subtração entre números muito pequenos e de quantidade semelhante, uma solução importante para implementação com solucionadores matemáticos de EDOs de sistemas inflexíveis. Por exemplo, (valerato) substitui-se S_{va-} por $S_{va,total} - S_{va-}$:

$$\rho_{A,4} = k_{A,Bva} (S_{va-} (K_{a,va} + S_{H+}) - K_{a,va} S_{va})$$

Equação 28: Taxa do processo de equilíbrio Acido-Base para Va-.

- Uso de $k_{A,B}$ como $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ao invés de $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

- Substituição das funções de inibição do ADM1 (funções descontínuas), por funções contínuas, como a função de inibição de Hill, evitando instabilidade numérica:

$$I_{pH} = \frac{K_{pH}^n}{S_{H+}^n + K_{pH}^n}$$

Equação 29: Função de inibição de Hill, onde:

$$K_{pH}^n = 10^{\frac{pH_{ULL} + pH_{UL}}{2}}$$

Equação 30

E o valor de ‘n’ deve ser estimado com base em pHLL e pHUL:

$$n = \frac{3.0}{pH_{UL} - pH_{LL}}$$

Equação 31

- E por fim, o uso de uma função de vazão de gás alternativa para consideração de uma pressão maior que a atmosférica no espaço ocupado pelo volume de gás:

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

Equação 32: Vazão de gás, onde k_p é um parâmetro relacionado a fricção na tubulação de saída do gás.

5.2 RESULTADOS DA VERIFICAÇÃO DE FUNCIONALIDADE

As condições iniciais para cada variável de estado dinâmico, bem como as concentrações respectivas uma vez que o regime permanente é atingido são apresentadas no Anexo D. Todos os parâmetros de entrada estão descritos juntamente com a apresentação do algoritmo, no Apêndice C.

Os resultados para as variáveis de estado dinâmico obtidos após a execução do algoritmo (Tabela 3 a Tabela 5) principal durante não foram semelhantes aos resultados esperados (Apêndice C), conforme Rosen & Jeppsson (2006). A inflexibilidade do modelo é observada na

formo como algumas das variáveis apresentam convergência desde as primeiras iterações (como S_{va} , S_{bu} , S_{pro} e S_{ac}), já outras continuam variando até a última iteração ($t=200$), como S_{su} , S_{aa} , S_{fa} , X_1 e X_c .

Um controle estratégico usado por Queen (2006) para avaliar se os resultados obtidos eram aceitáveis foi verificar se os valores de pH de cada iteração se localizavam dentro da faixa de 0 a 14: se o pH fosse maior que 14 ou menor que 0, a iteração seria interrompida.

Esta estratégia poderia ser aplicada com a função “events” do Matlab para controle do solucionador matemático de EDOs. Porém, as diferenças observadas entre os valores dos resultados esperados e os resultados obtidos tornou questionável se o valor de pH esteve de fato dentro da faixa de 0 a 14 para qualquer iteração realizada. Os valores de pH observados (

Tabela 2) também foram significativamente fora da escala desejada.

Tabela 2: Valores de S_{H+} e pH para algumas das iterações de $t=0$ a $t=200$.

Iteration step	S_{H+}	pH
0.8848	7.7684e+08	-8.8903
1.0567	7.7684e+08	-8.8903
10.1881	7.7684e+08	-8.8903
20.7826	7.7684e+08	-8.8903
30.6571	7.7684e+08	-8.8903
41.2447	7.7684e+08	-8.8903
50.4057	7.7684e+08	-8.8903
100.0599	7.7684e+08	-8.8903
200	7.7684e+08	-8.8903

Como a correção de metodologia proposta por Queen (2006), o algoritmo foi avaliado com valores fixos de S_{H+} e pH (10^{-7} e 7, respectivamente). Estes valores foram escolhidos já que os resultados obtidos por Rosen & Jeppsson (2006) se mantiveram próximos da neutralidade de pH na maior parte do tempo. Os resultados para as 10 primeiras iterações são apresentados: Tabela 6 a Tabela 8. Mais uma vez, os valores encontrados para as variáveis de estado dinâmico estão muito longe dos valores esperados. Isto mostra que o sistema implementado por equações diferenciais pode não haver convergência como esperado, mesmo que os valores de pH e S_{H+} sejam fixados.

Tabela 3: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH.

i ->	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4	SIC	SIN	SI	Xc	Xch	Xpr
0	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	1.00E-08	1.00E-05	0.04	0.01	0.02	2	5	20
1	5.400	20.093	4.942	0.001	0.001	0.001	0.001	3.43E-12	2.50E-09	9.62E-06	0.010	0.098	1.262	0.038	0.114
2	5.505	20.191	5.081	0.001	0.001	0.001	0.001	3.38E-12	2.50E-09	9.68E-06	0.010	0.144	0.825	0.034	0.108
3	5.567	20.249	5.163	0.001	0.001	0.001	0.001	3.35E-12	2.50E-09	9.72E-06	0.010	0.171	0.567	0.031	0.106
4	5.603	20.283	5.211	0.001	0.001	0.001	0.001	3.33E-12	2.50E-09	9.74E-06	0.010	0.187	0.414	0.029	0.104
5	5.625	20.303	5.240	0.001	0.001	0.001	0.001	3.32E-12	2.50E-09	9.75E-06	0.010	0.197	0.324	0.028	0.103
6	5.638	20.315	5.258	0.001	0.001	0.001	0.001	3.31E-12	2.50E-09	9.76E-06	0.010	0.203	0.271	0.028	0.102
7	5.646	20.322	5.268	0.001	0.001	0.001	0.001	3.31E-12	2.50E-09	9.77E-06	0.010	0.206	0.239	0.027	0.102
8	5.650	20.327	5.274	0.001	0.001	0.001	0.001	3.31E-12	2.50E-09	9.77E-06	0.010	0.208	0.220	0.027	0.102
9	5.653	20.329	5.278	0.001	0.001	0.001	0.001	3.31E-12	2.50E-09	9.77E-06	0.010	0.210	0.209	0.027	0.102
10	5.655	20.331	5.280	0.001	0.001	0.001	0.001	3.31E-12	2.50E-09	9.77E-06	0.010	0.210	0.203	0.027	0.102

Tabela 4: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH (continuação).

i ->	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
T	Xli	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	XI	Scat+	San-	Sva-	Sbu-	Spro-	Sac-
0	5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	25	0.04	0.02	0	0	0	0
1	0.045	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	25.775	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
2	0.038	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	26.474	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
3	0.034	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	27.123	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
4	0.031	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	27.735	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
5	0.030	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	28.321	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
6	0.029	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	28.885	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
7	0.029	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	29.432	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
8	0.028	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	29.962	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
9	0.028	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	30.478	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17
10	0.028	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	30.980	0.040	0.020	1.8E-17	1.9E-17	1.70E-17	2.24E-17

Tabela 5: Resultados para as 10 primeiras iterações, com variação do pH (continuação).

i ->	31	32	33	34	35	Sco2	Snh4
T	Shco3-	Snh3	S gas h2	S gas ch4	S gas co2		
0	0	0	0	0	0	-	-
1	1.2E-16	0.010	1.1E-08	1.1E-05	0.038	4.0E-02	1.0E-02
2	1.2E-16	0.010	1.0E-08	1.0E-05	0.038	9.6E-06	3.9E-14
3	1.2E-16	0.010	1.0E-08	1.0E-05	0.038	9.7E-06	4.0E-14
4	1.2E-16	0.010	9.9E-09	9.9E-06	0.038	9.7E-06	3.9E-14
5	1.2E-16	0.010	9.8E-09	9.8E-06	0.038	9.7E-06	4.0E-14
6	1.2E-16	0.010	9.7E-09	9.7E-06	0.038	9.8E-06	4.0E-14
7	1.2E-16	0.010	9.7E-09	9.7E-06	0.038	9.8E-06	4.0E-14
8	1.2E-16	0.010	9.6E-09	9.6E-06	0.038	9.8E-06	4.0E-14
9	1.2E-16	0.010	9.6E-09	9.6E-06	0.038	9.8E-06	4.0E-14
10	1.2E-16	0.010	9.6E-09	9.6E-06	0.038	9.8E-06	4.0E-14

Tabela 6: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH.

i ->	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Sch4	SIC	SIN	SI	Xc	Xch	Xpr
0	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	1.00E-08	1.00E-05	0.04	0.01	0.02	2	5	20
1	4.537	16.730	4.940	0.713	0.906	0.365	1.555	-0.004	0.008	0.045	0.031	0.098	1.264	0.038	0.114
2	0.012	0.004	5.080	4.273	5.473	2.265	9.454	-0.069	0.066	0.043	0.137	0.145	0.855	0.034	0.109
3	0.010	0.004	5.168	4.286	5.496	2.284	9.501	-0.530	0.499	-0.698	0.122	0.174	0.641	0.031	0.106
4	0.011	0.005	5.233	4.295	5.512	2.298	9.533	-3.420	3.215	-6.133	0.010	0.197	0.661	0.031	0.106
5	0.242	0.237	5.315	4.258	5.450	2.248	9.404	-0.131	0.124	-6.632	0.000	0.227	0.888	0.034	0.108
6	0.398	0.243	5.418	4.272	5.457	2.233	9.397	-0.133	0.125	-6.713	0.000	0.264	1.029	0.035	0.110
7	0.520	0.248	5.533	4.288	5.471	2.227	9.410	-0.134	0.126	-6.794	0.000	0.304	1.120	0.036	0.111
8	0.621	0.253	5.654	4.305	5.489	2.229	9.434	-0.135	0.127	-6.874	0.000	0.347	1.180	0.037	0.111
9	0.707	0.256	5.775	4.323	5.509	2.234	9.465	-0.135	0.128	-6.953	0.000	0.389	1.223	0.037	0.112
10	0.782	0.260	5.896	4.340	5.530	2.241	9.499	-0.136	0.128	-7.029	0.000	0.432	1.256	0.037	0.112

Tabela 7: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH (continuação).

i ->	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
T	Xli	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	XI	Scat+	San-	Sva-	Sbu-	Spro-	Sac-
0	5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	25	0.04	0.02	0	0	0	0
1	0.045	0.096	0.279	0.010	0.010	0.010	0.010	0.054	25.775	0.040	0.020	0.707	0.900	0.362	1.547
2	0.038	0.561	1.631	0.010	0.010	0.010	0.010	0.410	26.476	0.040	0.020	4.242	5.437	2.248	9.400
3	0.035	0.571	1.644	0.010	0.010	0.010	0.010	3.110	27.129	0.040	0.020	4.255	5.459	2.267	9.446
4	0.035	0.578	1.655	0.010	0.010	0.010	0.011	22.893	27.755	0.040	0.020	4.265	5.476	2.280	9.479
5	0.038	0.564	1.648	0.010	0.010	0.010	0.011	24.867	28.381	0.040	0.020	4.228	5.414	2.231	9.350
6	0.040	0.558	1.660	0.010	0.010	0.010	0.011	25.325	29.010	0.040	0.020	4.242	5.421	2.216	9.344
7	0.042	0.557	1.672	0.010	0.010	0.010	0.011	25.779	29.635	0.040	0.020	4.258	5.435	2.211	9.357
8	0.043	0.558	1.685	0.010	0.010	0.010	0.011	26.225	30.252	0.040	0.020	4.274	5.453	2.212	9.380
9	0.043	0.560	1.697	0.010	0.010	0.010	0.011	26.660	30.858	0.040	0.020	4.291	5.473	2.217	9.411
10	0.044	0.564	1.710	0.011	0.010	0.010	0.011	27.084	31.453	0.040	0.020	4.309	5.494	2.225	9.445

Tabela 8: Resultados para as 10 primeiras iterações, sem variação do pH (continuação).

i ->	31	32	33	34	35		
T	Shco3-	Snh3	S gas h2	S gas ch4	S gas co2	Sco2	Snh4
0	0	0	0	0	0	-	-
1	0.045	0.031	-0.285	0.647	0.000	4.0E-02	1.0E-02
2	0.043	0.137	-0.683	0.648	0.000	4.6E-07	0.0E+00
3	-0.698	0.122	-1.487	1.400	0.000	4.3E-07	0.0E+00
4	-6.132	0.010	-2.931	2.755	0.000	-7.1E-06	-1.7E-13
5	-6.632	0.000	-0.870	0.820	0.000	-6.2E-05	9.4E-12
6	-6.713	0.000	-0.874	0.824	0.000	-6.7E-05	9.5E-20
7	-6.794	0.000	-0.877	0.827	0.000	-6.8E-05	0.0E+00
8	-6.874	0.000	-0.879	0.829	0.000	-6.8E-05	0.0E+00
9	-6.953	0.000	-0.881	0.831	0.000	-6.9E-05	0.0E+00
10	-7.029	0.000	-0.882	0.833	0.000	-7.0E-05	0.0E+00

6 CONCLUSÕES

Na implementação DE, S_{H^+} é tratado como uma variável de solução algébrica. Na implementação DAE, S_{H^+} é uma equação algébrica implícita (não linear) e, portanto, requer solução por método numérico iterativo, como Newton Raphson, método já implementado por Queen (2006) e Rosen & Jeppsson (2006). S_{H^+} se torna implícito na implementação DAE, devido as taxas de reações de equilíbrio ácido-base não são solucionadas juntamente com as variáveis de estado dinâmico (equações diferenciais). Isto é uma forma de reduzir a inflexibilidade do sistema, já que estas reações ocorrem de forma praticamente instantânea em comparação aos demais processos.

Pelas três seguintes razões:

- 1) Pelas diferenças entre as implementações DE e DAE,
- 2) Pelo valor de pH e S_{H^+} estarem fora das faixas aceitáveis quando a variação é permitida,
- 3) E pela insignificante melhora dos resultados obtidos em relação aos resultados esperados, quando os valores de pH e S_{H^+} foram fixados,

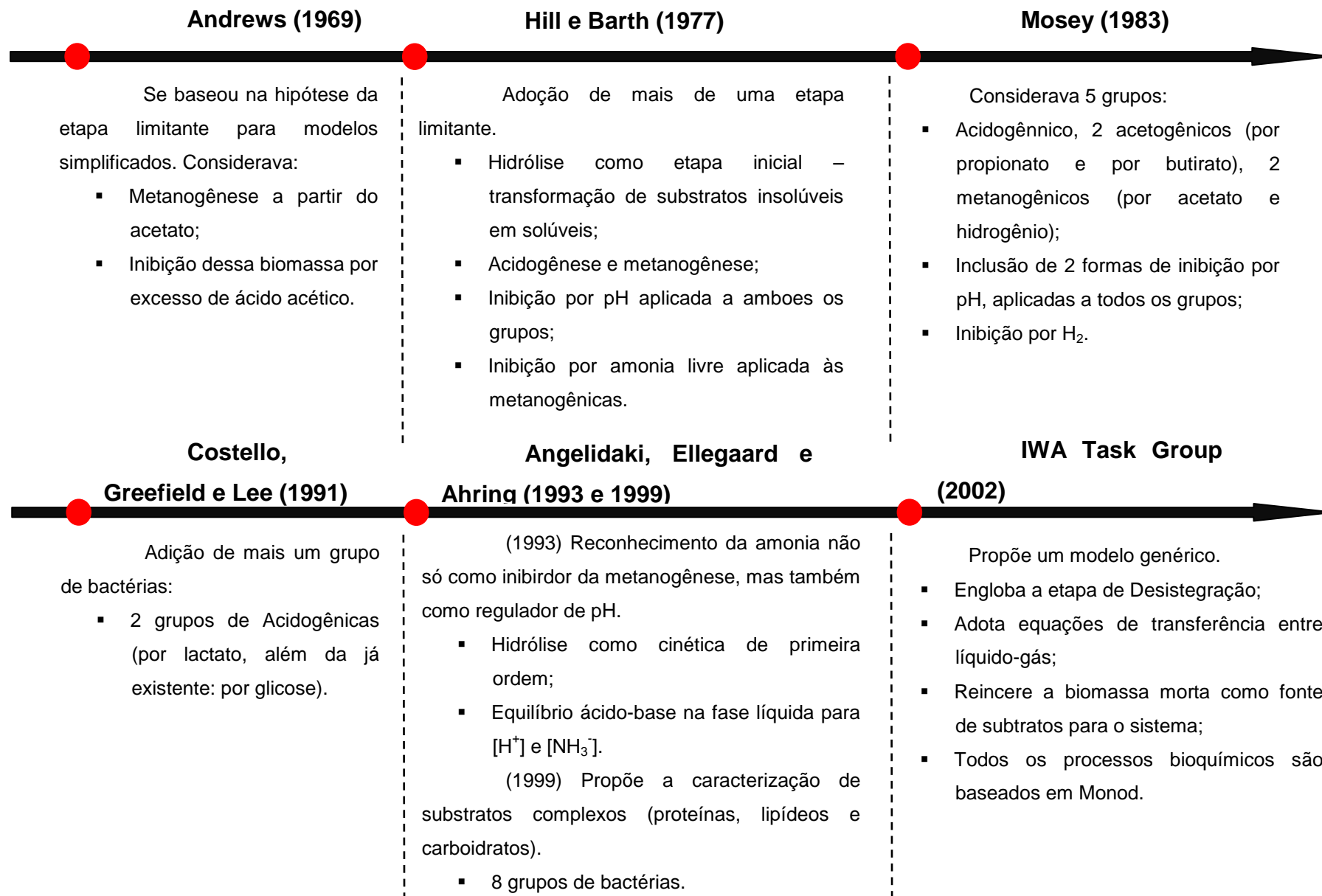
Acredita-se que a fonte real do problema não esteja somente relacionada a forma como cálculo de pH e S_{H^+} é realizado, acredita-se que trata-se da própria inflexibilidade do sistema, a qual é potencializada na implementação DE. Este fenômeno pode ser observado nas diferentes velocidades em que as variáveis convergiam ao longo das iterações, uma variação abrupta: algumas de convergência muito lenta e outras de convergência muito rápida.

Alem disso, os três solucionadores matemáticos de EDOs propostos foram testados, sem variação significativa (0,0001) nos valores dos resultados. A implementação do tipo DE para o ambiente Matlab, pode requerir um método de solução a parte.

REFERÊNCIAS

- BATSTONE, D. J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S. V., PAVLOSTATHIS, S. G., ROZZI, A., SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, vol. 45, p.1-77.2002
- BATSTONE, D.J. 2001. **Software Releases: IWA Anaerobic Digestion Model No 1** (Case in Aquasim 2.0 and Microsoft Excel format). Available at: <<http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/SoftwareDownloadAnaerobicDigestionModelNo1ADM1>>. Access: November 14th 2014.
- BATSTONE, D. J.; KELLER, J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, Sweden, vol. 47, p. 199-206. 2003.
- BATSTONE, D., KELLER, J., & STEYER, J. (2006). A review of ADM1 extensions, applications, and analysis:2002-2005. **Water Science & Technology**, vol. 54(4), pp. 1-10.
- GIRAULT, R; BRIDOUX, G.; NAULEAU, F.; POUILLAIN C.; BUFFET, J.; STEYER J. P.; SADOWSKI E, A. G.; BÉLINE F. Waste Characterization Procedure for ADM1 Implementation based on Degradation Kinetics. **Water Research**, vol. 46. p. 4099 - 4110, 2012.
- JEPPSSON, U. Investigation of Anaerobic Digestion Alternatives for Henriksdal's WWTP. **Industrial Electrical Engineering and Automation, IEA**. Lund University, Janeiro, 2007.
- QUEEN, A. S. **Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas) - Universidade de São Paulo Escola Politécnica EPUSP, São Paulo, 2006.
- RODRIGUEZ, J.; LEMA, J. M.; van LOOSDRECHT, M. C. M.; KLEEREBEZEM, R. Variable Stoichiometry with Thermodynamic control in ADM1. **Water Science and Technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, vol. 54, p.101-110. 2006.
- ROSEN, Christian; JEPPSSON, Ulf.. Aspects on ADM1 implementation within the BSM2 framework. **Industrial Electrical engineering and Automation**. Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University. November 28th, 2006.
- ROSEN, C.; VRECKO, D.; GERNAEY, K. V.; JEPPSSON, U.. Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. **Water Science & Technology**. vol. 54. N. 4. 2006.

APENDICE A: Evolução dos modelos de digestão anaeróbia (Queen, 2006)



APENDICE B: Algoritmo de Implementação DE para o ADM1 (Matlab)

```

%Code Developer: Paula Wessling - paula2ws@gmail.com\
%Code Description: DE Implementation: with all modifications suggested by
%Jeppson and Rosen on "Aspects on ADM1 implementation within the BSM2
Framework".
%CSTR

% search for things that need to be added: **
% search for doubts: (?)

function [Output] = ADM1_ODE_test_v2()

q = 170.0; % m3/day
V_liq = 3400; % Volume of liquid phase - m3
V_gas = 300; % Gas phase volume - m3
Temp = 35+273.15; % T - Temperature - Kelvin
pH0 = 7; % initial pH

% R - Gas law constant
R = 8.3145/100; % bar M-1 K-1, for partial pressure calculation
%R_Hoff = 8.324; % J/(mole.K), for van't Hoff equation

% tres,X Extended retention of solids - d
% in the case of high-rate reactors, the residence time of
% particulates varies (above than hydraulic retention time).
tr = 20; % unit: days

% S from i = 1 to 12: Si - Soluble component i - kgDQO/m³
% S from i = 13 to 24: Xi - Particulate component i - kgDQO/m³
% i = componets (from 1 to 24)
% j = Process (from 1 to 19)

% The base unit for components with DQO is kgDQO/m³, and for components
% with no DQO (e.g.: inorganic carbon, inorganic nitrogen) a molar basis
% was used: kmole/m³.

% Initial conditions for all of the 24 substrates
s0 = ones (35,1);
%For being rewritten by the operator:
% Soluble Components (i = 1-12)
s0 (1) = 0.01; %s(1) = S_su, monosaccharides
s0 (2) = 0.001; %s(2) = S_aa, amino acids
s0 (3) = 0.001; %s(3) = S_fa, total LCFA
s0 (4) = 0.001; %s(4) = S_va, total valerate
s0 (5) = 0.001; %s(5) = S_bu, total butyrate

```

s0 (6) = 0.001; %s(6) = S_pro, total propionate
 s0 (7) = 0.001; %s(7) = S_ac, total acetate
 s0 (8) = 1.0e-8; %s(8) = S_h2, hydrogen
 s0 (9) = 1.0e-5; %s(9) = S_ch4, methane
 s0 (10) = 0.04; %s(10) = S_IC, inorganic carbon
 s0 (11) = 0.01; %s(11) = S_IN, inorganic nitrogen
 s0 (12) = 0.02; %s(12) = S_I, soluble inerts

% Particulate Components (i = 13-24)

s0 (13) = 2.0; %s(13) = X_c, composite
 s0 (14) = 5.0; %s(14) = X_ch, carbohydrates
 s0 (15) = 20.0; %s(15) = X_pr, proteins
 s0 (16) = 5.0; %s(16) = X_li, lipids
 s0 (17) = 0.01; %s(17) = X_su, sugar degraders
 s0 (18) = 0.01; %s(18) = X_aa, amino acids degraders
 s0 (19) = 0.01; %s(19) = X_fa, LCFA degraders
 s0 (20) = 0.01; %s(20) = X_c4, valerate and butyrate degraders
 s0 (21) = 0.01; %s(21) = X_pro, propionate degraders
 s0 (22) = 0.01; %s(22) = X_ac, acetate degraders
 s0 (23) = 0.01; %s(23) = X_h2, hydrogen degraders
 s0 (24) = 25.0; %s(24) = X_I, particulate inerts

% Acid Base dynamic state variables (at 'i' definition, "b" refers to the base component)

s0 (25) = 0.04; %s(25) = S_cat+
 s0 (26) = 0.02; %s(26) = S_an-
 s0 (27) = 0; %s(27) = S_va- (i=4b)
 s0 (28) = 0; %s(28) = S_bu- (i=5b)
 s0 (29) = 0; %s(27) = S_pro- (i=6b)
 s0 (30) = 0; %s(28) = S_ac- (i=7b)
 s0 (31) = 0; %s(29) = S_HCO3- (i=10b)
 s0 (32) = 0; %s(30) = S_NH3, (i=11b) ammonia

% Gas phase components, dynamic state variables

s0 (33) = 0; %s(33) = S_gas,H2
 s0 (34) = 0; %s(34) = S_gas,CH4
 s0 (35) = 0; %s(35) = S_gas,CO2

% Stoichiometric coefficients (Table 2.2)

%Ci - Carbon content of component i - kmoleC/kgDQO

C = zeros (24,1);
 C(1) = 0.0313;
 C(2) = 0.03;
 C(3) = 0.0217;
 C(4) = 0.024;
 C(5) = 0.025;
 C(6) = 0.0268;
 C(7) = 0.0313;


```

C(8) = 0;
C(9) = 0.0156;
%C(10) is not used (balance)
C(11) = 0;
C(12) = 0.03;
C(13) = 0.02786;
C(14) = 0.0313;
C(15) = 0.03;
C(16) = 0.022;
C(17) = 0.0313;
C(18) = 0.0313;
C(19) = 0.0313;
C(20) = 0.0313;
C(21) = 0.0313;
C(22) = 0.0313;
C(23) = 0.0313;
C(24) = 0.03;

```

%Ni - Nitrogen content of component i - kmoleN/kgDQO

```

N_bac = 0.08/14;
N_aa = 0.007;
N_xc = 0.0376/14;
N_i = 0.06/14;

```

%f_{product,i} - Yield (catabolism only) of product on substrate -

%kgDQO/kgDQO (Literature values may be acquired from Table 6.1, page 46).

%Var = Variability of parameter. 1=varies very little between processes;

%2=varies between processes and substrates; 3=varies dynamically within

%processes.

%for i=1-12

```

f = zeros(15,1);
f(1) = 0.1; %f_sl_xc
f(2) = 0.95; %f_fa_li
f(3) = 0.23; %f_va_aa
f(4) = 0.13; %f_bu_su
f(5) = 0.26; %f_bu_aa
f(6) = 0.27; %f_pro_su
f(7) = 0.05; %f_pro_aa
f(8) = 0.41; %f_ac_su
f(9) = 0.40; %f_ac_aa
f(10) = 0.19; %f_h2_su
f(11) = 0.06; %f_h2_aa
f(12) = 0.2; %f_ch_xc
f(13) = 0.2; %f_pr_xc
f(14) = 0.3; %f_li_xc
f(15) = 0.2; %f_xl_xc

```

% Equilibrium coefficients and constants (Table 2.3)

% dEnthalpy - Difference in Enthalpy - J/mole

dEnthalpy = zeros(7,1);

dEnthalpy(1)= 7646; %for Ka of CO₂/HCO₃⁻

dEnthalpy(2)= 51965; %for Ka of NH₄⁺/NH₃

dEnthalpy(4)= 55900; %for Ka of H₂O/(OH⁻ + H⁺)

dEnthalpy(5)= -4180; %for KH_h2

dEnthalpy(6)= -14240; %for KH_ch4

dEnthalpy(7)= -19410; %for KH_co2

% KH - Henry's Law coefficient - M/bar (kmole/m³.bar) - Table 4.2 describes

% values at 298.15 K

Kh_h2 = 0.00078;

Kh_ch4= 0.0014;

Kh_co2 = 0.035;

KH = zeros(3,1);

KH(1) = K_vantHoff(Kh_h2,dEnthalpy(5),Temp);%KH_h2

KH(2) = K_vantHoff(Kh_ch4,dEnthalpy(6),Temp);%KH_ch4

KH(3) = K_vantHoff(Kh_co2,dEnthalpy(7),Temp);%KH_co2

% Dissociation coefficients at 298.15K: pKa = -log₁₀[Ka]

pKa_d = zeros(10,1); %Default temperature

pKa_d(1) = 6.35;%for CO₂/HCO₃⁻

pKa_d(2) = 9.25;%for NH₄⁺/NH₃

%pKa_d(3) = 7.05;%for H₂S/HS, not used

pKa_d(4) = 14.00;%for H₂O/(OH⁻ + H⁺)

pKa_d(5) = 4.76;%for HAc/Ac⁻ (considered as constant)

pKa_d(6) = 4.88;%for HPr/Pr⁻ (considered as constant)

pKa_d(7) = 4.82;%for n-HBu/Bu⁻ (considered as constant)

%pKa_d(8) = 4.86;%for i-HBu/Bu⁻ (considered as constant)

pKa_d(9) = 4.86;%for n-HVa/Va⁻ (considered as constant)

%pKa_d(10) = 4.78;%for i-HVa/Va⁻ (considered as constant)

% Ka - Acid-base equilibrium coefficient - M(kmole/m³)

ka_co2 = 10^{(-pKa_d(1))};%for carbon dioxide

ka_nh4 = 10^{(-pKa_d(2))};%for ammonium

kw = 10^{(-pKa_d(4))};%for water

Ka = zeros(7,1);

Ka(1) = 10^{(-pKa_d(9))};%for valerate

Ka(2) = 10^{(-pKa_d(7))};%for butyrate

Ka(3) = 10^{(-pKa_d(6))};%for propionate

Ka(4) = 10^{(-pKa_d(5))};%for acetate

Ka(5) = K_vantHoff(ka_co2,dEnthalpy(1),Temp);%for carbon dioxide

Ka(6) = K_vantHoff(ka_nh4,dEnthalpy(2),Temp);%for ammonium

Ka(7) = K_vantHoff(kw,dEnthalpy(4),Temp);%for water

```

function [K]=K_vantHoff(k,dH,T2)% van't Hoff correction
    if T2==298.15
        K = k;
    else
        K = k*exp(dH*((1/298.15)-(1/T2))/R);
    end
end

```

%Kinetic parameters (Table 2.4)

%k_A/Bi: "rate coefficient for the base to acid reaction. May be optimised for each acid-base reaction or initially set to 1x10⁸ M⁻¹.d⁻¹". (Page 67)

```
k_AB = ones(6,1)*10^10; %kA/Bi - Acid base kinetic parameter - M-1.d-1
```

%k_{dec_i} - First order Biomass decay rate, with i = 17-23 - d⁻¹

```

k_dec = zeros(7,1);
k_dec(1) = 0.02;
k_dec(2) = 0.02;
k_dec(3) = 0.02;
k_dec(4) = 0.02;
k_dec(5) = 0.02;
k_dec(6) = 0.02;
k_dec(7) = 0.02;

```

%k_j - First order parameter, with j = 1-4(Disintegration and hydrolysis) - d⁻¹

```

k_dis = 0.5;
k_hyd = zeros(3,1);
k_hyd(1) = 10;%khyd_ch
k_hyd(2) = 10;%khyd_pr
k_hyd(3) = 10;%khyd_li

```

% k_{La} - Gas-liquid transfer coefficient - d⁻¹

% "...values for k_{La} vary a great deal depending on mixing, temperature and liquid properties and, for simplicity, we recommend using the same k_{La} value for all three gases." (Page 38)

```
kLa = 200;
```

% K_Iinhibit_{substrate} - 50% inhibitory concentration - kgDQO/m³

% For Mesophilic high-rate (norm 35 Celsius degrees)

```

KI = zeros(4,1);
KI(1) = 5*10^(-6);%KIh2_fa
KI(2) = 10^(-5);%KIh2_c4
KI(3) = 3.5*10^(-6);%KIh2_pro
KI(4) = 0.0018;%KINH3

```

%km_j - Monod maximum specific uptake rate, with j=5-12 - kgDQO_S/kgDQO_X.d

```
km = zeros(7,1);
km(1) = 30;%km_5
km(2) = 50;%km_6
km(3) = 6;%km_7
km(4) = 20;%km_8 e 9
km(5) = 13;%km_10
km(6) = 8;%km_11
km(7) = 35;%km_12
```

%Ks_j - Half saturation value - kgDQO_S/m³

```
Ks = zeros(8,1);
Ks(1) = 0.5;%Ks_5
Ks(2) = 0.3;%Ks_6
Ks(3) = 0.4;%Ks_7
Ks(4) = 0.2;%Ks_8 e 9
Ks(5) = 0.1;%Ks_10
Ks(6) = 0.15;%Ks_11
Ks(7) = 7e-6;%Ks_12
Ks(8) = 1e-4;%Ks,IN
```

%Yi - Yield of biomass on substrate - kgDQO_X/kgDQO_S

```
Y = zeros(7,1);
Y(1) = 0.1;%Y_su
Y(2) = 0.08;%Y_aa
Y(3) = 0.06;%Y_fa
Y(4) = 0.06;%Y_c4 is applied for butyrate and valerate degraders group
Y(5) = 0.04;%Y_pro
Y(6) = 0.05;%Y_ac
Y(7) = 0.06;%Y_h2
```

% Dynamic state and algebraic variables (Table 2.5)

```
kp = 5e4; %m3d-1bar-1
Patm = 1.013; %bar
```

% pH upper and lower limits for: Mesophilic high-rate (nom 35C), Mesophilic solids (nom 35C), Thermophilic solids (nom 55C).

```
pHul = zeros(3,1);
pHul(1) = 5.5;%pHul acet/acid
pHul(2) = 7;%pHul_ac
pHul(3) = 6;%pHul_h2
```

```
pHll = zeros(3,1);
pHll(1) = 4;%pHll_acet
pHll(2) = 6;%pHll_ac
pHll(3) = 5;%pHll_h2
```

```

%Time interval and time step
% t0 = 0;
% tf = 200;
% timeStep = 1;
% TSPAN = (t0 : timeStep : tf);

%DE implementation
%Applicable ODE solvers: ode15s, ode23s, ode23tb
RelativeError1 = ones(35,1)*1e-4;
options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',RelativeError1);
[T,S] = ode23s(@ADM1,0:200,s0,options);
Output = [T,S];

%Figures - Major Biochemical Processes
figure(1) %Desintegration
plot(T,S(:,13),'-k',T,S(:,14),'-y',T,S(:,15),'-b',T,S(:,16),'-r',T,S(:,24),'-g',T,S(:,10),'k',T,S(:,11),'c',T,S(:,12),'m')
figure(2) %Hydrolysis of Carbohydrates
plot(T,S(:,14),'-y',T,S(:,16),'-r',T,S(:,1),'y')
figure(3) %Hydrolysis of Proteins
plot(T,S(:,15),'-b',T,S(:,18),'-r',T,S(:,2),'c')

Ssu_li = S(:,16)*A(4,1);%Amount of Lipids reduced to monosaccharides not taken
on biomass yield.
figure(4) %Hydrolysis of Lipids
plot(T,S(:,16),'-r',T,S(:,19),'-g',T,S(:,3),'m',T,Ssu_li(:,)'c')

Sbu_su = S(:,1)*A(5,5); %Amount of butyrate produced from monosaccharides not
taken on biomass yield.
Spro_su = S(:,1)*A(5,6);%Amount of propionate produced from monosaccharides not
taken on biomass yield.
figure(5) %Acidogenesis from monosaccharides.
plot(T,S(:,1),'y',T,Sbu_su,'b',T,Spro_su,'g')

Sva_aa = S(:,1)*A(6,4); %Amount of valerate produced from amino acids not taken
on biomass yield.
Sbu_aa = S(:,1)*A(6,5); %Amount of butyrate produced from amino acids not taken
on biomass yield.
Spro_aa = S(:,1)*A(6,6);%Amount of propionate produced from amino acids not
taken on biomass yield.
Spro_va = S(:,4)*A(8,6);%Amount of propionate produced from valerate not taken on
biomass yield.
figure(6) %Acidogenesis from amino acids.
plot(T,S(:,2),'c',T,Sva_aa,'b',T,Sbu_aa,'g',T,Spro_aa,'r',T,Spro_va,'r*')

Sh2_LCFA = S(:,8)*A(7,8); %Amount of H2 produced from LCFA not taken on
biomass yield.

```

```

Sac_LCFA = S(:,7)*A(7,7); %Amount of acetate produced from LCFA not taken on
biomass yield.
figure(7) %Acetogenesis from LCFA
plot(T,S(:,3),'b',T,Sh2_LCFA,'g',T,Sac_LCFA,'r')

Sh2_pro = S(:,8)*A(10,8); %Amount of H2 produced from propionate not taken on
biomass yield.
Sac_pro = S(:,7)*A(10,7); %Amount of acetate produced from propionate not taken
on biomass yield.
figure(8) %Acetogenesis from Propionate
plot(T,S(:,6),'b',T,Sh2_pro,'g',T,Sac_pro,'r')

Sh2_vb = S(:,8)*A(8,8) + S(:,8)*A(9,8); %Amount of H2 produced from valerate and
butyrate not taken on biomass yield.
Sac_vb = S(:,7)*A(8,7) + S(:,7)*A(9,7); %Amount of acetate produced from valerate
and butyrate not taken on biomass yield.
figure(9) %Acetogenesis from valerate and butyrate
plot(T,S(:,4),'c',T,S(:,5),'b',T,Sh2_vb,'g',T,Sac_vb,'r')

Sch4_h2 = S(:,9)*A(12,9);%Amount of CH4 produced from h2 not taken on biomass
yield.
figure(10) %Hydrogenotrophic Methanogenesis
plot(T,S(:,8),'c',T,Sch4_h2,'b')

Sch4_ac = S(:,9)*A(11,9);%Amount of CH4 produced from acetate not taken on
biomass yield.
figure(11) %Methanogenesis from acetate
plot(T,S(:,7),'c',T,Sch4_ac,'b')

function [ds] = ADM1(t,s)

%Algebraic equations
Sco2 = s(10)-s(31);
Snh4 = s(11)-s(32);

delta = s(25)+Snh4-s(31)-(s(30)/64)-(s(29)/112)-(s(28)/160)-(s(27)/208)-s(26);
Sh = - delta/2 + 0.5*(((delta^2) + 4*Ka(7))^0.5)

pH = -log10(Sh)
% Sh=10^(-7)
% pH=7
% I - Inhibition function
n = zeros(3,1);
n(1) = 3.0/(pHul(1)-pHll(1)); %n_ac
n(2) = 3.0/(pHul(2)-pHll(2)); %n_aa
n(3) = 3.0/(pHul(3)-pHll(3)); %n_h2

```

```

KpH = zeros(3,10);
KpH(1) = 10^(-(pHll(1)+pHul(1))/2); %KpH_ac
KpH(2) = 10^(-(pHll(2)+pHul(2))/2); %KpH_aa
KpH(3) = 10^(-(pHll(3)+pHul(3))/2); %KpH_h2

% I - Inhibition
IpH_ac = (KpH(1)^n(1))/(Sh^n(1)+KpH(1)^n(1)); %j = 8,9 or 10
IpH_aa = (KpH(2)^n(2))/(Sh^n(2)+KpH(2)^n(2)); %j = 5,6 or 7 or 11
IpH_h2 = (KpH(3)^n(3))/(Sh^n(3)+KpH(3)^n(3)); %j = 12

% Secondary substrate inhibition of all uptake processes when S_IN tends to
% zero (lack of NH4+ and NH3).
I_IN = 1/(1+(KI(4)/s(11)));

% Hydrogen inhibition of acetate bacteria
%Ih2 = 1/(1+(s(8)/KI_h2));
Ih2_fa = 1/(1+(s(8)/KI(1)));
Ih2_c4 = 1/(1+(s(8)/KI(2)));
Ih2_pro = 1/(1+(s(8)/KI(3)));

%Free ammonia inhibition of aceticlastic methanogens (Xac)
INH3 = 1/(1+(s(11)/KI(4)));

I = zeros(6,1); %Specific for biomass
%I1 = IpH*I_IN_lim;
%I2 = IpH*I_IN_lim*Ih2;
%I3 = IpH*I_IN_lim*INH3;
I(1) = IpH_aa*I_IN; %j=5 and 6
I(2) = IpH_aa*I_IN*Ih2_fa; %j=7
I(3) = IpH_ac*I_IN*Ih2_c4; %j=8 and 9
I(4) = IpH_ac*I_IN*Ih2_pro; %j=10
I(5) = IpH_aa*I_IN*INH3; %j=11
I(6) = IpH_h2*I_IN; %j=12
I

% Dynamic state variable characteristics (DAE system) (Table 2.6)
%dS/dt (i) = A'*r, A=Stoichiometric matrix (19x24) and r=reaction rates vector
(19x1) % "A" corresponds to the rate coefficients (vi,j)component i on process j

A = zeros(19,24);
% i = 1
A(2,1) = 1;
A(4,1) = 1-f(2);
A(5,1) = -1;

% i = 2

```

```

A(3,2) = 1;
A(6,2) = -1;

% i = 3
A(4,3) = f(2);
A(7,3) = -1;

% i = 4
A(6,4) = (1-Y(2))*f(3);
A(8,4) = -1;

% i = 5
A(5,5) = (1-Y(1))*f(4);
A(6,5) = (1-Y(2))*f(5);
A(9,5) = -1;

% i = 6
A(5,6) = (1-Y(1))*f(6);
A(6,6) = (1-Y(2))*f(7);
A(8,6) = (1-Y(4))*0.54;
A(10,6) = -1;

% i = 7
A(5,7) = (1-Y(1))*f(8);
A(6,7) = (1-Y(2))*f(9);
A(7,7) = (1-Y(3))*0.7;
A(8,7) = (1-Y(4))*0.31;
A(9,7) = (1-Y(4))*0.8;
A(10,7) = (1-Y(5))*0.57;
A(11,7) = -1;

% i = 8
A(5,8) = (1-Y(1))*f(10);
A(6,8) = (1-Y(2))*f(11);
A(7,8) = (1-Y(3))*0.3;
A(8,8) = (1-Y(4))*0.15;
A(9,8) = (1-Y(4))*0.2;
A(10,8) = (1-Y(5))*0.43;
A(12,8) = -1;

% i = 9
A(11,9) = (1-Y(6));
A(12,9) = (1-Y(7));

% i = 11
A(5,11) = -Y(1)*N_bac;
A(6,11) = N_aa-Y(2)*N_bac;

```



```
A(7,11) = -Y(3)*N_bac;  
A(8,11) = -Y(4)*N_bac;  
A(9,11) = -Y(4)*N_bac;  
A(10,11) = -Y(5)*N_bac;  
A(11,11) = -Y(6)*N_bac;  
A(12,11) = -Y(7)*N_bac;
```

```
% i = 12
```

```
A(1,12) = f(1);
```

```
% i = 13
```

```
A(1,13) = -1;
```

```
A(13,13) = 1;
```

```
A(14,13) = 1;
```

```
A(15,13) = 1;
```

```
A(16,13) = 1;
```

```
A(17,13) = 1;
```

```
A(18,13) = 1;
```

```
A(19,13) = 1;
```

```
% i = 14
```

```
A(1,14) = f(12);
```

```
A(2,14) = -1;
```

```
% i = 15
```

```
A(1,15) = f(13);
```

```
A(3,15) = -1;
```

```
% i = 16
```

```
A(1,16) = f(14);
```

```
A(4,16) = -1;
```

```
% i = 17
```

```
A(5,17) = Y(1);
```

```
A(13,17) = -1;
```

```
% i = 18
```

```
A(6,18) = Y(2);
```

```
A(14,18) = -1;
```

```
% i = 19
```

```
A(7,19) = Y(3);
```

```
A(15,19) = -1;
```

```
% i = 20
```

```
A(8,20) = Y(4);
```

```
A(9,20) = Y(4);
```

```

A(16,20) = -1;

% i = 21
A(10,21) = Y(5);
A(17,21) = -1;

% i = 22
A(11,22) = Y(6);
A(18,22) = -1;

% i = 23
A(12,23) = Y(7);
A(19,23) = -1;

% i = 24
A(1,24) = f(15);

% i = 10
for process = 1:19;
    Cv9 = 0;
    Cv24 = 0;

    for component = 1:9;
        Cv9 = Cv9 + (C(component)*A(process,component));
    end
    %Omits component i=10 from summation
    for component = 11:24;
        Cv24 = Cv24 + (C(component)*A(process,component));
    end
    Cv9i = sum(Cv9);
    Cv24i = sum(Cv24);

    A(process,10) = -(Cv9i + Cv24i);
    %A(process,10) = A(process,10)*r(process);
end

% kinetic rate of process j (j = 1-19) - kgDQO_S/m³.d
r = zeros(19,1);
r(1) = k_dis*s(13); %j = 1 = Disintegration
r(2) = k_hyd(1)*s(14); %j = 2 = Hydrolysis of Carbohydrates
r(3) = k_hyd(2)*s(15); %j = 3 = Hydrolysis of Proteins
r(4) = k_hyd(3)*s(16); %j = 4 = Hydrolysis of Lipids
r(5) = km(1)*s(1)*s(17)/(Ks(1)+s(1))*I(1); %j = 5 = Uptake of Sugars
r(6) = km(2)*s(2)*s(18)/(Ks(2)+s(2))*I(1); %j = 6 = Uptake of Amino Acids
r(7) = km(3)*s(3)*s(19)/(Ks(3)+s(3))*I(2); %j = 7 = Uptake of LCFA
r(8) = (km(4)*s(4)*s(20)*s(4)/((Ks(4)+s(4))*(s(5)+s(4)+(1*10^(-6)))))*I(3); %j = 8 =
Uptake of Valerate

```

```

r(9) = (km(4)*s(5)*s(20)*s(5)/((Ks(4)+s(5))*(s(4)+s(5)+(1*10^(-6)))))*I(3); %j = 9 =
Uptake of Butyrate
r(10) = km(5)*s(6)*s(21)/(Ks(5)+s(6))*I(4); %j = 10 = Uptake of Propionate
r(11) = km(6)*s(7)*s(22)/(Ks(6)+s(7))*I(5); %j = 11 = Uptake of Acetate
r(12) = km(7)*s(8)*s(23)/(Ks(7)+s(8))*I(6); %j = 12 = Uptake of Hydrogen
r(13) = k_dec(1)*s(17); %j = 13 = Decay of X_su
r(14) = k_dec(2)*s(18); %j = 14 = Decay of X_aa
r(15) = k_dec(3)*s(19); %j = 15 = Decay of X_fa
r(16) = k_dec(4)*s(20); %j = 16 = Decay of X_c4
r(17) = k_dec(5)*s(21); %j = 17 = Decay of X_pro
r(18) = k_dec(6)*s(22); %j = 18 = Decay of X_ac
r(19) = k_dec(7)*s(23); %j = 19 = Decay of X_h2

% (Table B.4, p. 67) - Acid-base Rate Equations
rAB = zeros(6,1);
rAB(1) = k_AB(1)*(s(27)*(Ka(1)+Sh)-Ka(1)*s(4)); %A,4
rAB(2) = k_AB(2)*(s(28)*(Ka(2)+Sh)-Ka(2)*s(5)); %A,5
rAB(3) = k_AB(3)*(s(29)*(Ka(3)+Sh)-Ka(3)*s(6)); %A,6
rAB(4) = k_AB(4)*(s(30)*(Ka(4)+Sh)-Ka(4)*s(7)); %A,7
rAB(5) = k_AB(5)*(s(31)*(Ka(5)+Sh)-Ka(5)*s(10)); %A,10
rAB(6) = k_AB(6)*(s(32)*(Ka(6)+Sh)-Ka(6)*s(11)); %A,11

% "The pressure of each gas component can be calculated using ideal gas
% law (in bar)
p_gas = zeros(3,1);
p_gas(1) = s(33)*R*Temp/16;
p_gas(2) = s(34)*R*Temp/64;
p_gas(3) = s(35)*R*Temp;
% "...the headspace can be assumed assumed to be water vapour saturated (...
substituting a water vapour pressure of 0.0313 bar at 298.15K and -heat of reaction- of 43980
J/mole into Eq.(4.10)" (Page 43)
% Eq. 4.10 is the van't Hoff equation for variation of physico-chemical parameters
with temperature (see section 4.3)
p_gas_H2O = 0.0313*exp(5290.0*(1.0/298.15 - 1.0/Temp)); %Saturated water
vapour pressure
Pt = p_gas(1)+p_gas(2)+p_gas(3)+p_gas_H2O; % Total gas pressure from partial
pressures

% 4.2 Liquid-Gas Transfer equations
rT = zeros(3,1);
rT(1) = kLa*(s(8)-16*KH(1)*p_gas(1)); %r_T,H2, liquid-gas transfer rate for H2
rT(2) = kLa*(s(9)-64*KH(2)*p_gas(2)); %r_T,CH4, liquid-gas transfer rate for CH4
rT(3) = kLa*(s(10)-KH(3)*p_gas(3)); %r_T,CO2, liquid-gas transfer rate for CO2

% Gas flow as total gas transfer:
q_gas = kp*(Pt-Patm)*Pt/Patm;
if q_gas<0

```

```

    q_gas = 0;
end
%q_gas = kp*(Pt-P_atm); this equation can be implemented if the
%headspace pressure is variable, which means the gas isn't removed in
%the same rate it is being tranfered from the liquid phase to the gas
%phase. Where kp is the exit pipe resistance coefficient (Page 43).

%Mass Balances
% Liquid phase equations (Eq. 5.2 and 5.3, page 41-42):
% $dS(i)/dt = (q*S0(i)/V) - (q*S(i)/V) + ds(i)$ , for solubles and
% $dX(i)/dt = (q*x0(i)/V_{liq}) - (x(i)/(tr+V_{liq}/q)) + ds(i)$ , for particulates.
% assuming constant volume,  $q_{in}=q_{out}$ .

%Differential set of equations
ds = zeros(35,1);
ds(1:24) = (A*r);

ds(1:12) = ds(1:12) + q*(s0(1:12)-s(1:12))/V_liq; % mass balance for solubles
ds(13:24) = ds(13:24) + q*(s0(13:24)/V_liq)-(s(13:24)/(tr+(V_liq/q))); % mass
balance for particulate
ds(25:26) = q*(s0(25:26)-s(25:26))/V_liq; % mass balance for solubles Cat+ and An-

ds(8) = ds(8)-rT(1);%Mass balance for S_liq,H2
ds(9) = ds(9)-rT(2);%Mass balance for S_liq,CH4
ds(10) = ds(10)-rT(3);%Mass balance for S_liq,IC
ds(11) = ds(11)+(N_bac-N_xc)*sum(r(13:19))+(N_xc-f(15)*N_i-f(1)*N_i-
f(13)*N_aa)*r(1); %Mass balance for inorganic nitrogen

%Mass balance for S_liq,va-; S_liq,bu-; S_liq,pro-; S_liq,ac-;
%S_liq,HCO3-; and S_liq,NH3
ds(27) = -rAB(1);
ds(28) = -rAB(2);
ds(29) = -rAB(3);
ds(30) = -rAB(4);
ds(31) = -rAB(5);
ds(32) = -rAB(6);

% Gas phase equations (Eq. 5.5, page 42)
% $ds_{gas}(1) = -(S_{gas}(1)*q_{gas}/V_{gas}) + (dPdt(1)*V_{liq}/V_{gas})$ , for
%H2,CH4 and CO2.
ds(33)= -(s(33)*q_gas/V_gas)+(rT(1)*V_liq/V_gas);%Mass balance S_gas,H2
ds(34)= -(s(34)*q_gas/V_gas)+(rT(2)*V_liq/V_gas);%Mass balance S_gas,CH4
ds(35)= -(s(35)*q_gas/V_gas)+(rT(3)*V_liq/V_gas);%Mass balance S_gas,CO2

end % ADM1

end % ADM1_ODE

```

ANEXO A – Nomenclatura, Definições e Unidades

Este anexo descreve o conteúdo do Capítulo 2, RCT (BATSTONE et al., 2002, p. 6-8). Concentrações são descritas em kgDQO/m³ para a demanda química de oxigênio (DQO=DQO), kmoleC/m³ para carbono na forma inerte (solúvel ou particulado) e em kmoleN/m³ para nitrogênio em formas não orgânicas. Pressões são descritas em bars, temperatura em Kelvin, volume em m³, energia em Joules e tempo em dias.

Simbologia	Descrição	Unidades
C_i	Conteúdo de carbono do componente i	kmoleC kgDQO ⁻¹
N_i	Conteúdo de nitrogênio do componente i	kmoleN kgDQO ⁻¹
$v_{i,j}$	Coefficientes de taxa para o componente i no processo j	kgDQO m ⁻³
$f_{\text{produto,substrato}}$	Rendimento (catabolismo apenas) do produto no substrato	kgDQO kgDQO ⁻¹

Quadro 1 - Coeficientes Estequiométricos

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 7.

Simbologia	Descrição	Unidades
H_{gas}	Constante da lei dos gases (de Henry, igual a K_H^{-1})	bar M ⁻¹ (ou bar m ³ kmole ⁻¹)
$K_{a,\text{acido}}$	Coefficiente de equilíbrio ácido-base	M (kmole m ⁻³)
K_H	Coefficiente da Lei de Henry	M bar ⁻¹ (ou kmole 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 (ou bar m ³ kmole ⁻¹ K ⁻¹)
ΔG	Energia Livre	J.mole ⁻¹

Quadro 2 - Coeficientes e Constantes de Equilíbrio

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 7

Simbologia	Descrição	Unidades
$k_{A/Bi}$	Parâmetro cinético ácido-base	M ⁻¹ d ⁻¹
k_{dec}	Taxa de decaimento de primeira ordem	d ⁻¹
$I_{\text{inibidor, processo}}$	Função de inibição (ver K_I)	
k_{processo}	Parâmetro de primeira ordem (normalmente para hidrólise)	d ⁻¹
$k_{L,a}$	Coefficiente de transferência Gás-Líquido	d ⁻¹
$K_{I,\text{inibir,substrato}}$	Concentração inibitória de 50%	kgDQO m ⁻³
$k_{m,\text{processo}}$	Taxa máxima específica de assimilação de Monod (μ_{max}/Y)	kgDQO_S kgDQO_X ⁻¹ d ⁻¹
$K_{S,\text{processo}}$	Valor de saturação parcial	kgDQO_S m ⁻³
ρ_j	Taxa cinética do processo j	kgDQO_S m ⁻³ d ⁻¹
$Y_{\text{substrato}}$	Rendimento da biomassa no substrato	kgDQO_X kgDQO_S ⁻¹
μ_{max}	Taxa de crescimento máximo específico de Monod	d ⁻¹

Quadro 3 - Taxas e Parâmetros Cinéticos

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 7.

Simbologia	Descrição	Unidades
pH	$-\log_{10}[\text{H}^+]$	
$P_{\text{gas},i}$	Pressão do gás i	Bar
P_{gas}	Pressão total dos gases	Bar
S_i	Componente solúvel i	kgDQO m ⁻³
$t_{\text{res},X}$	Retenção dos sólidos (estendido)	d
T	Temperatura	K
V	Volume	m ³
X_i	Componente particulado i	kgDQO m ⁻³

Quadro 4 – Estado dinâmico e variáveis algébricas

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 8.

Tabela 9 - Variáveis de Estado Dinâmico

i^1	Variável	Descrição do Componente ²	Unidades	Carbon content (C _i)	Nitrogen content (N _i)
13	X_c	Complexos particulados	kgDQO m ⁻³	Varia	Varia
14	X_{ch}	Carboidratos	kgDQO m ⁻³	0.0313	0
15	X_{pr}	Proteínas	kgDQO m ⁻³	Varia	Varia
16	X_{li}	Lipídios ³	kgDQO m ⁻³	0.0220	0
24	X_I	Inertes particulados	kgDQO m ⁻³	Varia	Varia
12	S_I	Inertes Solúveis	kgDQO m ⁻³	Varia	Varia
1	S_{su}	Monossacarídeos	kgDQO m ⁻³	0.0313	0
2	S_{aa}	Amino Ácidos	kgDQO m ⁻³	Varia	Varia
3	S_{fa}	Total de LCFA ³	kgDQO m ⁻³	0.0217	0
4	S_{va}	Total de Valerato	kgDQO m ⁻³	0.0240	0
5	S_{bu}	Total de Butirato	kgDQO m ⁻³	0.0250	0
6	S_{pro}	Total de Propionato	kgDQO m ⁻³	0.0268	0
7	S_{ac}	Total de Acetato	kgDQO m ⁻³	0.0313	0
8	S_{h2}	Hidrogênio	kgDQO m ⁻³	0	0
9	S_{ch4}	Metano	kgDQO m ⁻³	0.0156	0
10	S_{IC}	Carbono inorgânico	M	1	0
11	S_{IN}	Nitrogênio inorgânico	M	0	1
17	X_{su}^2	Degradadores de açúcares	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
18	X_{aa}^2	Degradadores de amino ácidos	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
19	X_{fa}^2	Degradadores de LCFA	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
20	X_{c4}^2	Degradadores de Valerato e Butirato	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
21	X_{pro}^2	Degradadores de Propionato	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
22	X_{ac}^2	Degradadores de Acetato	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
23	X_{h2}^2	Degradadores de Hidrogênio	kgDQO m ⁻³	0.0313	0.00625
	S_{cat}	Cátions	M	0	0
	S_{an}	Ânions	M	0	0

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 8.

1. Referente as tabelas apresentadas no Anexo B

2. $i = 17-23$: Biomassa

3. Com base no Triglicerídeo Palmitico como lipídeo e Palmitato como LCFA.

Tabela 10 – Pares de Ácido-Base - Implementação DE

i	Variável	Descrição do Componente	Unidades	pK_a (298 K)*	ΔH⁰ (J.mole⁻¹)
4a	S _{hva}	Valerato Ácido	kgDQO m ⁻³	4.86	-
4b	S _{va-}	Valerato	kgDQO m ⁻³		
5a	S _{hbu}	Butirato Ácido	kgDQO m ⁻³	4.86	-
5b	S _{bu-}	Butirato	kgDQO m ⁻³		
6a	S _{hpro}	Propionato Ácido	kgDQO m ⁻³	4.88	-
6b	S _{pro-}	Propionato	kgDQO m ⁻³		
7a	S _{hac}	Acetato Ácido	kgDQO m ⁻³	4.76	-
7b	S _{ac-}	Acetato	kgDQO m ⁻³		
10a	S _{co2}	Dióxido de Carbono	kmoleC m ⁻³	6.35	7646
10b	S _{hco3-}	Bicarbonato	kmoleC m ⁻³		
11a	S _{nh4+}	Amonium	kmoleN m ⁻³	9.25	51965
11b	S _{nh3}	Amônia	kmoleN m ⁻³		

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 67.

ANEXO B – Taxas de Processos Bioquímicos

O método de apresentação do modelo por matriz (Quadro 5, Quadro 6 e Quadro 7), como utilizado no ADM1, é eficiente por evidenciar os processos importantes para cada componente. Na matriz estequiométrica, os processos (j) mudam verticalmente e os componentes (i) mudam horizontalmente. Os somatórios das taxas de reações bioquímicas específicas para cada componente são dados pela multiplicação da matrix estequiométrica em sua forma transposta pelo vetor de reações (BATSTONE et al., 2002, p. 64), conforme a equação a seguir.

$$r_i = \sum_j v_{i,j} \rho_j$$

Equação 33

Assim, a completa taxa de reações bioquímicas para monossacarídeos (r_1) é:

$$r_1 = k_{hyd,ch} X_{ch} + (1 - f_{fa,li}) k_{hyd,li} X_{li} - k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$$

Equação 34

Onde o primeiro termo após a igualdade se refere à hidrólise de carboidratos, o segundo a hidrólise de lipídeos e o terceiro a absorção de açúcares. Observe, no entanto, que não é o balanço completo para a definição da concentração de um componente i.

O método de apresentação por matriz facilita a verificação do balanço de DQO antes da implementação. Em uma planilha é possível verificar a conservação da quantidade de DQO, deixando S_{IN} e S_{IC} a parte, a soma de todos os coeficientes estequiométricos presentes em um processo j devem resultar em zero. A verificação da conservação do carbono e do nitrogênio inorgânico é feita de forma diferente, e depende de cada componente i diferente de S_{IN} e S_{IC} (BATSTONE et al., 2002, p. 64).

No caso do carbono inorgânico (S_{IC}), este pode ser input ou output de processos bioquímicos, seu balanço massa é descrito em termos dos processos de absorção de açúcares, amino ácidos, propionato, acetato e hidrogênio (j=5,6,10,11,12). Como o coeficiente de reação do S_{IC} não é utilizado nos demais processos, pode haver um erro mínimo no balanço de carbono. Porém, o produto do conteúdo de carbono pelo seu coeficiente estequiométrico para os processos de i=1-24 pode ser adotado para todos os processos a fim de minimizar o erro (BATSTONE et al., 2002, p. 13).

j	Processo Bioquímico	Taxa (ρ_j , kgDQO_S m ⁻³ d ⁻¹)	Fatores de Inibição
1	Desintegração	$k_{dis} X_c$	$I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$
2	Hidrólise de Carboidratos	$k_{hyd,ch} X_{ch}$	
3	Hidrólise de Proteínas	$k_{hyd,pr} X_{pr}$	
4	Hidrólise de Lipídeos	$k_{hyd,li} X_{li}$	
5	Absorção de Açúcares	$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$	
6	Absorção de Amino Ácidos	$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$	
7	Absorção de LCFA	$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$	
8	Absorção de Valerato	$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \left(\frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} \right) I_2$	
9	Absorção de Butirato	$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \left(\frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}} \right) I_2$	
10	Absorção de Propionato	$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$	
11	Absorção de Acetato	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$	
12	Absorção de Hidrogênio	$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$	
13	Decaimento de X _{su}	$k_{dec,Xsu} X_{su}$	
14	Decaimento de X _{aa}	$k_{dec,Xaa} X_{aa}$	
15	Decaimento de X _{fa}	$k_{dec,Xfa} X_{fa}$	
16	Decaimento de X _{c4}	$k_{dec,Xc4} X_{c4}$	
17	Decaimento de X _{pro}	$k_{dec,Xpro} X_{pro}$	
18	Decaimento de X _{ac}	$k_{dec,Xac} X_{ac}$	
19	Decaimento de X _{h2}	$k_{dec,Xh2} X_{h2}$	

Quadro 5 – Taxas cinéticas (ρ_j) das reações bioquímicas (j=1-19).

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 10-11.

j\i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{ic}	S _{in}	S _I
1												$f_{si,xc}$
2	1											
3		1										
4	$1 - f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$									
5	-1				$(1 - Y_{su}) f_{bu,su}$	$(1 - Y_{su}) f_{pro,su}$	$(1 - Y_{su}) f_{ac,su}$	$(1 - Y_{su}) f_{h2,su}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-(Y_{su})N_{bac}$	
6		-1		$(1 - Y_{aa}) f_{va,aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{bu,aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{pro,aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{ac,aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa})N_{bac}$	
7			-1				$(1 - Y_{fa}) 0.7$	$(1 - Y_{fa}) 0.3$			$-(Y_{fa})N_{bac}$	
8				-1			$(1 - Y_{c4}) 0.54$	$(1 - Y_{c4}) 0.31$	$(1 - Y_{c4}) 0.15$		$-(Y_{c4})N_{bac}$	
9					-1		$(1 - Y_{c4}) 0.8$	$(1 - Y_{c4}) 0.2$			$-(Y_{c4})N_{bac}$	
10						-1	$(1 - Y_{pro}) 0.57$	$(1 - Y_{pro}) 0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro})N_{bac}$	
11								-1	$(1 - Y_{ac})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac})N_{bac}$	
12									-1	$(1 - Y_{h2})$	$-(Y_{h2})N_{bac}$	
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
	Monossacarídeos	Amino ácidos	Ácidos graxos solúveis (LCFA)	Valerato total	Butirato total	Propionato Total	Acetato Total	Hidrogênio (gás)	Metano (gás)	Carbono Inorgânico	Nitrogênio Inorgânico	Inertes solúveis

Quadro 6 – Coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$) das reações bioquímicas para componentes solúveis ($i=1-12$).

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 10-11.

j i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_I
1	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xi,xc}$
2		-1										
3			-1									
4				-1								
5					Y_{su}							
6						Y_{aa}						
7							Y_{fa}					
8								Y_{c4}				
9								Y_{c4}				
10									Y_{pro}			
11										Y_{ac}		
12											Y_{h2}	
13	1				-1							
14	1					-1						
15	1						-1					
16	1							-1				
17	1								-1			
18	1									-1		
19	1										-1	
	Complexos	Carboidratos	Proteínas	Lipídeos	Degradadores de açúcares	Degradadores de amino ácidos	Degradadores de ácidos graxos solúveis (LCFA)	Degradadores de valerato e butirato	Degradadores de propionato	Degradadores de acetato	Degradadores de hidrogênio	Inertes Particulados

Quadro 7 – Coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$) das reações bioquímicas para componentes particulados (i=13-24).

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 10-11.

ANEXO C – Taxas de Processos Físico-Químicas

A apresenta as taxas de transferência líquido-gás.

Componente (i) ->		8	9	10	Taxa (ρ_j , kgDQO_S m ⁻³ d ⁻¹)
J	Processo (j)	S _{h2}	S _{ch4}	S _{CO2}	
T8	Transferência de H ₂	-1			$\rho_{T,H2} = k_L a (S_{liq,H2} - K_{H,H2} \cdot p_{gas,H2})$
T9	Transferência de CH ₄		-1		$\rho_{T,CH4} = k_L a (S_{liq,CH4} - 16K_{H,CH4} \cdot p_{gas,CH4})$
T10	Transferência de CO ₂			-1	$\rho_{T,CO2} = k_L a (S_{liq,CO2} - 64K_{H,CO2} \cdot p_{gas,CO2})$

Quadro 8 – Coeficientes estequiométricos (vi,j) e Taxas cinéticas (pj) das reações de transferência entre as fases líquida e gasosa.

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 65.

O Quadro 9 apresenta a as taxas cinéticas das reações ácido base para uma implementação por meio de equações diferenciais (DE). Nesta implementação, as formas livres S_{hva}, S_{hbu}, S_{hpro}, S_{hac}, S_{co2} e S_{nh3} devem substituir as formas totais: S_{va}, S_{bu}, S_{pro}, S_{ac}, S_{IC} e S_{IN} nas equações que representam as reações bioquímicas e nas reações de transferência líquido-gás. E como observado anteriormente, o balanço de cargas deve ser utilizado para o cálculo do íon hidrogênio (S_{H+}) (BATSTONE et al., 2002, p. 66).

O RCT (BATSTONE et al., 2002) também apresenta o sistema de equações algébricas que poderiam ser usados na implementação do tipo DAE, o presente trabalho não apresenta este sistema pois utiliza a implementação do tipo DE.

Componente (i) ->		4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	10a	10b	11a	11b	Taxa (ρ_j , kgDQO_S m ⁻³ d ⁻¹)
j	Processo	S _{hva}	S _{va-}	S _{hbu}	S _{bu-}	S _{hpro}	S _{pro-}	S _{hac}	S _{ac-}	S _{co2}	S _{hco3-}	S _{nh4+}	S _{nh3}	
A4	Ác.-Base Valerato	1	-1											$k_{A/Bva} (S_{va^-} S_{H^+} - K_{a,va} S_{hva})$
A5	Ác.-Base Butirato			1	-1									$k_{A/Bbu} (S_{bu^-} S_{H^+} - K_{a,bu} S_{hbu})$
A6	Ác.-Base Propionato					1	-1							$k_{A/Bpro} (S_{pro^-} S_{H^+} - K_{a,pro} S_{hpro})$
A7	Ác.-Base Acetato							1	-1					$k_{A/Bac} (S_{ac^-} S_{H^+} - K_{a,ac} S_{hac})$
A10	Ác.-Base Carbono Inorgânico									1	-1			$k_{A/BCO2} (S_{HCO_3^-} S_{H^+} - K_{a,CO2} S_{CO_2})$
A11	Ác.-Base Nitrogênio Inorgânico											1	-1	$k_{A/BIN} (S_{NH_3^-} S_{H^+} - K_{a,IN} S_{NH_4^+})$
		Ácido Valérico (kgDQO m ⁻³)	Valerato (kgDQO m ⁻³)	Ácido Butírico (kgDQO m ⁻³)	Butirato (kgDQO m ⁻³)	Ácido Propanóico (kgDQO m ⁻³)	Propanoato (kgDQO m ⁻³)	Ácido Acético (kgDQO m ⁻³)	Acetato (kgDQO m ⁻³)	Dióxido de Carbono (kmoleC m ⁻³)	Bicarbonato (kmoleC m ⁻³)	Amonium (kmoleN m ⁻³)	Amônia (kmoleN m ⁻³)	<p><i>Parâmetros Cinéticos:</i> $k_{A/Bi}$: coeficiente de taxa para a base em reação ácida. Pode ser otimizado para cada reação ácido-base ou inicialmente definido como $1 \times 10^8 M^{-1} d^{-1}$.</p>

Quadro 9 – Coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$) e Taxas cinéticas (ρ_j) das reações ácido-base em uma implementação do tipo DE.

Fonte: BATSTONE et al., 2002, p. 67.

ANEXO D – CONDIÇÕES INICIAIS E RESULTADOS ESPERADOS PARA O REGIME PERMANENTE

Conforme Rosen and Jeppsson (2006):

Steady-state input variable values

State No.	Variable	Value	Unit
1	$S_{su,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
2	$S_{aa,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
3	$S_{fa,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
4	$S_{va,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
5	$S_{bu,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
6	$S_{pro,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
7	$S_{ac,in}$	0.001	kg COD m ⁻³
8	$S_{h2,in}$	1.0E-8	kg COD m ⁻³
9	$S_{ch4,in}$	1.0E-5	kg COD m ⁻³
10	$S_{IC,in}$	0.04	kmole C m ⁻³
11	$S_{IN,in}$	0.01	kmole N m ⁻³
12	$S_{I,in}$	0.02	kg COD m ⁻³
13	$X_{xc,in}$	2.0	kg COD m ⁻³
14	$X_{ch,in}$	5.0	kg COD m ⁻³
15	$X_{pr,in}$	20.0	kg COD m ⁻³
16	$X_{li,in}$	5.0	kg COD m ⁻³
17	$X_{su,in}$	0.0	kg COD m ⁻³
18	$X_{aa,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
19	$X_{fa,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
20	$X_{c4,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
21	$X_{pro,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
22	$X_{ac,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
23	$X_{h2,in}$	0.01	kg COD m ⁻³
24	$X_{I,in}$	25.0	kg COD m ⁻³
25	$S_{cat,in}$	0.04	kmole m ⁻³
26	$S_{an,in}$	0.02	kmole m ⁻³
-	q_{in}	170.0	m ³ d ⁻¹
-	T_{op}	35.0	°C

Steady-state output variable values

State No.	Variable	Value	Unit
1	S_{su}	0.0119548297170	kg COD m ⁻³
2	S_{aa}	0.0053147401716	kg COD m ⁻³
3	S_{fa}	0.0986214009308	kg COD m ⁻³
4	S_{va}	0.0116250064639	kg COD m ⁻³
5	S_{bu}	0.0132507296663	kg COD m ⁻³
6	S_{pro}	0.0157836662845	kg COD m ⁻³
7	S_{ac}	0.1976297169375	kg COD m ⁻³
8	S_{h2}	0.0000002359451	kg COD m ⁻³
9	S_{ch4}	0.0550887764460	kg COD m ⁻³
10	S_{IC}	0.1526778706263	kmole C m ⁻³
11	S_{IN}	0.1302298158037	kmole N m ⁻³
12	S_I	0.3286976637215	kg COD m ⁻³
13	X_{xc}	0.3086976637215	kg COD m ⁻³
14	X_{ch}	0.0279472404350	kg COD m ⁻³
15	X_{pr}	0.1025741061067	kg COD m ⁻³
16	X_{li}	0.0294830497073	kg COD m ⁻³
17	X_{su}	0.4201659824546	kg COD m ⁻³
18	X_{aa}	1.1791717989237	kg COD m ⁻³
19	X_{fa}	0.2430353447194	kg COD m ⁻³
20	X_{c4}	0.4319211056360	kg COD m ⁻³
21	X_{pro}	0.1373059089340	kg COD m ⁻³
22	X_{ac}	0.7605626583132	kg COD m ⁻³
23	X_{h2}	0.3170229533613	kg COD m ⁻³
24	X_I	25.6173953274430	kg COD m ⁻³
25	S_{cat}	0.0400000000000	kmole m ⁻³
26	S_{an}	0.0200000000000	kmole m ⁻³
-	Q	170.0000000000000	m ³ d ⁻¹
-	T_{op}	35.0000000000000	°C
-	pH	7.4655377698929	
-	S_{H+}	0.0000000342344	kmole H ⁺ m ⁻³
27	S_{va-}	0.0115962470726	kg COD m ⁻³
28	S_{bu-}	0.0132208262485	kg COD m ⁻³
29	S_{pro-}	0.0157427831916	kg COD m ⁻³
30	S_{ac-}	0.1972411554365	kg COD m ⁻³
31	S_{hco3-}	0.1427774793921	kmole C m ⁻³
-	S_{co2}	0.0099003912343	kmole C m ⁻³
32	S_{nh3}	0.0040909284584	kmole N m ⁻³
-	S_{nh4+}	0.1261388873452	kmole N m ⁻³
33	$S_{gas,h2}$	0.0000102410356	kg COD m ⁻³
34	$S_{gas,ch4}$	1.6256072099814	kg COD m ⁻³
35	$S_{gas,co2}$	0.0141505346784	kmole C m ⁻³
-	$p_{gas,h2}$	0.0000163991826	bar
-	$p_{gas,ch4}$	0.6507796328232	bar
-	$p_{gas,co2}$	0.3625527133281	bar
-	p_{gas}	1.0690164904089	bar
-	q_{gas}	2955.70345419378	Nm ³ d ⁻¹

Note that the gas flow, q_{gas} , is the flow rate at atmospheric pressure and **not** at the pressure of the head space.