



TÉCNICO
LISBOA

Modelação matemática do processo de digestão anaeróbia em regime descontínuo

Bruno Filipe Lopes Gouveia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Mecânica

Orientadores: Prof. Edgar Caetano Fernandes
Prof. Aires José Pinto dos Santos

Júri

Presidente: Prof. Carlos Frederico Neves Bettencourt da Silva

Orientador: Prof. Edgar Caetano Fernandes

Vogais: Prof. Teodoro José Pereira Trindade

Dr. Ana Filipa da Silva Ferreira

Novembro 2020

Dedicado à minha querida mãe.
Onde quer que estejas, espero que te sintas orgulhosa de mim.

Agradecimentos

A realização desta tese é o culminar de um longo percurso de cinco anos, durante o qual tive o prazer de conhecer pessoas que irei guardar para sempre no meu coração, e às quais gostaria de agradecer por me terem ajudado e acompanhado nesta viagem.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores que demonstraram sempre um apoio incansável e inteira disponibilidade para me ajudar. Ao professor Edgar pela confiança depositada em mim. As suas palavras de encorajamento deram-me a tranquilidade necessária para superar os desafios que foram surgindo. Ao professor Aires pelo entusiasmo e dedicação. Queria também deixar o meu profundo agradecimento à professora Elizabeth, pelo apoio e amizade. Este trabalho não seria o mesmo sem a sua alegria constante.

A todos os amigos que me acompanharam durante o percurso no IST. Em particular aos membros do grupo "20nosLabs": David Ribeiro e Mário Torres. Com uma equipa assim não havia como falhar. Gostaria também de agradecer a todos os meus colegas do laboratório de combustão e do ISA por me terem acompanhado durante o desenvolvimento desta tese, a sua ajuda foi determinante.

A quem sempre estive do meu lado (literalmente desde sempre), a minha família, por sempre terem acreditado em mim e garantido que nada me faltasse para alcançar os meus objetivos.

Seria impossível deixar de agradecer às duas pessoas que mais me ajudaram ao longo destes anos, estando sempre do meu lado, nos bons e nos maus momentos: Rafael Luz e Raquel Ferrer. Sem eles certamente que não teria conseguido. São dois amigos que guardo para a vida e por quem nutro um especial carinho.

Por fim, a quem não posso mesmo deixar de agradecer porque caso contrário não sobrevivo até à apresentação da tese, à minha namorada e melhor amiga. Obrigado por acreditares sempre em mim e por estares sempre ao meu lado nos momentos de maior incerteza. Irei dar sempre o meu melhor para que tenhas orgulho em mim.

Resumo

A capacidade da digestão anaeróbia de criar valor a partir de resíduos que outrora não seriam aproveitados, confere-lhe um papel preponderante na redução dos gases com efeito de estufa (GEE) e na transição para uma economia circular.

Para uma melhor compreensão do processo de digestão e de modo a reduzir a quantidade dos intrinsecamente morosos ensaios laboratoriais, é necessário recorrer à modelação matemática. Os modelos existentes diferem quanto ao seu grau de complexidade. Modelos mais complexos como o ADM1 permitem simular as reações bioquímicas do processo. No entanto, são bastante difíceis de calibrar pois necessitam de um elevado número de medições experimentais.

Neste sentido procedeu-se ao desenvolvimento de um modelo empírico que permitisse descrever a cinética de produção de biogás. O modelo foi validado com recurso a dados experimentais publicados e utilizado na interpretação dos resultados gerados a partir de três ensaios de digestão anaeróbia. Em ambos os casos, a informação experimental foi reproduzida com precisão. O modelo revela ainda um melhor desempenho que os atuais modelos publicados na literatura, apresentando-se como uma alternativa válida à determinação experimental do potencial máximo de biogás produzido.

Complementarmente, de modo a explorar as valências e limitações do biogás produzido durante a digestão anaeróbia, foi analisado o impacto da qualidade do mesmo no desenho de queimadores domésticos. Através da realização de ensaios de estabilidade de chama foi possível verificar uma redução da região de funcionamento para as composições de biogás com maior quantidade de CO₂.

Palavras-chave: Biogás • Digestão anaeróbia • Regime descontínuo • Modelação matemática • Queimadores • Limites de estabilidade.

Abstract

The ability of anaerobic digestion to create value from waste that would not otherwise have been used, gives it a major role in the reduction of greenhouse gas (GHG) emissions and in the transition to a circular economy.

For a better understanding of the digestion process and in order to reduce the amount of the intrinsically time-consuming laboratory tests, modelling is necessary. Current models differ in their degree of complexity. More complex models like ADM1 allow the simulation of biochemical reactions of the process. However, these models are quite difficult to calibrate as they require a high number of experimental measurements.

In that sense, an empirical model was developed to describe the kinetics of biogas production. The model was validated using published experimental data and used to interpret the results generated from three anaerobic digestion tests. In both cases, the experimental information was accurately reproduced. The model also reveals a better performance than the current published models, presenting itself as a valid alternative to the experimental determination of the maximum potential of biogas produced.

Furthermore, in order to explore the utilities and limitations of the biogas produced during anaerobic digestion, the impact of its quality on the design of domestic burners was analyzed. Through flame stability tests it was possible to verify a reduction in the operating region for biogas compositions with larger amounts of CO₂.

Keywords: Biogas • Anaerobic digestion • Batch • Mathematical modelling • Burners • Stability limits.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 Contexto geral	1
1.1.1 Bioeconomia circular	2
1.2 Modelação do processo de digestão anaeróbia	3
1.3 Objetivo	4
1.4 Estrutura da dissertação	4
2 Revisão bibliográfica	7
2.1 Digestão Anaeróbia	7
2.1.1 Velocidade de degradação	9
2.2 Regime de alimentação: contínuo e descontínuo	9
2.3 Modelos cinéticos de DA em regime descontínuo	10
3 Desenvolvimento do modelo	13
3.1 Formulação do modelo cinético de digestão anaeróbia	13
3.2 Determinação dos parâmetros	15
3.3 Calibração do modelo	16
4 Ensaio laboratoriais	19
4.1 Ensaio de co-digestão anaeróbia em regime descontínuo	19
4.1.1 Unidade laboratorial	20
4.1.2 Mistura de alimentação	20
4.1.3 Obtenção de dados experimentais	21
4.1.4 Análise de dados	21
4.2 Ensaio de estabilidade de chama	23

4.2.1	Limites de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i>	23
4.2.2	Montagem experimental	24
4.2.3	Material e equipamentos	25
4.2.4	Obtenção de dados experimentais	26
4.2.5	Análise de incertezas	27
5	Resultados	31
5.1	Simulação dos ensaios experimentais utilizando o modelo de digestão anaeróbia desenvolvido	31
5.1.1	Interpretação dos parâmetros	32
5.1.2	Análise de resíduos	34
5.2	Análise de desempenho entre o modelo desenvolvido e outros modelos de DA trifásicos	35
5.3	Aplicação do biogás em sistemas de queima	37
5.3.1	Morfologia de chama	37
5.3.2	Influência da adição de CO ₂ nos limites de estabilidade de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> do biogás	38
5.3.3	Condições de funcionamento dos queimadores	39
5.3.4	Impacto da adição CO ₂ na região de funcionamento de um queimador de Bunsen	40
6	Conclusão	43
6.1	Recomendações para trabalho futuro	44
	Bibliografia	47
	A Modelos cinéticos trifásicos de DA	53
	B Dados experimentais	56

Lista de Tabelas

3.1	Solução ótima encontrada para os parâmetros do modelo desenvolvido. Simulação entre os dados experimentais de Rao et al. [51] de produção de biogás e a função S_D	16
4.1	Caracterização da mistura de alimentação e digerido dos ensaios LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM	21
4.2	Caracterização da biomassa no interior do reator para os ensaios LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM	22
4.3	Incerteza relativa máxima e média associada à medição experimental dos caudais volumétricos dos gases. Resultados obtidos a partir de todos os testes efetuados para cada tubo.	27
4.4	Composição da mistura de gases para a qual e_{Qi} registou um valor mais elevado.	27
4.5	Incerteza relativa de propagação máxima e média associada à ϕ	28
4.6	Incerteza relativa máxima e média dos caudalímetros respeitante a todos os testes realizados para cada queimador.	29
5.1	Solução ótima encontrada para os parâmetros do modelo desenvolvido. Simulação entre os dados experimentais de produção cumulativa de biogás (LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM) e a função S_D	33
5.2	Solução ótima encontrada para os parâmetros dos modelos de Deveci e Çiftçi [48] e de Zacharof e Butler [50]. Simulação entre dados experimentais do ensaio LM ₃₀ e função S_D de ambos os modelos.	36

Lista de Figuras

1.1	Processo de DA e respectivas aplicações.	1
1.2	Circularidade do processo de DA. Adaptado de Fagerström et al. [2].	3
2.1	Esquema simplificado de um ponto de vista bioquímico das reações que ocorrem durante a degradação anaeróbia da fração orgânica do substrato. Adaptado de Shin e Song [20].	8
2.2	Digestão anaeróbia de uma perspectiva de engenharia do processo. Sistemas monofásicos (esquerda), bifásicos (centro) e trifásicos (direita).	11
3.1	Representação esquemática do modelo cinético de digestão anaeróbia desenvolvido. . .	13
3.2	Representação gráfica do comportamento do modelo após simulação com resultados experimentais de produção de biogás, obtidos a partir de Rao et al. [51].	17
3.3	Comparação entre dados experimentais e simulados relativos à degradação do substrato (esquerda) e à acumulação de AGV (direita).	17
4.1	Esquema da unidade laboratorial de digestão anaeróbia	20
4.2	Dados experimentais de produção de biogás dos ensaios LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM.	22
4.3	Limites de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i>	23
4.4	Esquema da montagem experimental onde se realizaram os ensaios de estabilidade de chama.	24
4.5	Ilustração do queimador de Bunsen.	25
4.6	Gráfico de $Re = f(\phi)$ para a composição de biogás BG 90. Ensaio realizado num queimador de Bunsen com $d = 10$ mm.	26
5.1	Dados experimentais de produção de biogás (símbolos) e respetiva simulação com o modelo desenvolvido (linhas), para os ensaios LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM.	32
5.2	Representação gráfica da cinética de produção de biogás para os ensaios LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM. Os valores estimados pela função S_D foram normalizados com o respetivo valor obtido para S_{max}	33
5.3	Erro relativo cometido na aproximação aos dados experimentais (LM ₃₀ , LM ₁₀ e LM) ao longo do período de retenção.	34
5.4	Comparação esquemática entre o modelo desenvolvido e os modelos de Deveci e Çiftçi [48] e de Zacharof e Butler [50].	35

5.5	Comparação entre os perfis de produção cumulativa de biogás para o ensaio LM ₃₀	36
5.6	Ensaio de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> da composição de biogás BG 90, para $\phi = 0,9$. Teste realizado num queimador de Bunsen com $d = 10$ mm.	37
5.7	Limites de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> para diferentes composições de biogás.	38
5.8	Região de trabalho de um queimador de Bunsen. Adaptado de Glassman et al. [66]. . . .	39
5.9	Região de funcionamento dos queimadores de Bunsen para diferentes composições de biogás ($\phi = 0,9$).	40
A.1	Representação esquemática do modelo de Deveci e Çiftçi [48].	53
A.2	Representação esquemática do modelo de Zacharof e Butler [50]	54
B.1	Curvas de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> para tubo de Bunsen com $d = 7$ mm.	56
B.2	Curvas de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> para tubo de Bunsen com $d = 10$ mm.	57
B.3	Curvas de <i>flashback</i> e <i>blowoff</i> para tubo de Bunsen com $d = 14$ mm.	58

Lista de Símbolos

Acrônimos e abreviaturas

ADM1	<i>Anaerobic digestion model n^o1</i>
AGV	Ácidos gordos voláteis
CQO	Carência química de oxigênio
DA	Digestão anaeróbia
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
GEE	Gases com efeito de estufa
LCM	Licor de casca de manga
LCM	Licor de manga
LM	Lamas mistas
LM ₁₀	Mistura de alimentação (90% LM + 10% LCM)
LM ₃₀	Mistura de alimentação (70% LM + 30% LCM)
SDVT	Sólidos dissolvidos voláteis totais
SLPM	<i>Standard litres per minute</i>
SSVT	Sólidos suspensos voláteis totais
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
ULDA	Unidade laboratorial de digestão anaeróbia

Simbolos gregos

α	Fração rapidamente biodegradável
δ	Metade do ângulo do cone de bunsen
η	Parâmetros desconhecidos

ν	Viscosidade cinemática
ϕ	Razão de equivalência
ψ	Função objetivo

Elementos químicos

$C_3H_6O_2$ Ácido propiónico

$C_4H_8O_2$ Ácido butírico

CH_3COOH Ácido acético

CH_4 Metano

CO Monóxido de carbono

CO_2 Dióxido de carbono

H_2 Hidrogénio

H_2S Sulfureto de hidrogénio

N_2 Azoto

NH_3 Amoníaco

O_2 Oxigénio

Simbolos romanos

\bar{u}_V	Velocidade média do escoamento
\dot{S}_i	Caudal da fração orgânica da espécie S
\dot{w}_r	Taxa de formação/decaimento da matéria orgânica
e_i	Erro relativo
k_i	Constante cinética
N	Número de medições experimentais
Q_i	Caudal volumétrico de gás
Re	Número de Reynolds
S_i	Concentração da fração orgânica da espécie S
S_L	Velocidade laminar de chama
T	Temperatura
T_u	Temperatura dos reagentes

u_v Velocidade dos reagentes

X_i Fração molar

y_i Fração mássica

y_{exp} Valor experimental

d Diâmetro interno

P Pressão

Subscritos

0 Inicial

A,B,C,D Produtos intermédios da digestão anaeróbia

H Hidrólise

L Lentamente biodegradável

max Valor máximo

R Rapidamente biodegradável

r Taxa de reação

t Tempo

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contexto geral

A redução da emissão de gases com efeito de estufa (GEE) e combate às alterações climáticas constituem um dos maiores desafios da atualidade. Neste contexto, a digestão anaeróbia (DA) apresenta-se como uma tecnologia de enorme preponderância, contribuindo para que sejam cumpridas as metas definidas no acordo de Paris relativamente à contenção do aumento da temperatura média mundial abaixo dos 2 °C [1]. Na figura 1.1 é apresentado um diagrama esquemático do processo de DA, desde o aproveitamento de resíduos à aplicação final dos produtos da digestão.

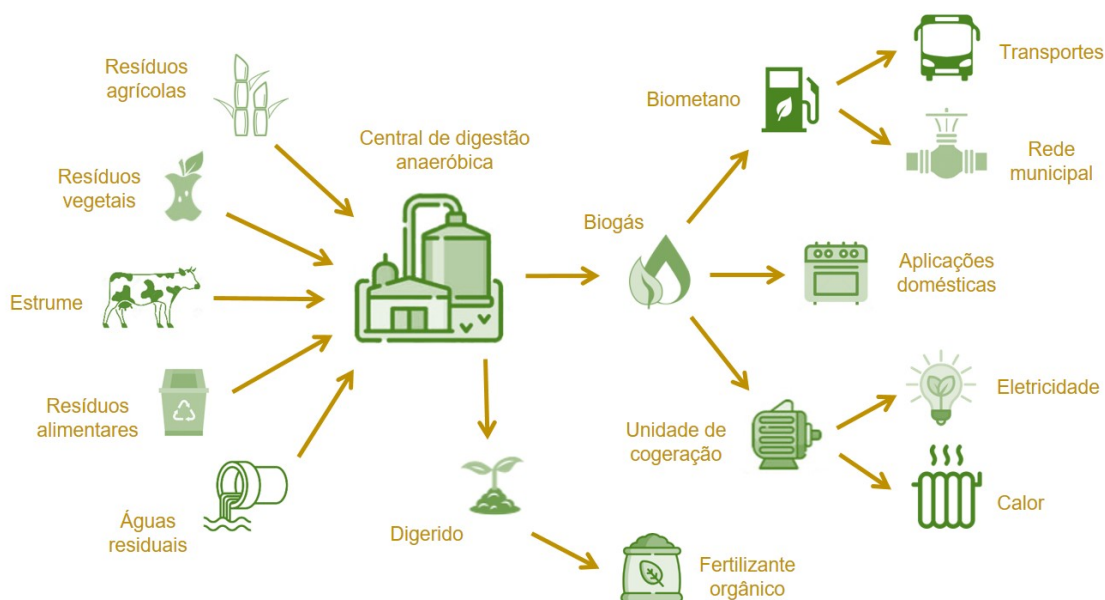


Figura 1.1: Processo de DA e respectivas aplicações.

A digestão anaeróbia consiste num processo de fermentação microbológica, que ocorre na ausência de oxigénio e onde a matéria orgânica é convertida em biogás e digerido. De acordo com Fagerström et al. [2], o biogás produzido consiste numa mistura de 50-70% de metano (CH_4) e de 30-50% de dióxido de carbono (CO_2). Adicionalmente, quantidades residuais de gases como: vapor de água (H_2O),

azoto (N_2), hidrogénio (H_2), oxigénio (O_2), monóxido de carbono (CO), sulfureto de hidrogénio (H_2S) e amoníaco (NH_3), podem ser encontrados na composição final do biogás, dependendo do substrato utilizado e do processo de DA [3]. Entre alguns dos substratos biodegradáveis utilizados como fonte de matéria orgânica incluem-se: águas residuais, resíduos alimentares, resíduos vegetais, estrume de animais ou resíduos provenientes de plantações agrícolas [4–6].

O biogás produzido no processo de DA pode ter como destino diferentes aplicações, entre as quais: a produção de calor e eletricidade em unidades de cogeração ou a combustão direta em fogões domésticos, oferecendo assim uma alternativa sustentável que satisfaça as necessidades energéticas das comunidades, especialmente em áreas rurais onde o acesso à rede energética nacional nem sempre é possível [7]. O biogás pode ainda ser transformado em biometano num processo de refinamento onde o CO_2 , H_2S e outras impurezas são removidos da mistura, obtendo assim um gás constituído essencialmente por CH_4 , com uma composição tipicamente superior a 95% (v/v) e muito baixo teor em substâncias perigosas [8]. O biometano pode ser utilizado como combustível nos transportes ou injetado na rede como substituto do gás natural [9].

O co-produto resultante da DA trata-se do digerido. Constituído por componentes orgânicos estáveis e lentamente biodegradáveis, é utilizado como fertilizante orgânico, trazendo benefícios para a sustentabilidade dos solos e reduzindo a emissão de GEE associados à produção industrial de fertilizantes sintéticos [10].

1.1.1 Bioeconomia circular

A DA consiste num processo de valorização de resíduos, tornando os princípios da economia circular numa realidade. Ao transformar a matéria orgânica em energia e em fertilizantes naturais, os resíduos que outrora seriam depositados em aterros, libertando GEE, são continuamente aproveitados [11]. A indústria de produção de biogás para além de contribuir para a redução dos GEE e uma melhor gestão dos resíduos, promove ainda: uma maior qualidade do ar e da água, uma maior sustentabilidade dos solos, melhores condições sanitárias e segurança alimentar.

As centrais de produção de biogás têm como variáveis de entrada os resíduos orgânicos provenientes da atividade local. Estes resíduos são transformados através da DA em biogás, que por sua vez pode ser purificado em biometano e injetado na rede energética ou utilizado como combustível nos transportes. O coproduto da DA, rico em nutrientes, é utilizado para fertilizar os campos, contribuindo assim para que o ciclo se volte a repetir, como se pode observar no exemplo da Figura 1.2. No sudoeste da Noruega está a ser desenvolvido um projeto pioneiro com o propósito de utilizar o CO_2 produzido pela central, em estufas industrialmente adaptadas para a produção de alimentos, juntamente com o biofertilizante também aí produzido [2].

Devido às vantagens associadas à circularidade da indústria, juntamente com incentivos financeiros por parte de alguns países, o investimento na construção de centrais de produção de biogás tem aumentado ao longo dos últimos anos. Na Europa, em países como a Alemanha, Reino Unido e Áustria a maioria do biogás produzido é utilizado na produção de eletricidade devido às baixas tarifas, enquanto



Figura 1.2: Circularidade do processo de DA. Adaptado de Fagerström et al. [2].

que, na Suécia é utilizado sobretudo como combustível nos transportes devido ao sistema de isenção de impostos [12]. No mapa de biometano emitido pela associação europeia de biogás em junho deste ano é possível constatar um aumento de 51% (entre 2018 e 2020) do número de centrais na Europa, sendo a Alemanha a maior produtora. Em países com menos recursos financeiros existe também um grande potencial para o crescimento da indústria de produção de biogás devido à disponibilidade dos recursos e ao facto de poder ser desenvolvida localmente [13].

1.2 Modelação do processo de digestão anaeróbia

Com o crescente interesse e investimento em torno da indústria de produção de biogás é essencial recorrer à modelação para uma melhor compreensão do processo de digestão anaeróbia. A determinação das constantes cinéticas do sistema, envolvendo diferentes substratos, é fundamental no projeto de reatores e na otimização/controlo do seu desempenho [14]. Para além disto, os ensaios laboratoriais de DA exigem longos períodos de teste. Portanto, a construção de modelos matemáticos devidamente calibrados pode providenciar uma alternativa neste sentido, reduzindo o número e duração dos ensaios a serem efetuados, e permitindo uma melhor perceção do comportamento do sistema [15].

Os modelos analíticos de DA existentes dividem-se em: mecanísticos ou empíricos. O principal exemplo de um modelo mecanístico é o ADM1, desenvolvido pela *International Water Association* [16] no âmbito da DA de resíduos sólidos presentes em águas residuais. O ADM1 é um modelo generalizado que engloba os fenómenos biológicos, químicos, bioquímicos e físico-químicos que ocorrem durante a DA dos compostos orgânicos. Este modelo é constituído por 19 processos bioquímicos, 105 parâmetros cinéticos e estequiométricos, e 6 processos cinéticos adicionais relacionados com o equilíbrio ácido-base do meio. Em Silva [17], pode ser encontrada uma descrição detalhada da formulação do modelo.

Os modelos mecanísticos permitem simular o crescimento das bactérias e as reações bioquímicas do processo. No entanto, estes modelos são complexos e bastante difíceis de calibrar como se pode perceber pelo exemplo anterior, pois requerem um elevado número de parâmetros de entrada e medições experimentais.

Tendo isto em conta, modelos empíricos (menos sofisticados) têm sido objeto de estudo por parte de diversos investigadores. Tipicamente, a determinação dos parâmetros destes modelos necessita apenas de informação experimental referente aos perfis de produção de biogás. Desta forma, com menos medições experimentais comparativamente com os modelos mecanísticos, é possível definir o potencial máximo de produção de biogás e a cinética da degradação de um certo tipo de substrato [18–20]. No entanto, são raras as vezes que os valores obtidos para as constantes cinéticas são analisados de uma perspectiva física do processo, carecendo assim de validação [21]. Esta classe de modelos será analisada com mais detalhe no próximo capítulo.

1.3 Objetivo

Como foi referido anteriormente, a aplicação de modelos mais sofisticados como o ADM1 requer inúmeras medições analíticas, aumentando os custos do projeto e respetivo período de execução. Tendo isto em conta, o principal objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo cinético empírico que permita descrever a degradação do substrato ao longo das diferentes fases do processo. A construção deste modelo deverá permitir uma redução da duração dos ensaios laboratoriais necessários e um maior controlo dos mesmos, actuando como um instrumento auxiliar de verificação e deteção de anomalias.

No contexto da circularidade da economia associada a esta fonte de energia, pretende-se também explorar as potencialidades e limitações do biogás produzido durante o processo de DA, através de um estudo de impacto da qualidade do biogás na região de funcionamento dos queimadores do tipo domésticos.

1.4 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos. No capítulo 1 é apresentado o potencial da indústria de produção de biogás no combate às alterações climáticas, bem como a sua interligação com a economia circular. Neste capítulo é ainda realçada a importância da modelação do processo de DA para uma melhor compreensão e otimização do desempenho do sistema.

No capítulo 2 são analisadas as diferentes fases que envolvem o processo de digestão anaeróbia, tendo em vista o desenvolvimento de um modelo matemático. É também efetuada uma revisão dos modelos cinéticos empíricos desenvolvidos até à data.

No capítulo 3 é detalhado o processo completo que levou ao desenvolvimento do modelo e como foram determinados os parâmetros do mesmo. A validação do modelo é feita neste capítulo recorrendo a dados experimentais publicados.

No capítulo 4 são descritos os dois ensaios laboratoriais realizados: o ensaio de co-digestão anaeróbia em regime descontínuo de alimentação, e o ensaio de estabilidade de chama do biogás.

No capítulo 5 os resultados obtidos a partir do ensaio de digestão anaeróbia são analisados com recurso ao modelo cinético desenvolvido. O seu desempenho é comparado a outros modelos de DA. De seguida, é feita uma interpretação dos resultados obtidos a partir dos ensaios de estabilidade de chama com o objetivo de perceber a influência que diferentes composições de biogás têm no desenho de queimadores.

Por fim, no capítulo 6 são sumarizadas as principais conclusões obtidas a partir da realização deste trabalho e apresentadas algumas propostas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Tendo como objectivo o desenvolvimento de um modelo analítico que descreva a cinética da degradação dos substratos durante a digestão anaeróbia, neste capítulo são estudadas as características das diferentes fases que constituem o processo e efetuada uma revisão dos modelos cinéticos empíricos desenvolvidos até à data.

2.1 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser considerada um ecossistema heterogéneo onde vários grupos de micro-organismos participam interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em biogás [22]. A composição detalhada do biogás encontra-se descrita na secção 1.1. De um ponto de vista bioquímico, a DA pode ser descrita em 4 fases [20, 22–24]: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese, de acordo com a figura 2.1. Todas estas fases são afetadas pelas condições do meio como a temperatura, o valor de pH ou a presença de substâncias inibidoras.

Hidrólise

Uma vez que os micro-organismos não são capazes de assimilar matéria orgânica particulada, a primeira fase do processo de DA corresponde à hidrólise. Nesta fase, material orgânico polimérico (proteínas, carboidratos, lípidos) é hidrolizado em compostos monoméricos mais simples (aminoácidos, açúcares, ácidos gordos de cadeia longa), pela ação de enzimas extracelulares libertadas por micro-organismos hidrolíticos [20].

Em reatores alimentados com matéria orgânica particulada, a hidrólise é frequentemente considerada a fase limitante do processo [19]. Para otimizar o desempenho do reator durante esta etapa, diversos autores recomendam um pré-tratamento mecânico que promova a solubilização da matéria orgânica, aumentando assim a sua disponibilidade para ser biodegradada pelas bactérias [25, 26].

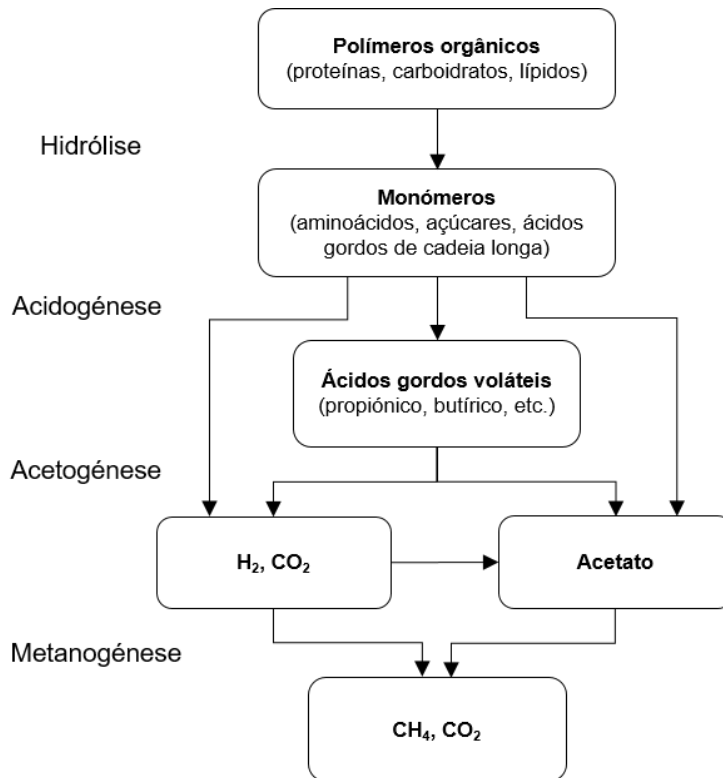


Figura 2.1: Esquema simplificado de um ponto de vista bioquímico das reações que ocorrem durante a degradação anaeróbica da fração orgânica do substrato. Adaptado de Shin e Song [20].

Acidogénese

Nesta fase, os produtos da hidrólise são continuamente metabolizados por micro-organismos acidogénicos. Desta degradação resultam essencialmente os ácidos gordos voláteis (acético, propiónico, butírico, etc) e a produção de gases como CO_2 e H_2 . Estes gases são produzidos em grandes quantidades nesta etapa, sendo rapidamente consumidos por bactérias metanogénicas e bactérias homoacetogénicas consumidoras de H_2 [27, 28]. A concentração de ácidos gordos voláteis (AGV) deve ser monitorizada pois estes compostos podem inibir o desenvolvimento das bactérias metanogénicas, devido às alterações provocadas no pH do meio [29]. Esta situação acontece sobretudo quando os substratos são facilmente degradáveis [30].

Acetogénese

As bactérias acetogénicas consistem num grupo metabólico intermédio que produz substrato para os micro-organismos metanogénicos da fase seguinte. Nesta fase, é produzido: acetato, H_2 e CO_2 , por ação de bactérias homoacetogénicas consumidoras de H_2 e bactérias produtoras de H_2 [31].

Metanogénese

A metanogénese corresponde à última etapa do processo de DA, onde o acetato, H_2 e CO_2 são transformados em CH_4 e CO_2 por ação de micro-organismos metanogénicos. Estas bactérias podem classificar-se em dois grupos consoante o substrato utilizado na formação de CH_4 : acetoclásticas (a par-

tir do acetato) ou hidrogénofilicas (a partir de H₂ e CO₂). As bactérias acetoclásticas são responsáveis por 60-70% da produção de metano. Ambos os grupos de micro-organismos metanogénicos são bastante importantes para o sucesso do processo pois são responsáveis pelo consumo do H₂ produzido nas fases anteriores, mantendo a pressão parcial do H₂ baixa [22].

As bactérias metanogénicas são bastante sensíveis a variações de temperatura e pH. O pH ótimo da metanogénese ocorre perto da neutralidade. Segundo Lemmer et al. [32], para uma maior eficiência do processo, o pH deverá situar-se entre 6,8 e 7,2. Quanto à temperatura, o funcionamento a temperaturas mesófilas (30-38°C) é o mais usual pois permite conciliar velocidades de reação relativamente elevadas com gastos energéticos inferiores aos verificados a temperaturas termófilas (50-60°C) [33].

2.1.1 Velocidade de degradação

A composição química dos substratos é tipicamente heterogénea. Tendo isto em conta, a primeira fase do processo de DA pode ser dividida em dois grandes grupos, de acordo com a velocidade de conversão da matéria orgânica: rapidamente biodegradáveis e lentamente biodegradáveis. Os compostos lentamente biodegradáveis são constituídos por polímeros orgânicos complexos (proteínas, lípidos e carboidratos), precisando de ser primeiro hidrolisados para poderem ser consumidos pelas bactérias, como foi referido na secção anterior. Os compostos rapidamente biodegradáveis, por se tratarem de compostos monoméricos mais simples (aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa), não necessitam de passar pela etapa da hidrólise [34].

2.2 Regime de alimentação: contínuo e descontínuo

Os processos de DA podem ser divididos em: contínuos ou descontínuos, consoante o modo de alimentação do reator. O balanço de massa do sistema pode ser expresso pela equação 2.1, onde a taxa de acumulação de matéria orgânica associada ao substrato S é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{\text{entrada}} - \dot{S}_{\text{saída}} + \dot{w}_r \quad (2.1)$$

Em que \dot{S}_{entrada} e $\dot{S}_{\text{saída}}$ representam os caudais de entrada e saída do sistema [g/(L · d)], e \dot{w}_r a taxa de formação/decaimento de matéria orgânica.

Reatores alimentados em regime contínuo são caracterizados por um fluxo constante de substrato e uma produção de gás constante, visto que a taxa de reação dos micro-organismos é estacionária. Obtém-se desta forma a seguinte simplificação da equação 2.1:

$$0 = \dot{S}_{\text{entrada}} - \dot{S}_{\text{saída}} \quad (2.2)$$

Em sistemas de alimentação descontínua, os reatores são alimentados uma única vez. Uma vez que, a taxa de produção e degradação de micro-organismos é transiente, a degradação do substrato e a produção de biogás variam ao longo do tempo [35]. Para este regime de alimentação a equação 2.1

é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{w}_r \quad (2.3)$$

Os ensaios em regime de alimentação descontínuo fornecem informação acerca do potencial de biogás dos substratos a serem utilizados nas centrais de digestão anaeróbia, isto é, o volume máximo de biogás que pode ser extraído a partir de determinada quantidade de substrato. Segundo Weinrich et al. [21], o potencial de biogás é a base para análise do desempenho das centrais.

2.3 Modelos cinéticos de DA em regime descontínuo

Tendo em conta a sua importância no projeto de reatores, modelos empíricos que descrevam a cinética da degradação dos substratos em regime descontínuo têm sido objeto de revisão por parte de alguns investigadores [23, 35–38]. Entre os diversos modelos disponíveis na literatura, destacam-se: o modelo de Monod [16, 39, 40] e o modelo cinético de 1ª ordem [18, 41–44].

O modelo de Monod tem em conta os efeitos de saturação da taxa de crescimento de bactérias devido à presença limitada de nutrientes no substrato. Este modelo é apropriado para populações de bactérias homogêneas [35] e encontra-se na base de modelos mecanísticos como o MantisAD [40]. No entanto, o modelo de Monod não é adequado para substratos mais complexos com populações de bactérias heterogêneas, como os resíduos municipais [45]. Em reatores alimentados com substratos particulados, ou seja, quando a hidrólise é a etapa limitante do processo (ver secção 2.1), a cinética da degradação da fração orgânica do substrato segue um modelo de 1ª ordem [19], de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{dS}{dt} = -k \cdot S_t \quad (2.4)$$

Onde k é a taxa de degradação de matéria orgânica [d^{-1}], e S_t a concentração da fração orgânica do substrato no instante t [g/L]. Desta forma, numa perspectiva de engenharia do processo, o sistema complexo de interações bioquímicas e biológicas que constitui a DA pode ser simplificado num mecanismo de uma ou mais fases, descritas por reações cinéticas de 1ª ordem, de acordo com a figura 2.2.

Os modelos monofásicos são os mais comuns e descrevem a degradação da fração orgânica do substrato numa única reação de 1ª ordem. Desta forma, a produção cumulativa de biogás é expressa por:

$$S_t = S (1 - e^{-kt}) \quad (2.5)$$

Onde S é a concentração inicial de matéria orgânica do substrato. Estes modelos têm sido aplicados por diversos autores como: Koch et al. [4], Mata-Alvarez et al. [46], Angelidaki et al. [18] ou Rao e Singh [47], e permitem obter uma estimativa razoável da progressão temporal de biogás produzido.

Geralmente, modelos multifásicos permitem descrever a conversão temporal do substrato em biogás

com mais detalhe, fornecendo informação adicional sobre o comportamento dos produtos intermédios formados durante a DA. Shin e Song [20] descrevem o processo de DA em duas etapas consecutivas: acidificação e metanização. Durante a acidificação da fração biodegradável do substrato são produzidos os AGV, que por sua vez são convertidos em biogás na etapa final de metanização, de acordo com a equação 2.6:

$$S_t = S \left[1 + \frac{k_H e^{-k_{AGV}t} - k_{AGV} e^{-k_H t}}{k_{AGV} - k_H} \right] \quad (2.6)$$

Em que k_H é a constante cinética de conversão da matéria orgânica em AGV, e k_{AGV} a constante cinética de conversão de AGV em biogás.

No âmbito do tratamento de resíduos provenientes da indústria de panificação, Deveci e Çiftçi [48] desenvolveram um modelo onde a DA é considerada um sistema de 3 fases: hidrólise, acidogénese e metanogénese. Este sistema trifásico foi também aplicado por autores como: Safari et al. [49], no tratamento de lixiviados provenientes de resíduos municipais; Adl et al. [14], na produção de biogás a partir de resíduos vegetais e estrume de porco; e Zacharof e Butler [50], na produção de biogás a partir de lixiviados depositados em aterros. Este último apresenta uma modificação em relação ao modelo de Deveci, combinando a cinética de 1ª ordem das reações com a seguinte função de crescimento e decaimento das bactérias: $R(t) = Ate^{-k \cdot t}$, onde A é um termo de amplitude [g/(L·d²)] e k a taxa de crescimento/decaimento dos micro-organismos [d⁻¹]. Esta classe de modelos ser analisada mais à frente.

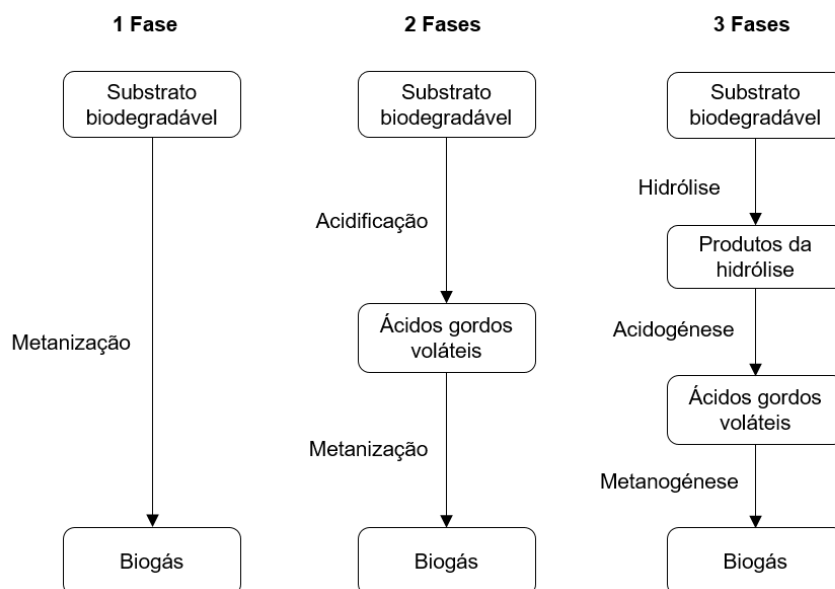


Figura 2.2: Digestão anaeróbia de uma perspectiva de engenharia do processo. Sistemas monofásicos (esquerda), bifásicos (centro) e trifásicos (direita).

Apesar de fornecerem uma estimativa razoável da progressão temporal da produção de biogás, tanto os modelos monofásicos como os modelos multifásicos anteriormente referidos, estimam geralmente um valor de potencial máximo de biogás inferior ao último valor medido nos ensaios experimentais, e por isso pouco realista.

Assumindo que a matéria orgânica apresenta tipicamente diferentes velocidades de conversão (ver secção 2.1.1), Rao et al. [51] e Luna-del Risco et al. [52] desenvolveram modelos cinéticos monofásicos de 1ª ordem, onde o substrato é dividido em dois grupos de componentes: rapidamente biodegradáveis e lentamente biodegradáveis. A introdução deste conceito leva a que a produção cumulativa de biogás seja expressa por:

$$S_t = S [1 - \alpha e^{-k_R t} - (1 - \alpha) e^{-k_L t}] \quad (2.7)$$

Em que α corresponde à fração do substrato rapidamente biodegradável, e k_R e k_L às constantes cinéticas da componente rapidamente e lentamente degradável do processo, respetivamente. Brulé et al. [19] conjugaram esta abordagem com o modelo bifásico proposto por Shin e Song [20]:

$$S_t = S \left[\alpha \left(1 + \frac{k_R e^{-k_{AGV} t} - k_{AGV} e^{-k_R t}}{k_{AGV} - k_R} \right) + (1 - \alpha) \left(1 + \frac{k_L e^{-k_{AGV} t} - k_{AGV} e^{-k_L t}}{k_{AGV} - k_L} \right) \right] \quad (2.8)$$

A introdução da noção que a fração orgânica do substrato tem diferentes velocidades de degradação aparenta introduzir melhorias na caracterização do comportamento cinético de degradação da matéria orgânica.

Capítulo 3

Desenvolvimento do modelo

3.1 Formulação do modelo cinético de digestão anaeróbia

Após uma compreensão dos fenômenos que caracterizam as diferentes fases do processo de digestão anaeróbia e feita uma revisão dos modelos empíricos propostos por diferentes investigadores para caracterizar o processo, procedeu-se ao desenvolvimento de um modelo cinético mais completo, com o objetivo de descrever a degradação temporal do substrato ao longo das diferentes fases de uma forma mais precisa e que permita obter estimativas mais realistas para o potencial máximo de produção de biogás. O modelo proposto encontra-se representado esquematicamente na figura 3.1, onde foram adoptadas as seguintes premissas:

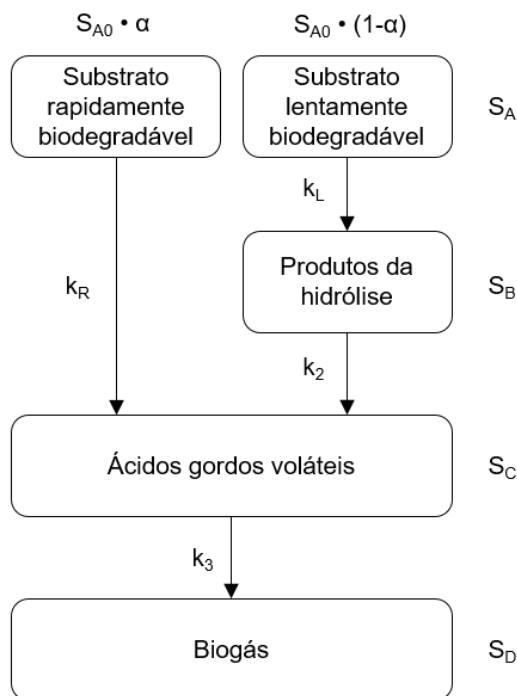


Figura 3.1: Representação esquemática do modelo cinético de digestão anaeróbia desenvolvido.

1. A matéria orgânica tem diferentes velocidades de conversão e por isso, o substrato pode ser di-

vidido em dois grandes grupos de componentes: rapidamente biodegradáveis (C_R) e lentamente biodegradáveis (C_L). Tendo em conta a abordagem de Rao et al. [51] e Brulé et al. [19], esta separação do substrato em dois grupos pode ser expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$S_A = C_R + C_L = \alpha \cdot S_{A0} + (1 - \alpha) \cdot S_{A0} \quad (3.1)$$

Onde S_A e S_{A0} correspondem à concentração total e inicial de substrato biodegradável, e α à fração de substrato rapidamente biodegradável;

2. O processo associado à degradação da fração lentamente biodegradável é simplificado num sistema de 3 fases: hidrólise, acidogénese e metanogénese, de acordo com Deveci e Çiftçi [48]. Enquanto que, o processo associado à fração rapidamente biodegradável é simplificado num sistema de apenas 2 fases, uma vez que esta fração está associada aos compostos monoméricos mais simples. S_A , S_B , S_C e S_D correspondem assim às concentrações de substrato biodegradável, produtos da hidrólise, ácidos gordos voláteis e biogás, respectivamente;
3. Tendo em conta que tanto H_2 como CO_2 são consumidos rapidamente pelas bactérias metanogénicas, o seu papel como produtos intermédios foi considerado desprezável;
4. As reações são consideradas irreversíveis e seguem uma cinética de primeira ordem, o que implica que os efeitos de saturação são desprezados. k_R , k_L , k_2 e k_3 são constantes cinéticas de 1ª ordem e correspondem à degradação do substrato rapidamente degradável, à degradação do substrato lentamente degradável, à degradação dos produtos da hidrólise associados à fração lentamente degradável em AGV, e à degradação dos AGV totais em biogás, respectivamente.
5. Devido à complexidade e variabilidade das concentrações dos substratos, os balanços de massa são baseados na unidade de carência química de oxigénio (CQO) [20, 48].

Tendo em conta as assumções adoptadas, a cinética de degradação ao longo das diferentes fases do processo é expressa pelo seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{dS_A}{dt} = -(\alpha k_R S_A + (1 - \alpha) k_L S_A) \quad (3.2a)$$

$$\frac{dS_B}{dt} = (1 - \alpha)(k_L S_A - k_2 S_B) \quad (3.2b)$$

$$\frac{dS_C}{dt} = \alpha(k_R S_A - k_3 S_C) + (1 - \alpha)(k_2 S_B - k_3 S_C) \quad (3.2c)$$

Com a finalidade de obter o comportamento das concentrações S_A , S_B , S_C e S_D em função do tempo, procedeu-se à integração das equações diferenciais anteriormente apresentadas. A degradação da fração orgânica do substrato ao longo do tempo é assim expressa pela equação 3.3:

$$S_A = S_{A0} (\alpha e^{-k_R t} + (1 - \alpha) e^{-k_L t}) \quad (3.3)$$

A função intermédia associada à taxa de acumulação de produtos da hidrólise provenientes da fração rapidamente degradável do substrato é descrita pela equação 3.4:

$$S_B = S_{A0} \left[(1 - \alpha) k_L \frac{e^{-k_L t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_L} \right] \quad (3.4)$$

De seguida, assumindo que a concentração inicial de ácidos gordos voláteis é nula, $S_C(t=0) = 0$, o perfil de acumulação de AGV em função do tempo é descrito por:

$$S_C = S_{A0} \left[\alpha k_R \frac{e^{-k_R t} - e^{-k_3 t}}{k_3 - k_R} + (1 - \alpha) k_L k_2 \frac{(k_3 - k_2) e^{-k_L t} - (k_3 - k_L) e^{-k_2 t} + (k_2 - k_L) e^{-k_3 t}}{(k_2 - k_L)(k_3 - k_L)(k_3 - k_2)} \right] \quad (3.5)$$

A resolução da função S_C é de grande interesse pois permite descrever o comportamento dos AGV ao longo da digestão anaeróbia. Como foi referido na secção 2.1, estes compostos podem inibir a produção de biogás, pelo que devem ser mantidos em níveis baixos de modo a garantir um melhor desempenho do processo.

Por fim, a concentração de biogás resulta do balanço de massa dos componentes envolvidos na digestão anaeróbia:

$$S_D = S_{A0} - S_A + S_B + S_C \quad (3.6)$$

Admitindo que todo o substrato é convertido em biogás, o potencial máximo de produção de biogás é igual à concentração inicial de substrato, para um tempo de retenção infinito: $S_{A0} = S_{max}$. Desta forma, a função da produção cumulativa de biogás é expressa por:

$$S_D = S_{max} \left[\alpha \left(1 - e^{-k_R t} - k_R \frac{e^{-k_R t} - e^{-k_3 t}}{k_3 - k_R} \right) + (1 - \alpha) \left(1 - e^{-k_L t} - k_L \frac{e^{-k_L t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_L} - k_L k_2 \frac{(k_3 - k_2) e^{-k_L t} - (k_3 - k_L) e^{-k_2 t} + (k_2 - k_L) e^{-k_3 t}}{(k_2 - k_L)(k_3 - k_L)(k_3 - k_2)} \right) \right] \quad (3.7)$$

A função final S_D , que descreve a produção cumulativa de biogás ao longo do tempo e o seu potencial máximo, é assim composta por 6 parâmetros.

3.2 Determinação dos parâmetros

De modo a garantir simulações realistas comparativamente com os respetivos resultados experimentais, os 6 parâmetros da função cumulativa de produção de biogás, S_D , devem ser ajustados consoante o substrato utilizado no ensaio em regime descontínuo de digestão anaeróbia. Os parâmetros desconhecidos podem ser determinados com recurso a um procedimento numérico de optimização [53]. No entanto, é importante salientar que a escolha do algoritmo e da função objetivo tem influência no valor dos parâmetros estimados e na precisão do modelo.

Para a determinação dos parâmetros desconhecidos utilizou-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt [54, 55], executado no software Matlab® versão 9.5.0 (R2018b) através da função de optimização não-

linear [lsqcurvefit]. Este algoritmo foi escolhido tendo em conta a sua adequabilidade aquando da resolução de problemas de optimização não-linear. Neste caso, um problema de mínimos quadrados, onde o conjunto de parâmetros desconhecidos (η) são determinados iterativamente através da minimização da função objetivo ψ , que mede o quadrado da diferença entre os valores experimentais (y_{exp}) e os valores previstos pelo modelo (S_D):

$$\psi(\eta) = \min \sum_{t=0}^N [y_{exp}(t) - S_D(t, \eta)]^2 \quad (3.8)$$

Em que N é o conjunto de medições experimentais efectuadas. O processo de optimização termina quando a variação dos resíduos é inferior à tolerância especificada de 1×10^{-6} .

3.3 Calibração do modelo

A calibração do modelo foi efectuada recorrendo a dados experimentais publicados por Rao et al. [51], sendo o único artigo onde se encontrou informação conjunta referente à produção cumulativa de biogás, à degradação de substrato e à acumulação de ácidos gordos voláteis, através da medição do ácido acético (CH_3COOH). Os valores obtidos para as constantes do modelo, resultantes da simulação entre os dados experimentais da produção de biogás e a função S_D , encontram-se apresentados na tabela 3.1. Como seria de esperar, dada a heterogeneidade do substrato em questão (resíduos municipais), a constante cinética k_L indica o menor valor e portanto a hidrólise é a etapa determinante do processo. Já a concentração inicial de substrato estimada (S_{A0}) apresenta um desvio de $\sim 1\%$, relativamente ao respectivo valor experimental.

Tabela 3.1: Solução ótima encontrada para os parâmetros do modelo desenvolvido. Simulação entre os dados experimentais de Rao et al. [51] de produção de biogás e a função S_D .

Parâmetros	S_{A0}	k_L	k_R	k_2	k_3	α
Valor final	38,4103	0,0098	0,0557	0,2373	0,1397	0,4352

Como é possível observar no gráfico da figura 3.2, a função S_D reproduz de forma bastante aproximada a cinética de produção de biogás ($R^2 = 0,9880$), confirmando-se apropriada a escolha de reações de 1ª ordem para descrever as diferentes fases do processo de digestão. A tracejado, encontram-se também representados os perfis de degradação do substrato e de acumulação de ácidos gordos voláteis, obtidos a partir dos mesmos parâmetros estimados. Estes perfis exibem um padrão típico para ensaios em regime descontínuo [20, 56].

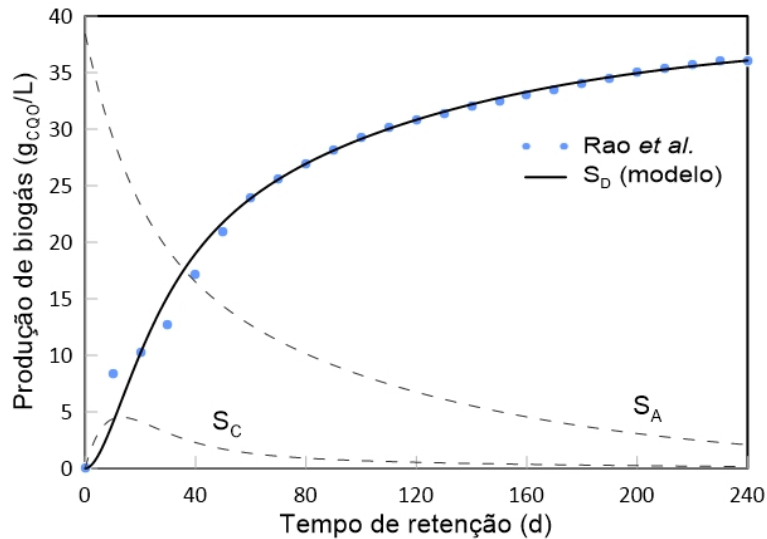


Figura 3.2: Representação gráfica do comportamento do modelo após simulação com resultados experimentais de produção de biogás, obtidos a partir de Rao et al. [51].

No entanto, para os mesmos parâmetros estimados não existe garantia que o perfil de degradação do substrato e o perfil de acumulação de ácidos gordos voláteis, sejam descritos com a mesma precisão. Tendo isto em conta, procedeu-se à comparação dos perfis obtidos a partir do modelo com os respectivos dados experimentais. Os resultados encontram-se representados graficamente na figura 3.3. Para o efeito, os dados associados à concentração de ácido acético foram convertidos utilizando o coeficiente de conversão teórico: $Y_{conv} = 1,07g_{O_2}/g_{CH_3COOH}$, obtido a partir da reação de oxidação do ácido acético.

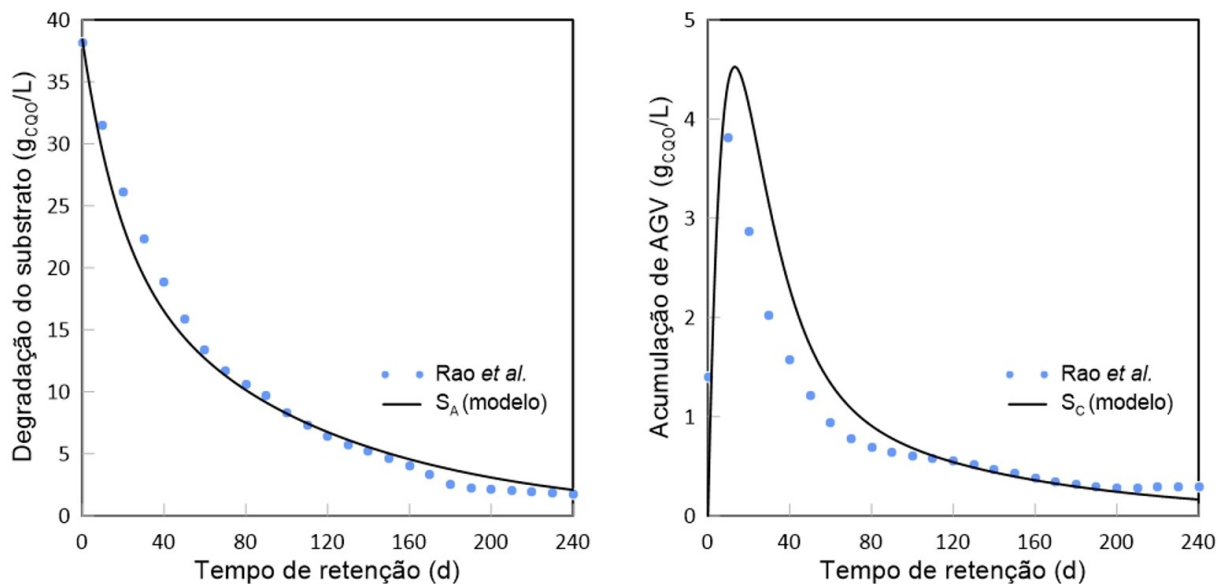


Figura 3.3: Comparação entre dados experimentais e simulados relativos à degradação do substrato (esquerda) e à acumulação de AGV (direita).

Como é possível observar na figura 3.3, os resultados obtidos a partir das funções associadas à degradação do substrato e à acumulação dos AGV demonstram concordância com os resultados experimentais. A função S_A apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9915, enquanto que

para a função S_C , $R^2 = 0,8854$. Este valor mais baixo pode ser explicado pelo facto de os dados experimentais associados aos ácidos gordos voláteis se referirem apenas ao ácido acético, não tendo sido considerados outros ácidos como o propiónico ($C_3H_6O_2$) ou o butírico ($C_4H_8O_2$).

O modelo aparenta reproduzir estimativas consistentes com os resultados experimentais. Para um melhor entendimento do comportamento dos seus parâmetros, foram realizados alguns ensaios de digestão anaeróbia em regime descontínuo de alimentação. Estes ensaios encontram-se descritos no próximo capítulo.

Capítulo 4

Ensaio laboratoriais

Com o encerramento das universidades após decretado estado de emergência no passado dia 18 de março devido à propagação do novo coronavírus, o reator que se encontrava a trabalhar em regime de alimentação contínua na unidade laboratorial de digestão anaeróbia (ULDA) do Instituto Superior de Agronomia (ISA) foi forçado a parar por período indefinido. Dado não ser possível uma alimentação diária do reator, e de modo a evitar a destruição da biomassa que se encontrava no interior do mesmo, surgiu a oportunidade de realizar alguns ensaios em regime de alimentação descontínua, e assim avaliar a potencialidade do modelo cinético desenvolvido.

Para além do ensaio de co-digestão anaeróbia, neste capítulo é também descrito o ensaio de estabilidade de chama realizado no laboratório de Termoflúidos, Combustão e Sistemas de Energia do centro de investigação IN+, no Instituto Superior Técnico (IST). Este ensaio teve como objetivo o estudo dos limites de estabilidade da velocidade laminar de chama num queimador de Bunsen, durante a queima do biogás.

4.1 Ensaio de co-digestão anaeróbia em regime descontínuo

A co-digestão consiste no tratamento anaeróbio de uma mistura de diferentes substratos, aproveitando a complementaridade das suas características para otimizar a produção de biogás [57]. O recurso a esta tecnologia permite aumentar a estabilidade do processo de digestão, a qualidade do digerido, possibilitando a sua utilização como biofertilizante, o rendimento de produção de biogás e o balanço de nutrientes favoráveis à atividade dos micro-organismos [58]. Para além disto, contribui para uma valorização económica dos resíduos e para uma redução dos GEE, de acordo com os princípios da economia circular [59]. Neste enquadramento, estudou-se a co-digestão anaeróbia de resíduos de casca de manga com lamas mistas (60% lamas primárias, 40% lamas secundárias) provenientes da ETAR de Chelas.

4.1.1 Unidade laboratorial

Na figura 4.1 é apresentado um esquema da unidade laboratorial de digestão anaeróbia onde decorreu o trabalho experimental. Esta unidade é composta por um reator de mistura contínua, com um volume útil de 11,3 L e um volume de cabeça de armazenamento de 4,7 L. O reator está envolvido por uma manta térmica que permite manter a temperatura em regime mesofílico ($37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). A temperatura é controlada por um termóstato. Dentro do reator está um agitador mecânico de 60W (VelpScientifica ES) de modo a promover a homogeneização da biomassa em suspensão no seu interior. A alimentação processa-se através de um tubo com o auxílio de uma bomba de 24 W (Watson Marlow, 60 rpm). No tanque de alimentação está também um agitador mecânico de 25 W (Janke & Kunkel, IKA-WERK), de modo a aumentar a biodisponibilidade da mistura de alimentação. O biogás produzido em cada ensaio é medido através de um contador digital (Ritter Milligascounter) e armazenado num saco de tedlar de 100 L.

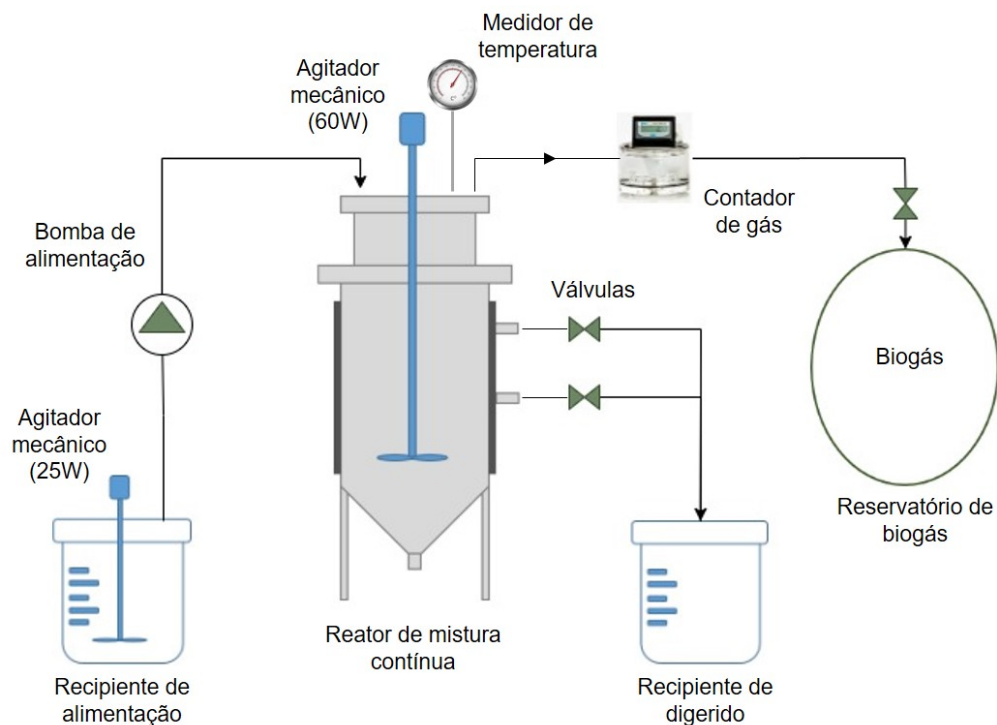


Figura 4.1: Esquema da unidade laboratorial de digestão anaeróbia

4.1.2 Mistura de alimentação

As lamas mistas (LM) provenientes da ETAR foram previamente crivadas com um crivo de malha de 2 mm para remoção de partículas de maiores dimensões, de modo a evitar entupimentos das tubagens durante as operações de bombagem. Quanto aos resíduos de casca de manga, foram misturados com água numa razão de 1:5 ($\text{g}_{\text{casca}}/\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}}$), passando posteriormente por um pré-tratamento térmico e mecânico de modo a obter uma mistura homogénea e com maior biodisponibilidade, designada por licor de casca de manga (LCM). A mistura de alimentação final foi submetida a um pré-tratamento

mecânico com recurso a um agitador durante 10 min a 1300 rpm, de modo a promover a incorporação do co-substrato e a solubilização da matéria orgânica [60]. As amostras foram armazenadas num frigorífico a uma temperatura de 4°C para posterior utilização.

De modo a avaliar o impacto da adição de licor de casca de manga na produção de biogás, efetuaram-se 3 ensaios em regime descontínuo de alimentação, com diferentes proporções (v/v) entre substrato e co-substrato: LM₃₀ (70% LM, 30% LCM), LM₁₀ (90% LM, 10% LCM) e LM (apenas lamas mistas).

4.1.3 Obtenção de dados experimentais

Os ensaios experimentais LM₃₀, LM₁₀ e LM, foram realizados em série, na mesma ordem por que foram enunciados, no reator de mistura completa anteriormente descrito, sob regime mesofílico (37 °C ± 1 °C). A carga de alimentação foi a mesma para todos os ensaios (1,13 L). A produção total de biogás associada à mistura no interior do reator (biomassa + mistura de alimentação) foi registada regularmente através da leitura do contador. Como critério de paragem definiu-se que as experiências fossem realizadas até que a produção diária de biogás fosse menor que 1% da produção total, acumulada até ao momento, de acordo com o procedimento geral proposto por Holliger et al. [61].

Subsequentemente, de modo a averiguar a estabilidade e a quantidade de matéria orgânica presente na mistura de alimentação e no digerido, efetuaram-se análises em termos de sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos dissolvidos voláteis totais (SDVT), sólidos suspensos voláteis totais (SSVT) e pH. A concentração de ST foi determinada secando as amostras na estufa por um período de 24h, a 105 °C. De seguida, a concentração de SVT foi determinada colocando as amostras com resíduo seco na mufla por um período de 8h, a 550 °C. A concentração de SDVT resulta da centrifugação do digerido (10 min, 70 rpm) procedida dos dois passos anteriores, enquanto que a concentração de SSVT foi determinada indiretamente, através da diferença entre os SVT e os SDVT [62].

4.1.4 Análise de dados

Caracterização da mistura de alimentação e digerido

Tabela 4.1: Caracterização da mistura de alimentação e digerido dos ensaios LM₃₀, LM₁₀ e LM

	LM ₃₀		LM ₁₀		LM	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
pH	5,21	7,10	5,47	7,30	5,92	7,27
ST (g/L)	31,07	14,80	26,87	13,14	26,72	11,71
SVT (g/L)	27,12	11,52	22,77	9,92	22,02	8,94

Com base na tabela 4.1 é possível verificar que os valores de pH das misturas de alimentação encontram-se dentro da gama ótima (5,2 a 6,3) para o desenvolvimento de bactérias hidrolíticas e acidogénicas [63]. Enquanto que, os valores de pH dos digeridos encontram-se próximo da neutralidade

recomendada (6,7 a 7,5) para o desenvolvimento da população de bactérias acetogénicas e metanogénicas [64]. Esta subida de pH entre a entrada e a saída do sistema demonstra a capacidade tampão do meio, ou seja, a capacidade de neutralizar a descida de pH causada pela a adição do licor de manga à mistura e pela acumulação de AGV durante o processo, contribuindo assim para a sua estabilidade.

A razão SVT/ST apresenta valores de entrada de 87,29% para o ensaio LM₃₀, 84,74% para LM₁₀ e 82,41% para LM, verificando-se um aumento da quantidade de matéria orgânica presente na mistura com a introdução do licor de manga. Estes valores são concordantes com os observados na literatura [51, 63, 65].

Tendo em conta os valores de SSVT dos digeridos na tabela 4.2, é possível analisar a quantidade de biomassa activa no interior do reator. Para o ensaio em regime contínuo, anterior ao LM₃₀, o digerido apresentava um valor em termos de SSVT de 10,51 g/L.

Tabela 4.2: Caracterização da biomassa no interior do reator para os ensaios LM₃₀, LM₁₀ e LM

	Biomassa		
	LM ₃₀	LM ₁₀	LM
SVT (g/L)	12,04	11,52	9,92
SDVT (g/L)	1,52	2,42	1,14
SSVT (g/L)	10,51	9,1	8,78

Desta forma, verifica-se um decréscimo da capacidade da biomassa de produzir biogás com o decorrer do ensaios. Este decréscimo deve-se ao facto de os ensaios terem sido realizados em série, levando a um decaimento progressivo da população de micro-organismos no interior do reator. Se os ensaios em regime descontínuo não tivessem sido realizados, esse decaimento seria mais acentuado. Recomenda-se que seja realizado um ciclo de adaptação quando o reator voltar a trabalhar em regime de alimentação contínuo.

Produção cumulativa de biogás

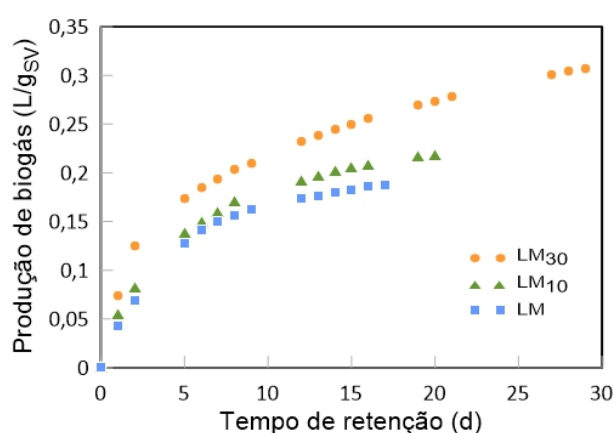


Figura 4.2: Dados experimentais de produção de biogás dos ensaios LM₃₀, LM₁₀ e LM.

De acordo com o critério de paragem definido, obtiveram-se diferentes tempos de retenção para os 3 ensaios realizados: 29 dias para LM₃₀, 20 dias para LM₁₀ e 17 dias para LM. Os dados experimentais

da produção cumulativa de biogás por quantidade matéria orgânica (expressa em g_{SV}) encontram-se representados no gráfico da figura 4.2.

O ensaio LM_{30} registou um valor acumulado máximo de $0,324 L/g_{SV}$, LM_{10} um valor de $0,219 L/g_{SV}$ e LM um valor de $0,187 L/g_{SV}$, verificando-se um decréscimo na produção de biogás. Este decréscimo está associado a uma redução da quantidade de matéria orgânica biodegradável presente na mistura de alimentação e na biomassa no interior do reator. A cinética de produção de biogás para os 3 ensaios será analisada no capítulo 5 recorrendo ao modelo de digestão anaeróbia desenvolvido.

4.2 Ensaio de estabilidade de chama

4.2.1 Limites de *flashback* e *blowoff*

Os limites de estabilidade de *flashback* e *blowoff* representam as limitações que ocorrem aquando da estabilização de chamas laminares em situações experimentais. Quando se utiliza biogás como combustível, essa análise torna-se ainda mais relevante devido à sua composição variável, dependente das características do substrato utilizado na sua produção. Na figura 4.3 é possível observar um exemplo dos limites de *flashback* e *blowoff* para uma chama laminar de pré-mistura de biogás.

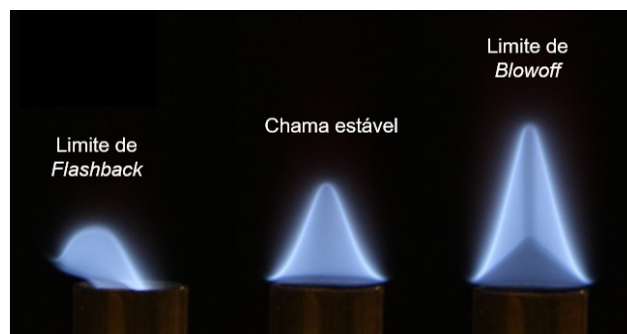


Figura 4.3: Limites de *flashback* e *blowoff*

Quando a chama se encontra estabilizada perto da saída do queimador, a sua velocidade é controlada sobretudo pelas perdas de calor/radicais para as paredes. À medida que a velocidade do escoamento aumenta, a base da chama afasta-se do queimador, as perdas para as paredes diminuem e a velocidade de chama aumenta, atingindo um novo ponto de estabilização. Com um aumento crescente da velocidade de escoamento, a chama afasta-se ainda mais da saída do queimador, ar atmosférico entra e provoca uma diluição da mistura. Com isto, a velocidade de chama diminui abruptamente e a chama abandona o tubo, atingindo assim o limite de *blowoff* [66].

Por outro lado, se a velocidade de escoamento é reduzida gradualmente, a dada altura é atingida uma configuração na qual a velocidade de chama é superior à velocidade de escoamento. Com isto, a chama propaga-se na direção contrária, para dentro do tubo do queimador, até que seja atingindo o limite de *flashback*. O *Flashback* constitui por isso um risco para a segurança, podendo resultar em última instância numa explosão [67].

4.2.2 Montagem experimental

Na figura 4.5 está representado um esquema da unidade experimental, montada com a finalidade de analisar os limites de estabilidade da velocidade laminar de chama do biogás (CH_4/CO_2). Esta unidade é composta por um queimador de Bunsen tubular conectado a 3 caudalímetros, que controlam as quantidades de CH_4 , CO_2 e ar, a serem utilizadas na mistura de reação. O CH_4 e o CO_2 encontram-se armazenados em botijas, enquanto que o ar é recolhido da atmosfera, passando posteriormente por um processo de filtragem e dessecação. A mistura de reagentes é homogeneizada numa câmara de mistura antes de entrar no queimador. Alinhada com a saída do queimador, está uma máquina fotográfica, utilizada para registar a morfologia da chama ao longo dos ensaios. Os caudalímetros e a máquina fotográfica são controlados através do computador. Na próxima secção serão apresentados detalhes dos materiais e equipamentos utilizados no sistema de queima.

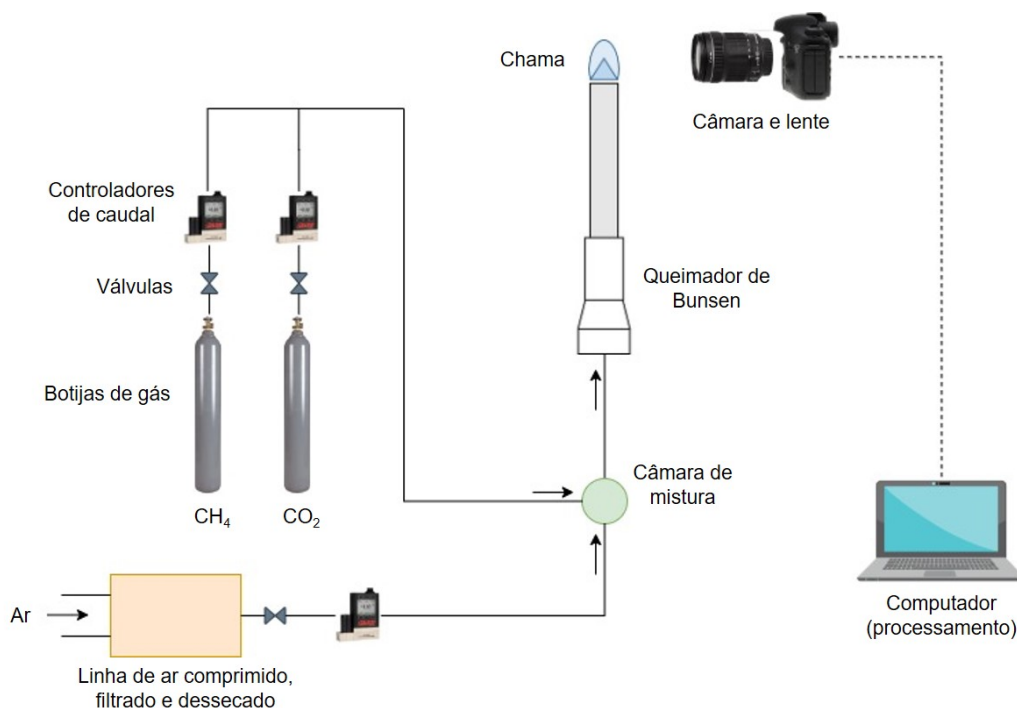


Figura 4.4: Esquema da montagem experimental onde se realizaram os ensaios de estabilidade de chama.

4.2.3 Material e equipamentos

Queimador

O queimador de Bunsen utilizado neste trabalho foi projetado com o objetivo de analisar os limites de estabilidade de chama do biogás para diferentes diâmetros do queimador. Para o efeito, utilizaram-se 3 tubos circulares (aço inox AISI 304) com os seguintes diâmetros internos: 7 mm, 10 mm e 14 mm, ambos com uma parede de espessura de 1 mm. Os tubos encontram-se conectados, através de um adaptador, a um troço inferior com duas entradas para homogeneizar a pré-mistura de gases proveniente da câmara de mistura. O adaptador foi desenhado no software de CAD 3D SolidWorks® e impresso a partir de filamentos de ASA-X. No interior dos tubos foi colocada uma rede de segurança (em favo de mel) para evitar a propagação da chama após a ocorrência de *flashback*.

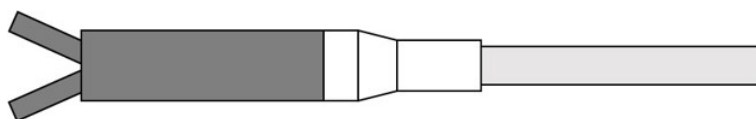


Figura 4.5: Ilustração do queimador de Bunsen.

Caudalímetros

O controlo da composição dos gases na mistura de reagentes é efetuado através de controladores de caudal de elevada precisão (Alicat Scientific, 16 series), com capacidades máximas de 1, 5, 20 ou 50 litros padrão por minuto (SLPM, sigla em inglês), de acordo com o equipamento disponível no laboratório. Ao longo do trabalho laboratorial, foram atribuídos diferentes controladores para cada gás, consoante a capacidade máxima necessária para cada ensaio. O controlo dos caudalímetros foi efetuado através do software LabView®.

Gases

A mistura de reagentes é constituída por CH_4 , CO_2 e ar. O metano e o dióxido de carbono encontram-se armazenados em botijas fornecidas pela Air Liquid (Alphagaz™, modelo N35), e têm uma pureza maior ou igual a 99,95% (v/v). O ar é recolhido da atmosfera e injetado na linha de ar comprimido do laboratório, após passar por um processo de filtragem e dessecação.

4.2.4 Obtenção de dados experimentais

De modo a avaliar o impacto da quantidade de CO_2 (X_{CO_2}) nos limites de estabilidade de chama, foram realizados ensaios para cinco concentrações diferentes de biogás, todos eles repetidos para queimadores de Bunsen com diferentes diâmetros ($d = 7, 10$ e 14 mm). Estes ensaios foram denominados de BG 100, BG 90, BG 80, BG 70 e BG 60, de acordo com a quantidade de metano (X_{CH_4}) presente na mistura.

Para cada composição de biogás, fixou-se uma razão de equivalência (ϕ) e o limite de *blowoff* foi alcançado através de incrementos sucessivos do número de Reynolds (Re), até que a chama estivesse na eminência de abandonar a saída do tubo do queimador. De forma inversa, o limite de *flashback* foi alcançado através de decrementos sucessivos de Re , até que a chama estivesse na eminência de entrar dentro do tubo. Esta metodologia foi repetida desde $\phi = 0,8$ a $\phi = 1,3$ (com incrementos de $0,1$), para todas as composições testadas. No gráfico da figura 4.6 está representado um exemplo das curvas características de $Re = f(\phi)$, obtidas através do procedimento anteriormente descrito.

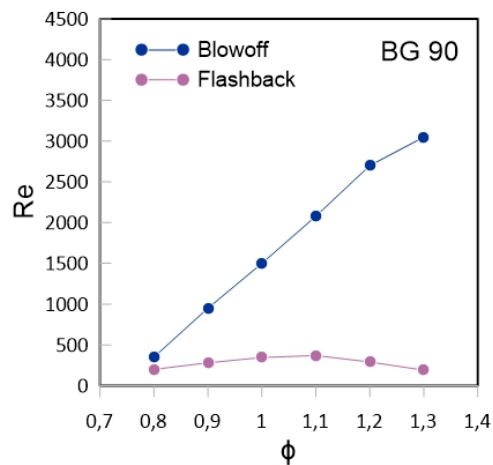


Figura 4.6: Gráfico de $Re = f(\phi)$ para a composição de biogás BG 90. Ensaio realizado num queimador de Bunsen com $d = 10$ mm.

O registo completo de dados experimentais encontra-se disponível no Anexo B. Para o tubo de 7 mm e uma concentração BG 60, não foram registados valores tendo em conta as baixas velocidades de escoamento atingidas. No ensaio com o tubo de 14 mm e concentrações BG 100 e BG 90, foi ultrapassada a capacidade máxima do caudalímetro de 50 SLPM ϕ mais elevado, sem que se verificasse a ocorrência de *blowoff*. No capítulo 5 serão analisados os resultados obtidos.

4.2.5 Análise de incertezas

Incerteza relativa dos caudalímetros

A calibração de fábrica dos caudalímetros tem uma incerteza equivalente a 0,8% do caudal medido, acrescido de 0,2% da sua capacidade máxima. A incerteza relativa total é assim expressa pela seguinte equação:

$$e_{Q_i} = \frac{(0.008Q_i + 0.002Q_{max}^i)}{Q_i} \quad (4.1)$$

Em que e_{Q_i} é a incerteza relativa associada ao caudal volumétrico Q do gás i , Q_{max}^i é a capacidade máxima do controlador, e Q_i é o caudal medido experimentalmente. De modo a reduzir as incertezas associadas à medição experimental dos caudais volumétricos dos gases, em cada sequência de testes foi selecionado o controlador de caudal com a menor capacidade máxima possível. Este critério levou a que se estabelecessem diversas configurações de caudalímetros, de acordo com as exigências experimentais. As incertezas relativas máximas (e_Q^{max}) e médias (\bar{e}_Q) verificadas ao longo dos ensaios de *flashback* e *blowoff* para cada tubo, encontram-se exibidas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Incerteza relativa máxima e média associada à medição experimental dos caudais volumétricos dos gases. Resultados obtidos a partir de todos os testes efetuados para cada tubo.

	$d = 7mm$			$d = 10mm$			$d = 14mm$		
	Ar	CH ₄	CO ₂	Ar	CH ₄	CO ₂	Ar	CH ₄	CO ₂
e_Q^{max} (%)	1,51	8,96	14,70	2,60	4,92	12,70	1,58	2,14	5,72
\bar{e}_Q (%)	1,23	3,55	7,89	1,44	1,89	4,35	1,20	1,30	2,24

Em todos os tubos, as incertezas relativas associadas à medição de CH₄ e CO₂ registaram valores máximos para ensaios de *flashback*, devido às baixas velocidades de escoamento para as quais ocorre o fenómeno, nomeadamente para $\phi \sim 0,8$ ou para $\phi \sim 1,3$. Nestes casos, seria necessária a utilização de um caudalímetro para o CO₂ e CH₄ com uma capacidade máxima inferior. Para todos os testes efetuados, o erro relativo associado à medição do caudal de ar é sempre inferior a $\sim 3\%$.

A composição da mistura de reagentes (Q_{ar} , Q_{CH_4} , Q_{CO_2}) para a qual o caudal volumétrico dos gases registou um erro relativo mais elevado está anotada na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Composição da mistura de gases para a qual e_{Q_i} registou um valor mais elevado.

	$d = 7mm$			$d = 10mm$			$d = 14mm$		
	$e_{Q_{ar}}^{max}$	$e_{Q_{CH_4}}^{max}$	$e_{Q_{CO_2}}^{max}$	$e_{Q_{ar}}^{max}$	$e_{Q_{CH_4}}^{max}$	$e_{Q_{CO_2}}^{max}$	$e_{Q_{ar}}^{max}$	$e_{Q_{CH_4}}^{max}$	$e_{Q_{CO_2}}^{max}$
Q_{ar} (SLPM)	1,3996	0,2918	0,4215	0,5540	0,5773	1,5996	5,100	1,778	4,352
Q_{CH_4} (SLPM)	0,1323	0,0245	0,0576	0,0757	0,0485	0,1512	0,5893	0,1494	0,3657
Q_{CO_2} (SLPM)	0,0147	0,0105	0,0144	0,0504	0,0323	0,0168	0,1473	0,0996	0,0406

A incerteza da medição experimental dos caudais volumétricos dos gases tem influência nos valores de Re e ϕ registados, existindo portanto uma propagação de erro [68]. A incerteza relativa de

propagação associada a estes dois parâmetros será analisada de seguida.

Incerteza relativa de propagação de ϕ

A razão de equivalência é definida como a razão entre as quantidades molares de combustível e ar, em relação à mesma razão em condições estequiométricas. Tendo em conta que o combustível utilizado em todas as experiências é metano, ϕ é expresso por:

$$\phi = \frac{n_{CH_4}/n_{ar}}{(n_{CH_4}/n_{ar})_{st}} \quad (4.2)$$

Onde n_{CH_4} é a quantidade molar de CH_4 , n_{ar} a quantidade molar de ar, e o subscrito st corresponde às condições estequiométricas. De um ponto de vista prático, ϕ pode ser expresso em função dos caudais volumétricos de CH_4 e ar através da equação 4.3:

$$\phi = \frac{aQ_{CH_4}}{x_{O_2}^{ar} Q_{ar}} \quad (4.3)$$

Em que a é o coeficiente estequiométrico do oxigénio para que ocorra uma combustão completa do metano e $x_{O_2}^{ar}$ a fração molar média de oxigénio na atmosfera ($a = 2$ e $x_{O_2}^{ar} \sim 0,2095$ [69]). A incerteza relativa de propagação associada a ϕ depende assim das incertezas de medição dos caudais de CH_4 e de ar, anteriormente calculadas. Assumindo desprezável a incerteza associada à densidade dos gases, o erro relativo de propagação de ϕ (e_ϕ) é dado pela seguinte equação:

$$e_\phi = \sqrt{(e_{QCH_4})^2 + (e_{QAR})^2} \quad (4.4)$$

O valor máximo (e_ϕ^{max}) e médio (\bar{e}_ϕ) observados para e_ϕ estão descritos na tabela 4.5. Para os três tubos, e como seria de esperar, o valor de e_ϕ^{max} ocorreu para o mesmo teste em que se verificou um $e_{QCH_4}^{max}$.

Tabela 4.5: Incerteza relativa de propagação máxima e média associada à ϕ .

	Queimador		
	$d_{int} = 7mm$	$d_{int} = 10mm$	$d_{int} = 14mm$
e_ϕ^{max} (%)	9,08	5,54	2,54
\bar{e}_ϕ (%)	3,83	2,36	1,77

Incerteza relativa de propagação de Re

O número de Reynolds é um valor adimensional que permite relacionar as forças de inércia com as forças de viscosidade associadas ao escoamento de fluídos, de acordo com a seguinte equação:

$$Re = \frac{\bar{u}_v d}{\nu} \quad (4.5)$$

Onde \bar{u}_v é a velocidade média do escoamento e ν a viscosidade cinemática da mistura de reagentes. Por sua vez, a velocidade média do escoamento está relacionada com os caudais volumétricos dos gases presentes na mistura de reação através da equação 4.6:

$$\bar{u}_v = \frac{Q_{CH_4} + Q_{CO_2} + Q_{air}}{\frac{\pi}{4}d^2} \quad (4.6)$$

A incerteza relativa de propagação associada a Re depende assim das incertezas de medição dos caudais de CH_4 , CO_2 e ar, anteriormente calculadas. Assumindo desprezável a incerteza associada à viscosidade cinemática dos gases, o erro relativo de propagação de Re (e_{Re}) é dado pela seguinte equação:

$$e_{Re} = \sqrt{(e_{QCH_4})^2 + (e_{QAR})^2 + (e_{QCO_2})^2} \quad (4.7)$$

O valor máximo (e_{Re}^{max}) e médio (\bar{e}_{Re}) observados para e_{Re} estão exibidos na tabela 4.6. Para os três tubos, o valor de e_{Re}^{max} ocorreu para o mesmo teste em que se verificou um $e_{QCO_2}^{max}$, tendo em conta o contributo considerável para a propagação de erro associado a esta medição.

Tabela 4.6: Incerteza relativa máxima e média dos caudalímetros respeitante a todos os testes realizados para cada queimador.

	Queimador		
	$d_{int} = 7mm$	$d_{int} = 10mm$	$d_{int} = 14mm$
e_{Re}^{max} (%)	15,60	12,96	5,97
\bar{e}_{Re} (%)	6,61	4,48	2,71

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos a partir dos três ensaios experimentais realizados na unidade laboratorial de digestão anaeróbia do ISA (LM₃₀, LM₁₀ e LM), com recurso ao modelo cinético desenvolvido. O modelo será avaliado quanto à sua capacidade de reproduzir a informação experimental. Serão também exploradas as suas valências como instrumento auxiliar de interpretação de dados. Por fim, o seu desempenho será comparado aos modelos mais completos, dentro da mesma classe, atualmente disponíveis.

Complementarmente, de modo a compreender as potencialidades e limitações do biogás produzido durante o processo de DA, serão interpretados os resultados experimentais obtidos a partir dos ensaios de estabilidade da velocidade laminar de chama para diferentes X_{CO_2} presentes na mistura. A partir desta análise tentar-se-á perceber o impacto de se utilizar um combustível com maior X_{CO_2} na região de funcionamento de queimadores domésticos.

5.1 Simulação dos ensaios experimentais utilizando o modelo de digestão anaeróbia desenvolvido

Os resultados da simulação entre o modelo desenvolvido e os dados experimentais dos ensaios laboratoriais realizados, encontram-se reproduzidos nos gráficos da figura 5.1. A função S_D descreve de forma bastante aproximada a cinética de produção de biogás dos 3 ensaios (LM₃₀: $R^2 = 0,9999$; LM₁₀: $R^2 = 0,9994$; LM: $R^2 = 0,9992$), podendo ser utilizada como ferramenta auxiliar na interpretação de dados e na deteção de erros experimentais.

Para além do perfil cumulativo de produção de biogás, o modelo permite obter ainda informação complementar acerca da degradação temporal da mistura e da acumulação de ácidos gordos voláteis dentro do reator (ambas a tracejado na figura 5.1). Tendo em conta as limitações experimentais, a medição destas concentrações não foi realizada. Tal informação teria sido útil para avaliar o realismo da simulação. No entanto, os perfis característicos de S_A e S_C para ensaios em regime descontínuo de alimentação e os resultados obtidos na secção 3.3 dão uma indicação positiva nesse sentido.

Analisando os perfis de degradação da mistura verifica-se que apesar de o ensaio LM₃₀ satisfazer

o critério de paragem recomendado por Holliger et al. [61], cerca de 16% da matéria orgânica total não foi degradada, indicando que o critério de paragem adoptado não é o mais adequado para misturas lentamente degradáveis. Recomenda-se assim um critério mais apertado para estas situações. Quanto à acumulação dos AGV, os 3 ensaios apresentam valores máximos semelhantes, o que reflete a capacidade tampão do meio referida na secção 4.1.4. No entanto, seria de esperar que LM_{30} tivesse um valor máximo de AGV acumulados superior, seguido de LM_{10} e finalmente LM, uma vez que o licor de manga tem um elevado teor de matéria orgânica rapidamente biodegradável, o que leva a uma maior produção inicial de AGV. Os valores obtidos podem ser justificados com base no facto de, durante a construção do modelo, se ter assumido que a concentração inicial de AGV é nula. Caso essa concentração seja conhecida, recomenda-se que aquando da resolução da equação dS_C/dt se considere que, $S_C(t=0) \neq 0$.

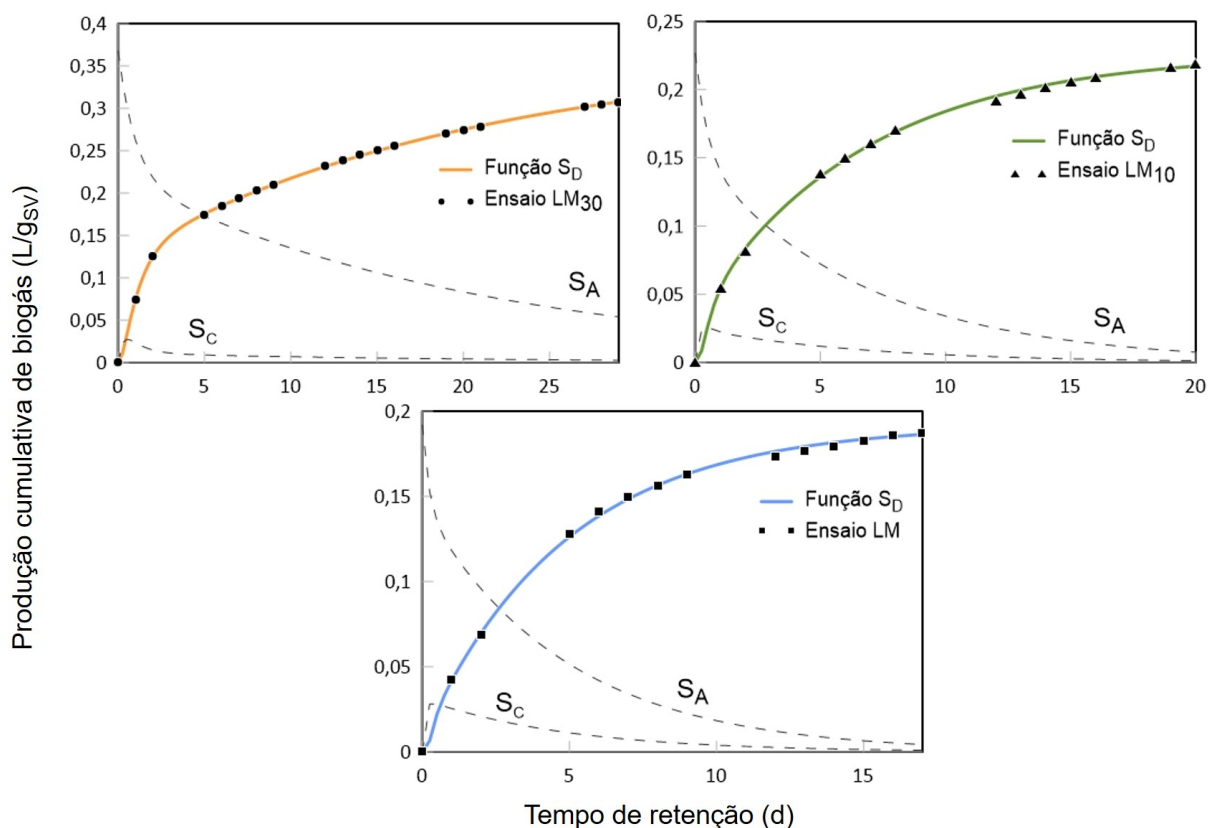


Figura 5.1: Dados experimentais de produção de biogás (símbolos) e respetiva simulação com o modelo desenvolvido (linhas), para os ensaios LM_{30} , LM_{10} e LM.

5.1.1 Interpretação dos parâmetros

Os parâmetros do modelo, obtidos com auxílio do algoritmo de otimização não-linear considerado na secção 3.3, encontram-se apresentados na tabela 5.1. A partir de uma interpretação dos valores esta tabela é possível retirar as seguintes ilações:

Tabela 5.1: Solução ótima encontrada para os parâmetros do modelo desenvolvido. Simulação entre os dados experimentais de produção cumulativa de biogás (LM₃₀, LM₁₀ e LM) e a função S_D .

	Parâmetros					
	S_{max}	k_L	k_R	k_2	k_3	α
Ensaio LM ₃₀	0,3677	0,0483	1,0135	0,8450	3,9241	0,4040
Ensaio LM ₁₀	0,2267	0,1507	2,1467	1,8082	5,8215	0,3235
Ensaio LM	0,1919	0,2062	4,5113	3,8514	9,1726	0,2469

1. O valor de S_{max} identificado pelo modelo é superior ao último valor medido experimentalmente, para os 3 ensaios realizado em regime descontínuo. A estimativa para o potencial máximo de biogás produzido é por isso uma aproximação realista. A função S_D apresenta-se assim como uma alternativa válida na determinação do potencial máximo de biogás produzido, permitindo reduzir o tempo dos ensaios experimentais através de extrapolações para tempos de retenção infinitos.
2. Tendo em conta que o licor de manga tem elevado teor de componentes rapidamente biodegradáveis, nomeadamente açúcares, a hierarquia de valores registada para o parâmetro α é coerente. O ensaio LM₃₀ regista o maior valor de α , seguindo-se de LM₁₀ e por último LM, visto não ter sido adicionado co-substrato a este ensaio.
3. A constante cinética k_L regista o menor valor em todos os ensaios, e portanto a hidrólise é a etapa determinante do processo. Este resultado está de acordo com o esperado, tendo em conta a natureza do substrato em questão (lamas mistas).
4. As constantes cinéticas (k_L , k_R , k_2 e k_3) aumentam entre os 3 ensaios, o que indica uma degradação mais rápida da matéria orgânica e portanto, menores tempos de retenção. Esta situação é perceptível no gráfico da figura 5.2.

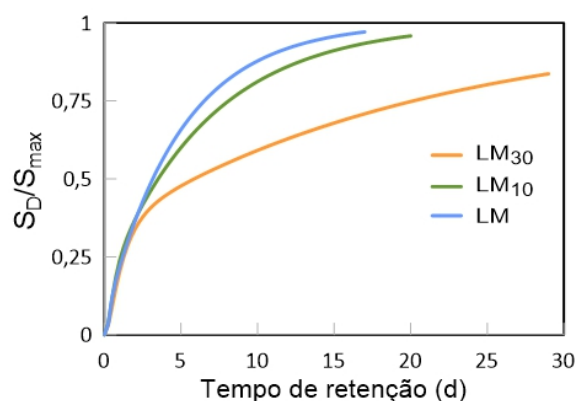


Figura 5.2: Representação gráfica da cinética de produção de biogás para os ensaios LM₃₀, LM₁₀ e LM. Os valores estimados pela função S_D foram normalizados com o respetivo valor obtido para S_{max} .

O aumento da cinética global de produção de biogás verificada entre os 3 ensaios é explicada com base no facto destes terem sido realizados em série, o que levou a um decaimento progressivo da população de micro-organismos no interior do reator e portanto, a uma diminuição da

sua capacidade de produzir biogás. Por outro lado, a quantidade de matéria orgânica presente nas misturas de alimentação ao longo dos ensaios foi sucessivamente menor. Havendo menos matéria orgânica disponível, a mistura no interior do reator atinge o máximo de produção mais rapidamente.

5. A partir da figura 5.2, é também possível observar que o ensaio LM₃₀ regista uma produção rápida de biogás durante os primeiros dias, seguida de uma produção bastante mais lenta comparativamente com os outros dois ensaios. Esta diferença é justificada pelo facto de LM₃₀ ter sido o primeiro ensaio a ser realizado após paragem do reator, que se encontrava a trabalhar em regime contínuo de alimentação, havendo uma maior quantidade de matéria orgânica disponível para ser biodegradada.

Apesar dos parâmetros identificados produzirem uma estimativa consistente com os dados experimentais, os mesmos devem ser revistos para um maior número de ensaios. Dada a variabilidade da composição química da mistura no interior do reator, é necessário definir uma gama razoável de valores para as constantes, na qual seja possível caracterizar essa mesma mistura de forma mais fiável.

5.1.2 Análise de resíduos

O erro relativo cometido na aproximação aos dados experimentais, definido como o quociente entre o resíduo ($y_{exp} - S_D$) e y_{exp} , nunca excede os 2,2% (valor máximo verificado para o ensaio LM) e oscila em torno de 0, ao longo dos 3 ensaios, como é possível observar pelos gráficos da figura 5.3.

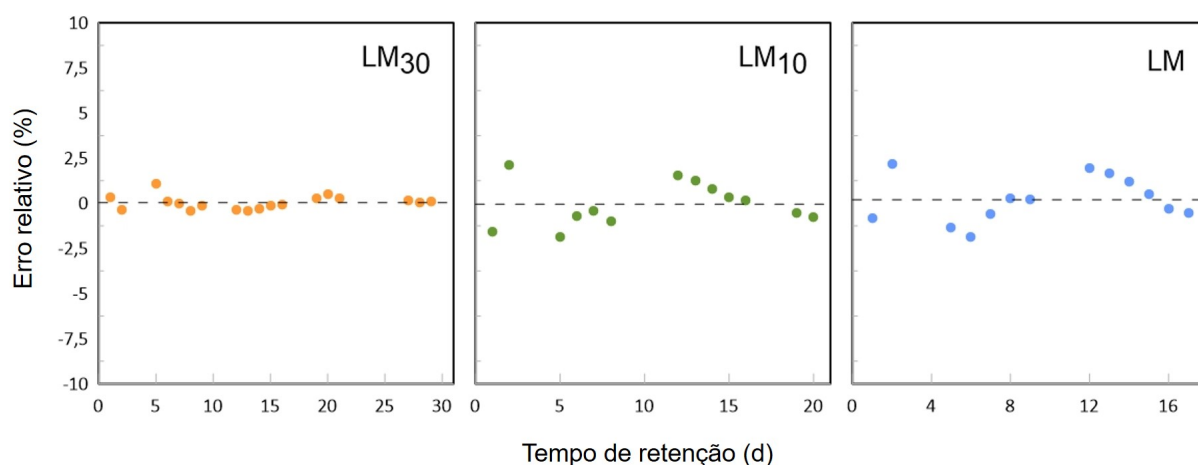


Figura 5.3: Erro relativo cometido na aproximação aos dados experimentais (LM₃₀, LM₁₀ e LM) ao longo do período de retenção.

Para os ensaios LM₁₀ e LM, é possível observar um padrão na distribuição de resíduos. Este padrão não aleatório indica que a componente preditiva do modelo não está a conseguir descrever na perfeição parte da informação experimental, recaindo essa informação nos resíduos. No entanto, tendo em conta que o modelo empírico desenvolvido é uma aproximação de um sistema complexo de processos bioquímicos, os resultados obtidos são bastante satisfatórios.

5.2 Análise de desempenho entre o modelo desenvolvido e outros modelos de DA trifásicos

Depois de ser utilizado na interpretação dos resultados laboratoriais, o modelo desenvolvido foi comparado aos modelos empíricos de 1ª ordem mais completos (trifásicos) que foram encontrados na literatura. Na figura 5.4 é possível observar esquematicamente as diferenças entre o modelo proposto e a abordagem de Deveci e Çiftçi [48] e de Zacharof e Butler [50]. As equações diferenciais que descrevem a cinética de produção de biogás destes modelos e respectivas soluções, estão disponibilizadas no Anexo A.

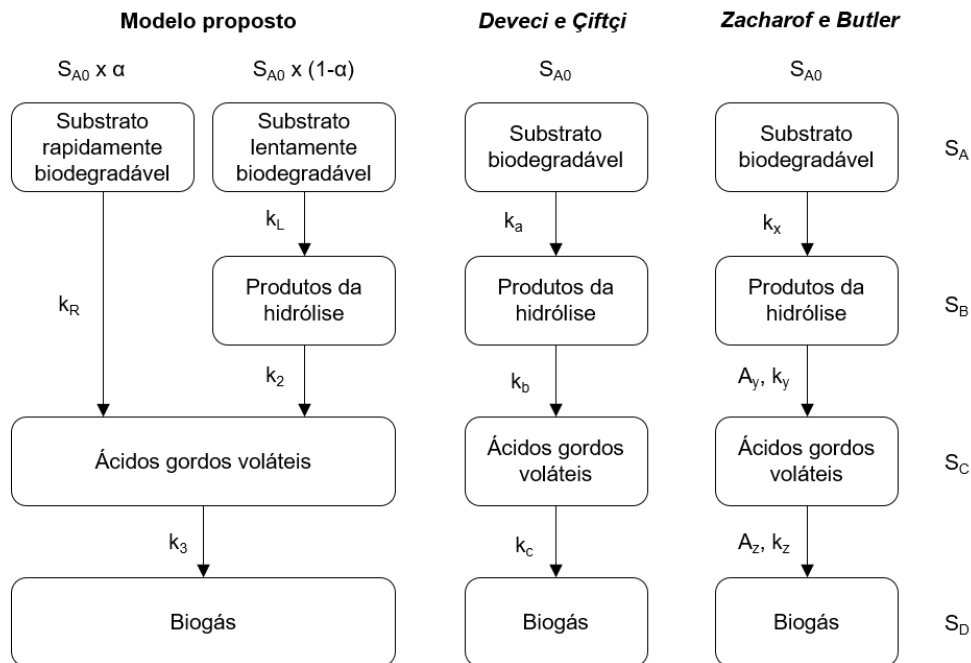


Figura 5.4: Comparação esquemática entre o modelo desenvolvido e os modelos de Deveci e Çiftçi [48] e de Zacharof e Butler [50].

O modelo trifásico de Deveci e Çiftçi apresenta a vantagem de ser constituído por 4 parâmetros, em comparação com os 6 parâmetros do modelo proposto. Para este modelo, a função S_D que descreve a produção cumulativa de biogás ao longo do tempo é expressa por:

$$\frac{S_D}{S_{max}} = 1 - e^{-k_a t} - k_a \frac{e^{-k_a t} - e^{-k_b t}}{k_b - k_a} - k_a k_b \frac{(k_c - k_b) e^{-k_a t} - (k_c - k_a) e^{-k_b t} + (k_b - k_a) e^{-k_c t}}{(k_b - k_a)(k_c - k_a)(k_c - k_b)} \quad (5.1)$$

Onde k_a , k_b e k_c são as constantes cinéticas do processo.

O modelo de Zacharof e Butler também é constituído por 6 parâmetros. No entanto, os termos de amplitude A_y e A_z , são eliminados durante a integração das equações diferenciais, assumindo que para um tempo de retenção infinito as concentrações de AGV e de produtos da hidrólise são aproximadamente nulas [50]. Desta forma, restam apenas as constantes cinéticas k_x , k_y e k_z , à semelhança do modelo de Deveci e Çiftçi. A função S_D para este modelo é expressa por:

$$\frac{S_D}{S_{max}} = 1 - e^{-k_z t} (1 + k_z t) \quad (5.2)$$

Este modelo oferece a vantagem de serem precisos apenas 2 parâmetros para estimar a produção cumulativa de biogás (S_{max} e k_z). No entanto, a partir da função S_D não é possível obter qualquer informação acerca dos perfis de degradação do substrato e de acumulação de AGV. Para uma melhor compreensão do desempenho de ambos os modelos, procedeu-se à simulação dos mesmos com os dados experimentais do ensaio LM₃₀, à semelhança do que foi feito para o modelo desenvolvido. Os resultados desta simulação podem ser observados no gráfico da figura 5.5.

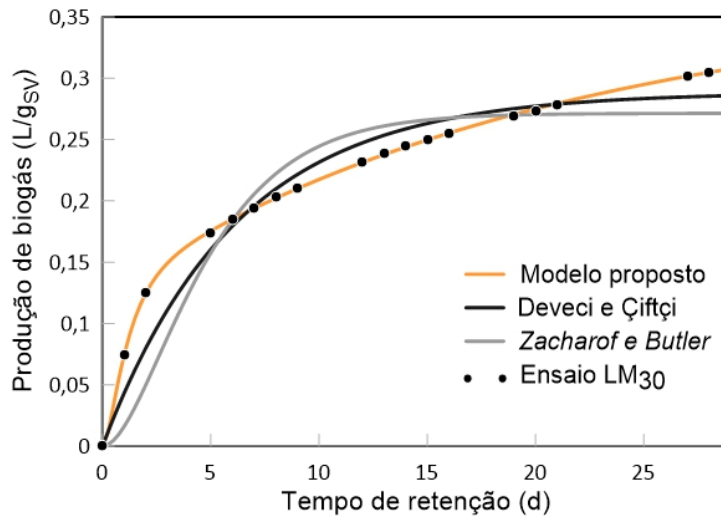


Figura 5.5: Comparação entre os perfis de produção cumulativa de biogás para o ensaio LM₃₀.

A partir da observação dos perfis de produção cumulativa de biogás é possível constatar que o modelo desenvolvido permite descrever a informação experimental de forma mais precisa, revelando-se adequada a introdução do conceito de que a fração orgânica do substrato tem diferentes velocidades de degradação. Por outro lado, a partir dos valores estimados para os parâmetros de ambos os modelos, percebe-se que tanto o modelo de Deveci e Çiftçi como o modelo de Zacharof e Butler, estimam valores para o potencial máximo de produção de biogás inferiores ao último valor registado experimentalmente. Estes valores encontram-se apresentados na tabela 5.2. Apesar de produzir uma melhoria

Tabela 5.2: Solução ótima encontrada para os parâmetros dos modelos de Deveci e Çiftçi [48] e de Zacharof e Butler [50]. Simulação entre dados experimentais do ensaio LM₃₀ e função S_D de ambos os modelos.

Modelos	Parâmetros			
Deveci e Çiftçi	S_{max}	k_a	k_b	k_c
	0,2884	0,1623	$\gg 1$	$\gg 1$
Zacharof e Butler	S_{max}	k_x	k_y	k_z
	0,2714	-	-	0,3901

em relação aos resultados obtidos pelo modelo de Zacharof e Butler, a solução ótima encontrada para os parâmetros do modelo de Deveci e Çiftçi, sugere valores muito elevados de k_b e k_c . De acordo estes

resultados, a solução ótima ocorre quando as concentrações de produtos da hidrólise e de AGV são praticamente nulas ao longo de todo o processo, o que não está de acordo com a realidade.

Desta forma, é possível concluir que o modelo desenvolvido apresenta um melhor desempenho relativamente aos modelos empíricos trifásicos de 1ª ordem disponíveis na literatura, permitindo descrever de forma mais aproximada os dados experimentais registados durante o processo de digestão anaeróbia.

5.3 Aplicação do biogás em sistemas de queima

5.3.1 Morfologia de chama

O funcionamento dos fogões domésticos é semelhante ao dos queimadores de Bunsen, onde o combustível e o oxidante são pré-misturados e homogeneizados antes de atingirem a zona de reação à saída do tubo do queimador, obtendo tipicamente chamas laminares de cor azulada como as verificadas neste trabalho laboratorial. Na figura 5.6 é possível observar as chamas laminares de pré-mistura obtidas ao longo do ensaio BG 90 ($\phi = 0,9$), desde a ocorrência de *flashback* ($Re = 280$) até se ter atingido o limite de *blowoff* ($Re = 950$).

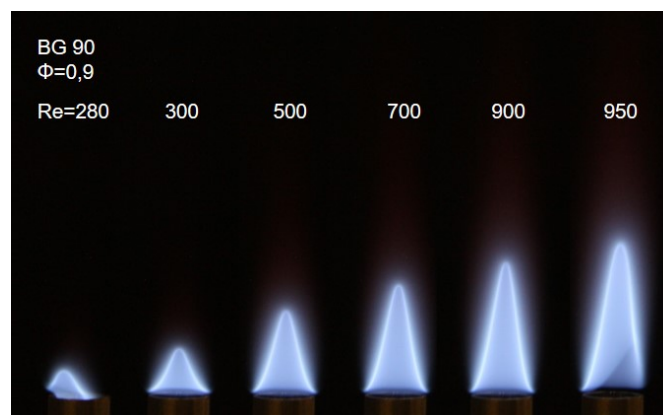


Figura 5.6: Ensaio de *flashback* e *blowoff* da composição de biogás BG 90, para $\phi = 0,9$. Teste realizado num queimador de Bunsen com $d = 10$ mm.

A estrutura cônica das chamas obtidas à saída do queimador, deve-se aos efeitos combinados do perfil de velocidades e das perdas de calor para as paredes do tubo, podendo ser explicada com base na equação 5.3, em que a chama para manter a sua estacionaridade, leva a que a velocidade laminar de chama (S_L) seja igual à componente normal da velocidade dos reagentes (u_v), para cada ponto da frente de chama [67]:

$$S_L = u_v \sin \delta \quad (5.3)$$

Onde δ é metade do ângulo do cone. Esta equação explica assim também a redução do ângulo do cone verificada com o aumento de Re . As características de chama demonstradas para este ensaio são exemplificativas de todo o trabalho experimental.

5.3.2 Influência da adição de CO₂ nos limites de estabilidade de *flashback* e *blowoff* do biogás

De modo a avaliar o impacto da X_{CO_2} presente no biogás ao longo dos ensaios realizados para os três queimadores de Bunsen de diferentes diâmetros, compilaram-se os dados obtidos sob a forma de dois gráficos, exibidos na figura 5.7. Os gráficos $g_B = f(\phi)$ e $g_F = f(\phi)$ representam respetivamente a variação da velocidade média de *blowoff* e *flashback*, em relação ao diâmetro do queimador, para a gama de razões de equivalência testadas.

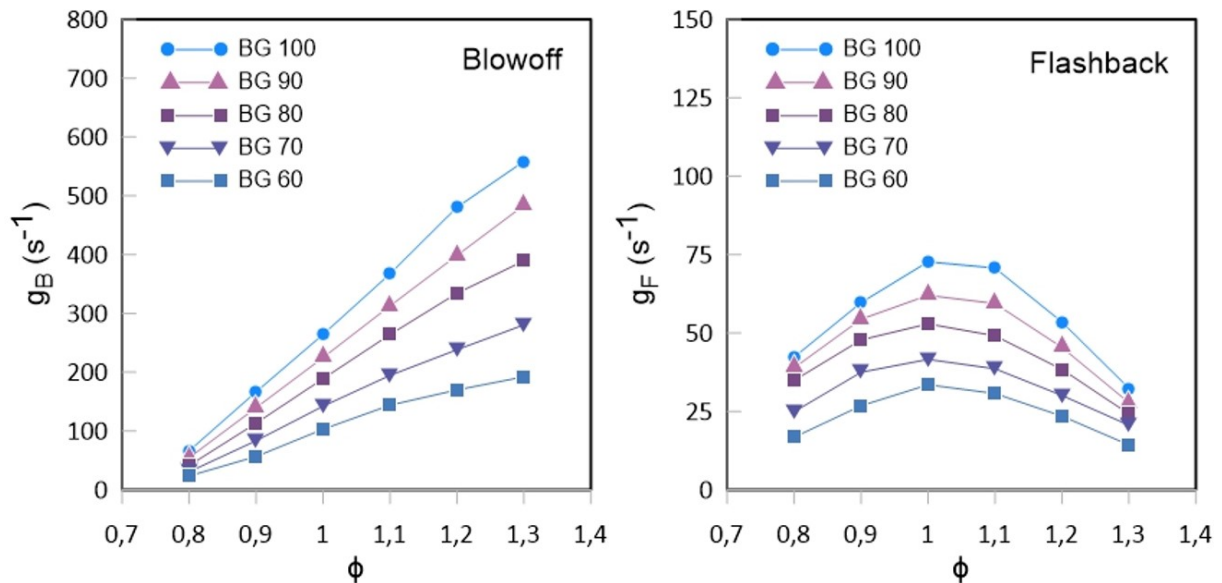


Figura 5.7: Limites de *flashback* e *blowoff* para diferentes composições de biogás.

O valores positivos de g_B e g_F indicam que a velocidade média do escoamento, para a qual ocorrem os fenómenos de *blowoff* e *flashback*, aumenta com o diâmetro dos tubos. Verifica-se também que para os ensaios de *blowoff* essa velocidade aumenta com ϕ , enquanto que para os ensaios de *flashback* descreve um perfil parabólico, registando um valor máximo perto da estequiometria. Estes resultados estão concordantes com os encontrados na literatura [66, 67, 70].

O efeito da adição de CO₂ é notório nos gráficos acima apresentados. Para composições de biogás com maior X_{CO_2} , a velocidade média do escoamento para a qual se começam a verificar instabilidades é menor. Tendo em conta que o biogás produzido a partir de resíduos tem entre 30-50% de CO₂ [2], este impacto nos limites de estabilidade é naturalmente indesejado. Na próxima secção serão analisadas as consequências destes resultados em aplicações práticas como fogões domésticos.

5.3.3 Condições de funcionamento dos queimadores

No desenho de fogões domésticos, é fundamental analisar o intervalo de velocidades médias de escoamento para o qual não se verificam instabilidades de chama, de modo a garantir a segurança da sua utilização. Desta forma, para um diâmetro específico d , o queimador deve verificar as seguintes condições, de acordo com Glassman et al. [66]:

- A velocidade média do escoamento deve ser pelo menos o dobro da velocidade laminar de chama. Caso contrário, a estrutura de um cone não se irá formar;
- A velocidade média do escoamento não deve ser 5 vezes superior à velocidade de chama. De outro modo, o combustível irá penetrar a extremidade do cone de Bunsen,
- Para que a chama permaneça laminar, o número de Reynolds do escoamento deve ser inferior a 2000;
- A velocidade média do escoamento deve ser inferior à velocidade para a qual é atingido o limite de *blowoff*, e superior à velocidade para a qual é atingido o limite de *flashback*.

Estas condições estão representadas graficamente na figura 5.8:

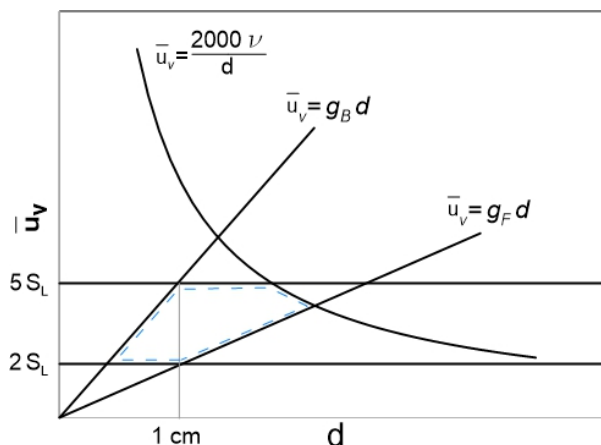


Figura 5.8: Região de trabalho de um queimador de Bunsen. Adaptado de Glassman et al. [66].

Como é possível observar a partir do gráfico acima, o diâmetro que permite uma maior gama de velocidades, sem que haja instabilidades, tem cerca de 1 cm. A área delimitada a tracejado corresponde à região de trabalho para a qual são verificadas todas as condições anteriormente especificadas.

5.3.4 Impacto da adição CO₂ na região de funcionamento de um queimador de Bunsen

Com o objetivo de perceber o impacto da adição de CO₂ na região de funcionamento dos queimadores, procedeu-se à construção de gráficos $\bar{u}_v = f(d)$, de acordo com a metodologia seguida por Glassman et al. [66], apresentada anteriormente. Os resultados estão exibidos na figura 5.9. O cálculo de S_L associado ao limite para o qual a chama não adquirirá a forma de um cone de Bunsen ($2S_L$), e ao limite em que se começa a verificar o aparecimento de pontas amarelas ($5S_L$), foi efetuado com recurso à correlação proposta por Quintino e Fernandes [71]:

$$S_L = S_{L,ref} (1 + \alpha y_{dil} + \beta y_{dil}^2) \quad (5.4)$$

Onde $S_{L,ref}$ é a velocidade laminar da chama não diluída para $T_u = 298$ K, $P = 1$ atm, y_{dil} a fração mássica de diluente, e α e β parâmetros de ajuste que dependem da razão de equivalência. Para determinar $S_{L,ref}$ recorre-se ao CANTERA [72], onde foram feitas simulações com o mecanismo cinético USC Mech 2.0 [73].

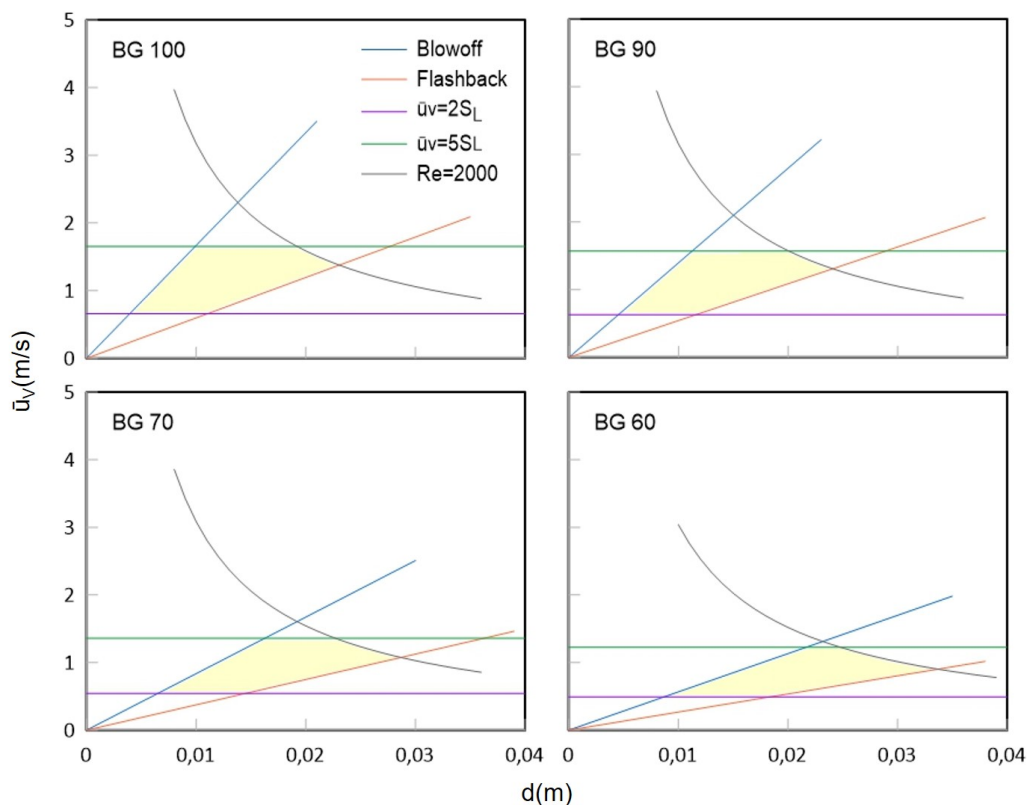


Figura 5.9: Região de funcionamento dos queimadores de Bunsen para diferentes composições de biogás ($\phi = 0,9$).

A partir da figura 5.9 é possível verificar que para composições de biogás com uma maior concentração de CO₂ existe uma compressão da área de estabilidade (colorida a amarelo), que se traduz numa redução do intervalo de velocidades médias para o qual não se verificam instabilidades, acompanhada de um deslocamento da região admissível para diâmetros superiores.

Tendo em conta que o diâmetro ótimo do queimador é aquele que permite uma maior gama de caudais volumétricos sem encontrar problemas de estabilidade, constatou-se que para a composição de biogás apenas com metano este diâmetro é $\sim 1,1$ cm. Este resultado está de acordo com a teoria, sendo habitual ser esta a medida do diâmetro de queimadores de Bunsen [66].

Por outro lado, para composições de biogás típicas como BG 70 e BG 60, o diâmetro ótimo é $\sim 1,7$ cm e $\sim 1,9$ cm, respetivamente. Os intervalos máximos de funcionamento associados a estes diâmetros verificam assim uma redução da gama de caudais admissíveis comparativamente com intervalo máximo da composição BG 100. Para BG 70 essa redução é de 24%, enquanto que para BG 60 é de 36%.

A aplicação direta do biogás em fogões domésticos apresenta-se como uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis. Desta forma, em áreas rurais onde existem mais limitações no acesso à rede energética, é possível produzir combustível de forma independente a partir de resíduos locais que outrora seriam desaproveitados. No entanto, deve-se ter em consideração que para composições com maior X_{CO_2} , não só o poder calorífico do combustível é inferior, como também as gamas de funcionamento dos queimadores são mais apertadas.

Capítulo 6

Conclusão

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um modelo empírico que permitisse descrever a cinética de produção de biogás em ensaios de digestão anaeróbia em regime descontínuo de alimentação, e assim permitir não só uma redução da duração dos mesmos, como também atuar um maior controlo de qualidade. O modelo desenvolvido foi validado com recurso a dados experimentais publicados e posteriormente aplicado na interpretação dos resultados obtidos a partir dos três ensaios laboratoriais de co-digestão realizados.

Complementarmente, de modo a explorar as potencialidades e limitações do biogás produzido durante o processo de DA, foi analisado o impacto da qualidade do biogás na região de funcionamento dos queimadores. Para o efeito, foram realizados ensaios de estabilidade de chama para cinco composições de biogás (X_{CH_4} = 60% a 100%), numa ampla gama de razões de equivalência ($\phi = 0,8$ a $1,3$), em queimadores de Bunsen com diferentes diâmetros ($d = 7, 10$ e 14 mm).

Deste modo, foi possível estudar todo o processo em torno do biogás, desde a sua produção até à aplicação final. As principais ilações retiradas com a realização do trabalho encontram-se sumarizadas e listadas em baixo:

1. Tanto na simulação com dados experimentais publicados na literatura, como com os dados obtidos a partir dos ensaios laboratoriais realizados, a função S_D do modelo desenvolvido reproduz de forma precisa a cinética de produção de biogás. O modelo pode assim ser utilizado como instrumento de apoio ao procedimento experimental.
2. Para além de descrever de forma precisa os dados experimentais, o modelo permite ainda obter informação acerca da degradação temporal do substrato (S_A) e da acumulação de ácidos gordos voláteis dentro do reator (S_C). Tendo em conta os resultados da simulação com dados da literatura, também estas funções reproduzem estimativas bastante próximas do comportamento físico verificado por estes componentes. A informação relativa à função S_C é particularmente importante tendo em conta que os AGV podem inibir a produção de biogás, pelo que devem ser mantidos em níveis baixos.
3. A solução ótima obtida para os parâmetros, na simulação com dados laboratoriais do ensaios realizados, é concordante com as análises químicas realizadas para as misturas de alimentação

e digeridos. A interpretação dos mesmos provou ser de grande utilidade na compreensão do comportamento do bioreator durante os três ensaios. Através das curvas normalizadas de produção de biogás foi possível detetar uma quebra da quantidade de matéria orgânica disponível na biomassa, causada pelo facto dos ensaios terem sido realizados em série.

4. O valor de S_{max} identificado pelo modelo é sempre superior ao último valor medido experimentalmente, produzindo assim estimativas realistas para o potencial máximo de biogás, parâmetro fundamental na análise de desempenho das centrais de produção. Tendo em conta, a precisão do modelo na descrição da cinética de produção de biogás, a função S_D apresenta-se como uma alternativa válida à determinação experimental do potencial de biogás, reduzindo assim a duração dos ensaios experimentais através de extrapolações para tempos de retenção infinitos.
5. O modelo desenvolvido permite descrever o processo de DA de forma mais completa e precisa comparativamente com os modelos dentro da mesma classe, atualmente disponíveis.
6. Para composições de biogás com maior X_{CO_2} verificam-se instabilidades de chama para caudais volumétricos mais baixos.
7. Quanto maior for a X_{CO_2} presente no biogás, menor será a região de funcionamento dos queimadores. Composições típicas com 60% ou 70% de metano apresentam, respetivamente, reduções de cerca de 24% e 36% na gama de caudais admissíveis.

6.1 Recomendações para trabalho futuro

Com a realização deste trabalho foi possível confirmar a capacidade do modelo de descrever de forma precisa a cinética do processo de digestão anaeróbia, revelando-se uma ferramenta útil de interpretação de resultados e de apoio aos procedimentos experimentais. No entanto, o modelo desenvolvido revela ainda mais valências que ficaram por explorar. Algumas recomendações para trabalho futuro encontram-se apresentadas em baixo:

1. Seria interessante estimar a produção de biogás associada somente às diferentes misturas de alimentação. Para tal, ter-se-ia de efectuar os mesmos ensaios em paralelo (diferentes reatores), e realizar um ensaio adicional de controlo apenas com a biomassa que se encontra no interior do reator, que seria utilizada como inóculo para os outros ensaios, de acordo com os procedimentos definidos por Holliger et al. [61]. Desta forma, simulando os resultados experimentais obtidos com o modelo, seria possível estimar o potencial máximo de biogás associado a cada substrato. Estes valores poderiam posteriormente ser utilizados para avaliar o desempenho do reator em regime contínuo de alimentação.
2. Seria interessante também incorporar na unidade laboratorial de DA um sistema de medição dos produtos intermédios que se formam durante o processo, nomeadamente os ácidos gordos voláteis, de modo a confirmar a capacidade do modelo de reproduzir o comportamento destes compostos. Tendo em conta os resultados obtidos com dados da literatura, o modelo dá indicações

positivas nesse sentido.

3. Tendo em conta a variabilidade da composição química de cada substrato, é necessário definir uma gama razoável de valores para os parâmetros, que tenham em conta essas variações. Recomenda-se que sejam efetuados numa fase inicial mais ensaios, para aumentar a robustez do modelo e permitir que no futuro os seus parâmetros sejam utilizados na classificação dos substratos.

Na temática da aplicação do biogás em queimadores do tipo domésticos, e com o propósito de melhorar os resultados obtidos nos ensaios de estabilidade de chama do biogás e assim maximizar os intervalos de funcionamento dos queimadores, seria interessante avaliar o impacto da adição de H_2 à mistura de reagentes [74, 75].

Bibliografia

- [1] V. Paolini, F. Petracchini, M. Segreto, L. Tomassetti, N. Naja, and A. Cecinato. Environmental impact of biogas: A short review of current knowledge. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53(10):899–906, 2018.
- [2] A. Fagerström, T. Al Seadi, S. Rasi, and T. Briseid. *The role of anaerobic digestion and biogas in the circular economy*. IEA Bioenergy, 2018.
- [3] S. Rasi, A. Veijanen, and J. Rintala. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8):1375–1380, 2007.
- [4] K. Koch, T. Lippert, and J. E. Drewes. The role of inoculum’s origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (bmp) tests. *Bioresource technology*, 243:457–463, 2017.
- [5] Y. Gu, X. Chen, Z. Liu, X. Zhou, and Y. Zhang. Effect of inoculum sources on the anaerobic digestion of rice straw. *Bioresource technology*, 158:149–155, 2014.
- [6] Y. Li, L. Feng, R. Zhang, Y. He, X. Liu, X. Xiao, X. Ma, C. Chen, and G. Liu. Influence of inoculum source and pre-incubation on bio-methane potential of chicken manure and corn stover. *Applied biochemistry and biotechnology*, 171(1):117–127, 2013.
- [7] A. Shane, S. H. Gheewala, and S. Phiri. Rural domestic biogas supply model for zambia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78:683–697, 2017.
- [8] M. Miltner, A. Makaruk, and M. Harasek. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, 161:1329–1337, 2017.
- [9] D. M. Wall, M. Dumont, and J. D. Murphy. *Green gas: facilitating a future green gas grid through the production of renewable gas*. IEA Bioenergy, 2018.
- [10] L. Clements, A. Salter, C. Banks, and G. Poppy. The usability of digestate in organic farming. *Water Science and Technology*, 66(9):1864–1870, 2012.
- [11] M. Martin and A. Parsapour. Upcycling wastes with biogas production:: An exergy and economic analysis. In *Venice 2012: International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, 2012.
- [12] I. Bioenergy. lea bioenergy task 37. country report. summaries 2017. *Paris: IEA Bioenergy*, 2017.

- [13] S. Jijai and C. Siripatana. Kinetic model of biogas production from co-digestion of thai rice noodle wastewater (khanomjeen) with chicken manure. *Energy Procedia*, 138:386–392, 2017.
- [14] M. Adl, K. Sheng, and A. Gharibi. Examining a pretty simple and low cost method for modeling of biogas production from biodegradable solids. *Energy Procedia*, 75:748–753, 2015.
- [15] D. Dursun, J. Jimenez, and J. Bratby. Moving forward in process modeling: Integrating anaerobic digester into liquid stream models. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2011(17): 728–741, 2011.
- [16] D. J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S. Kalyuzhnyi, S. Pavlostathis, A. Rozzi, W. Sanders, H. Sigrüst, and V. Vavilin. The iwa anaerobic digestion model no 1 (adm1). *Water Science and technology*, 45(10):65–73, 2002.
- [17] C. E. P. M. d. Silva. Modelagem matemática e simulação da remoção simultânea de carbono e nitrogênio em reator anaeróbico-anóxico: uma aplicação do adm1. 2016.
- [18] I. Angelidaki, M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, J. Campos, A. Guwy, S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, and J. Van Lier. Defining the biomethane potential (bmp) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59(5):927–934, 2009.
- [19] M. Brulé, H. Oechsner, and T. Jungbluth. Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess and biosystems engineering*, 37(9):1759–1770, 2014.
- [20] H.-S. Shin and Y.-C. Song. A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste: focusing on kinetics, rate-limiting step. *Environmental technology*, 16(8):775–784, 1995.
- [21] S. Weinrich, F. Schäfer, G. Bochmann, and J. Liebetrau. Value of batch tests for biogas potential analysis. *Method Comparison and Challenges of Substrate and Efficiency Evaluation of Biogas Plants*, 2018.
- [22] C. A. de Lemos Chernicharo. *Anaerobic reactors*. IWA publishing, 2007.
- [23] L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève, and R. Dewil. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in energy and combustion science*, 34(6):755–781, 2008.
- [24] G. Lyberatos and I. Skiadas. Modelling of anaerobic digestion—a review. *Global Nest Int J*, 1(2): 63–76, 1999.
- [25] A. Rabii, S. Aldin, Y. Dahman, and E. Elbeshbishy. A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration. *Energies*, 12(6): 1106, 2019.
- [26] Y. Li, Y. Chen, and J. Wu. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied energy*, 240:120–137, 2019.

- [27] D. Karakashev, D. J. Batstone, E. Trably, and I. Angelidaki. Acetate oxidation is the dominant methanogenic pathway from acetate in the absence of methanosaetaceae. *Applied and environmental microbiology*, 72(7):5138–5141, 2006.
- [28] G. Diekert and G. Wohlfarth. Metabolism of homoacetogens. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 66(1-3): 209–221, 1994.
- [29] P.-J. He, F. Lü, L.-M. Shao, X.-J. Pan, and D.-J. Lee. Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste. *Biotechnology and bioengineering*, 93(6):1145–1151, 2006.
- [30] A. J. Ward, P. J. Hobbs, P. J. Holliman, and D. L. Jones. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource technology*, 99(17):7928–7940, 2008.
- [31] T. R. D. Dias. *Co-digestão como solução para a valorização energética de resíduos de fruta e legumes*. PhD thesis, ISA, 2014.
- [32] A. Lemmer, W. Merkle, K. Baer, and F. Graf. Effects of high-pressure anaerobic digestion up to 30 bar on ph-value, production kinetics and specific methane yield. *Energy*, 138:659–667, 2017.
- [33] C. Zhang, H. Su, J. Baeyens, and T. Tan. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:383–392, 2014.
- [34] D. Mertens, J. Dijkstra, J. Forbes, and J. France. Quantitative aspects of ruminant digestion and metabolism. *Book Chapter*, pages 13–47, 2005.
- [35] M. Gerber and R. Span. An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas. *Proc. IGRC, Paris*, 2008.
- [36] V. Vavilin, B. Fernandez, J. Palatsi, and X. Flotats. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste management*, 28(6):939–951, 2008.
- [37] J. Lauwers, L. Appels, I. P. Thompson, J. Degève, J. F. Van Impe, and R. Dewil. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4):383–402, 2013.
- [38] N. Kythreotou, G. Florides, and S. A. Tassou. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 71:701–714, 2014.
- [39] J. Monod. The growth of bacterial cultures. *Annual review of microbiology*, 3(1):371–394, 1949.
- [40] J. Copp, E. Belia, S. Snowling, and O. Schraa. Anaerobic digestion: a new model for plant-wide wastewater treatment process modelling. *Water science and technology*, 52(10-11):1–11, 2005.
- [41] M. Balat and H. Balat. Biogas as a renewable energy source—a review. *Energy Sources, Part A*, 31(14):1280–1293, 2009.
- [42] H. M. El-Mashad. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and spirulina platensis algae. *Bioresource Technology*, 132:305–312, 2013.

- [43] A. Veecken and B. Hamelers. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource technology*, 69(3):249–254, 1999.
- [44] J. Jokela, V. Vavilin, and J. Rintala. Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. *Bioresource Technology*, 96(4):501–508, 2005.
- [45] J. T. Pfeffer. Temperature effects on anaerobic fermentation of domestic refuse. *Biotechnology and bioengineering*, 16(6):771–787, 1974.
- [46] J. Mata-Alvarez, P. Llabrés-Luengo, F. Cecchi, et al. Kinetic and performance study of a batch two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Biomass and bioenergy*, 5(6):481–488, 1993.
- [47] M. Rao and S. Singh. Bioenergy conversion studies of organic fraction of msw: kinetic studies and gas yield–organic loading relationships for process optimisation. *Bioresource Technology*, 95(2): 173–185, 2004.
- [48] N. Deveci and G. Çiftçi. A mathematical model for the anaerobic treatment of baker's yeast effluents. *Waste Management*, 21(1):99–103, 2001.
- [49] E. Safari, M. Jalili Ghazizade, A. Shokouh, and G. R. Nabi Bidhendi. Anaerobic removal of cod from high strength fresh and partially stabilized leachates and application of multi stage kinetic model. *International Journal of Environmental Research*, 5(2):255–270, 2011.
- [50] A. Zacharof and A. Butler. Stochastic modelling of landfill processes incorporating waste heterogeneity and data uncertainty. *Waste Management*, 24(3):241–250, 2004.
- [51] M. Rao, S. Singh, A. Singh, and M. Sodha. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of msw: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Applied energy*, 66(1):75–87, 2000.
- [52] M. Luna-del Risco, A. Normak, and K. Orupõld. Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from estonia. 2011.
- [53] R. Isermann and M. Münchhof. *Identification of dynamic systems: an introduction with applications*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [54] J. J. Moré. The levenberg-marquardt algorithm: implementation and theory. In *Numerical analysis*, pages 105–116. Springer, 1978.
- [55] M. I. Lourakis et al. A brief description of the levenberg-marquardt algorithm implemented by levmar. *Foundation of Research and Technology*, 4(1):1–6, 2005.
- [56] A. Mottet, J.-P. Steyer, S. Déléris, F. Vedrenne, J. Chauzy, and H. Carrère. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 46(2):169–175, 2009.

- [57] J. Álvarez, L. Otero, and J. Lema. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource technology*, 101(4):1153–1158, 2010.
- [58] H.-W. Kim, J.-Y. Nam, and H.-S. Shin. A comparison study on the high-rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system. *Bioresource technology*, 102(15):7272–7279, 2011.
- [59] A. Keucken, M. Habagil, D. Batstone, U. Jeppsson, and M. Arnell. Anaerobic co-digestion of sludge and organic food waste—performance, inhibition, and impact on the microbial community. *Energies*, 11(9):2325, 2018.
- [60] B. Bharathiraja, T. Sudharsana, J. Jayamuthunagai, R. Praveenkumar, S. Chozhavendhan, J. Iyyappan, et al. Biogas production—a review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 90(C):570–582, 2018.
- [61] C. Holliger, M. Alves, D. Andrade, I. Angelidaki, S. Astals, U. Baier, C. Bougrier, P. Buffière, M. Carballa, V. De Wilde, et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, 74(11):2515–2522, 2016.
- [62] E. Rice, R. Baird, A. Eaton, T. Odor, D. By, and T. O. Carbon. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2017.
- [63] M. P. Pires. *Análise da eficiência de um processo de digestão anaeróbia de lamas de ETAR municipal do Choupal*. PhD thesis, Universidade de Coimbra, 2015.
- [64] N. E. Korres and A. S. Nizami. Variation in anaerobic digestion: need for process monitoring. In *Bioenergy production by anaerobic digestion*, pages 224–260. Routledge, 2013.
- [65] J. N. da Silva. Avaliar laboratorialmente novas técnicas de co-digestão anaeróbia, considerando diferentes substratos e resíduos, que potenciem sinergias entre indústrias. Master's thesis, Instituto Superior de Agronomia, 2019.
- [66] I. Glassman, R. A. Yetter, and N. G. Glumac. *Combustion*. Academic press, 2014.
- [67] S. R. Turns et al. *Introduction to combustion*, volume 287. McGraw-Hill Companies, 1996.
- [68] M. Palmer. Propagation of uncertainty through mathematical operations. *Massachusetts Institute of*, 2003.
- [69] E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello, and D. G. Friend. Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen from 60 to 2000 k at pressures to 2000 mpa. *Journal of physical and chemical reference data*, 29(3):331–385, 2000.
- [70] D. R. Jones, W. A. Al-Masry, and C. W. Dunnill. Hydrogen-enriched natural gas as a domestic fuel: an analysis based on flash-back and blow-off limits for domestic natural gas appliances within the uk. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(4):710–723, 2018.

- [71] F. Quintino and E. Fernandes. Analytical correlation to model diluent concentration repercussions on the burning velocity of biogas lean flames: Effect of CO₂ and N₂. *Biomass and Bioenergy*, 119: 354–363, 2018.
- [72] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, and R. L. Speth. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. *Caltech, Pasadena, CA*, 2009.
- [73] H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos, C. K. Law, and U. M. Version II. High-temperature combustion reaction model of H₂. Technical report, CO/C1-C4 Compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, 2007.
- [74] M. Talibi, P. Hellier, and N. Ladommatos. Combustion and exhaust emission characteristics, and in-cylinder gas composition, of hydrogen enriched biogas mixtures in a diesel engine. *Energy*, 124: 397–412, 2017.
- [75] S. Verma, L. Das, S. Bhatti, and S. Kaushik. A comparative exergetic performance and emission analysis of pilot diesel dual-fuel engine with biogas, cng and hydrogen as main fuels. *Energy Conversion and Management*, 151:764–777, 2017.

Apêndice A

Modelos cinéticos trifásicos de DA

Modelo de Deveci e Çiftçi

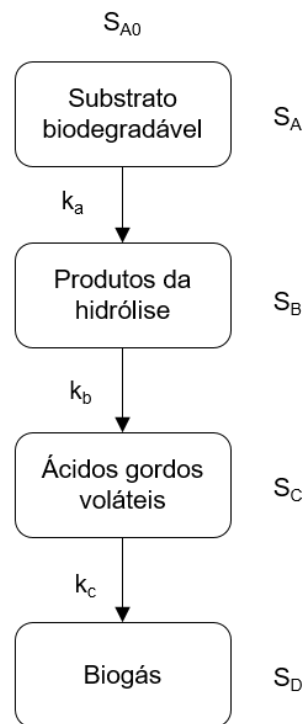


Figura A.1: Representação esquemática do modelo de Deveci e Çiftçi [48].

Cinética de degradação do processo:

$$\frac{dS_A}{dt} = -k_a S_A \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{dS_B}{dt} = k_a S_A - k_b S_B \quad (\text{A.1b})$$

$$\frac{dS_C}{dt} = k_b S_B - k_c S_C \quad (\text{A.1c})$$

$$\frac{dS_D}{dt} = k_c S_C \quad (\text{A.1d})$$

Solução das equações diferenciais:

$$S_A = S_{A0}e^{-k_a t} \quad (\text{A.2a})$$

$$S_B = S_{A0}k_a \left[\frac{e^{-k_a t} - e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right] \quad (\text{A.2b})$$

$$S_C = S_{A0}k_a k_b \left[\frac{(k_c - k_b)e^{-k_a t} - (k_c - k_a)e^{-k_b t} + (k_b - k_a)e^{-k_c t}}{(k_b - k_a)(k_c - k_a)(k_c - k_b)} \right] \quad (\text{A.2c})$$

$$\frac{S_D}{S_{A0}} = \left[1 - e^{-k_a t} - k_a \frac{e^{-k_a t} - e^{-k_b t}}{k_b - k_a} - k_a k_b \frac{(k_c - k_b)e^{-k_a t} - (k_c - k_a)e^{-k_b t} + (k_b - k_a)e^{-k_c t}}{(k_b - k_a)(k_c - k_a)(k_c - k_b)} \right] \quad (\text{A.2d})$$

Modelo de Zacharof e Butler

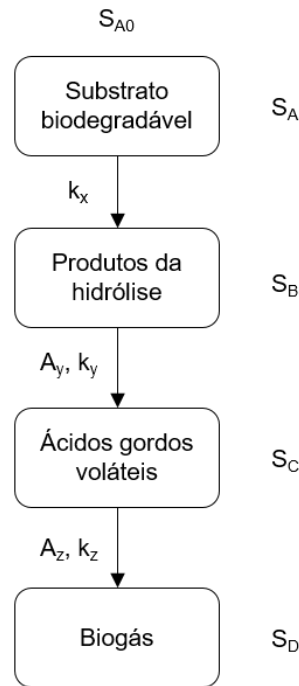


Figura A.2: Representação esquemática do modelo de Zacharof e Butler [50]

Cinética de degradação do processo:

$$\frac{dS_A}{dt} = -k_x S_A \quad (\text{A.3a})$$

$$\frac{dS_B}{dt} = k_x S_A - A_y t e^{-k_y t} \quad (\text{A.3b})$$

$$\frac{dS_C}{dt} = A_y t e^{-k_y t} - A_z t e^{-k_z t} \quad (\text{A.3c})$$

$$\frac{dS_D}{dt} = A_z t e^{-k_z t} \quad (\text{A.3d})$$

Solução das equações diferenciais:

$$S_A = S_{A0} e^{-k_x t} \quad (\text{A.4a})$$

$$S_B = S_{A0} [e^{-k_y t} (1 + k_y t) - e^{-k_x t}] \quad (\text{A.4b})$$

$$S_C = S_{A0} [e^{-k_z t} (1 + k_z t) - e^{-k_y t} (1 + k_y t)] \quad (\text{A.4c})$$

$$S_D = S_{A0} [1 - e^{-k_z t} (1 + k_z t)] \quad (\text{A.4d})$$

Apêndice B

Dados experimentais

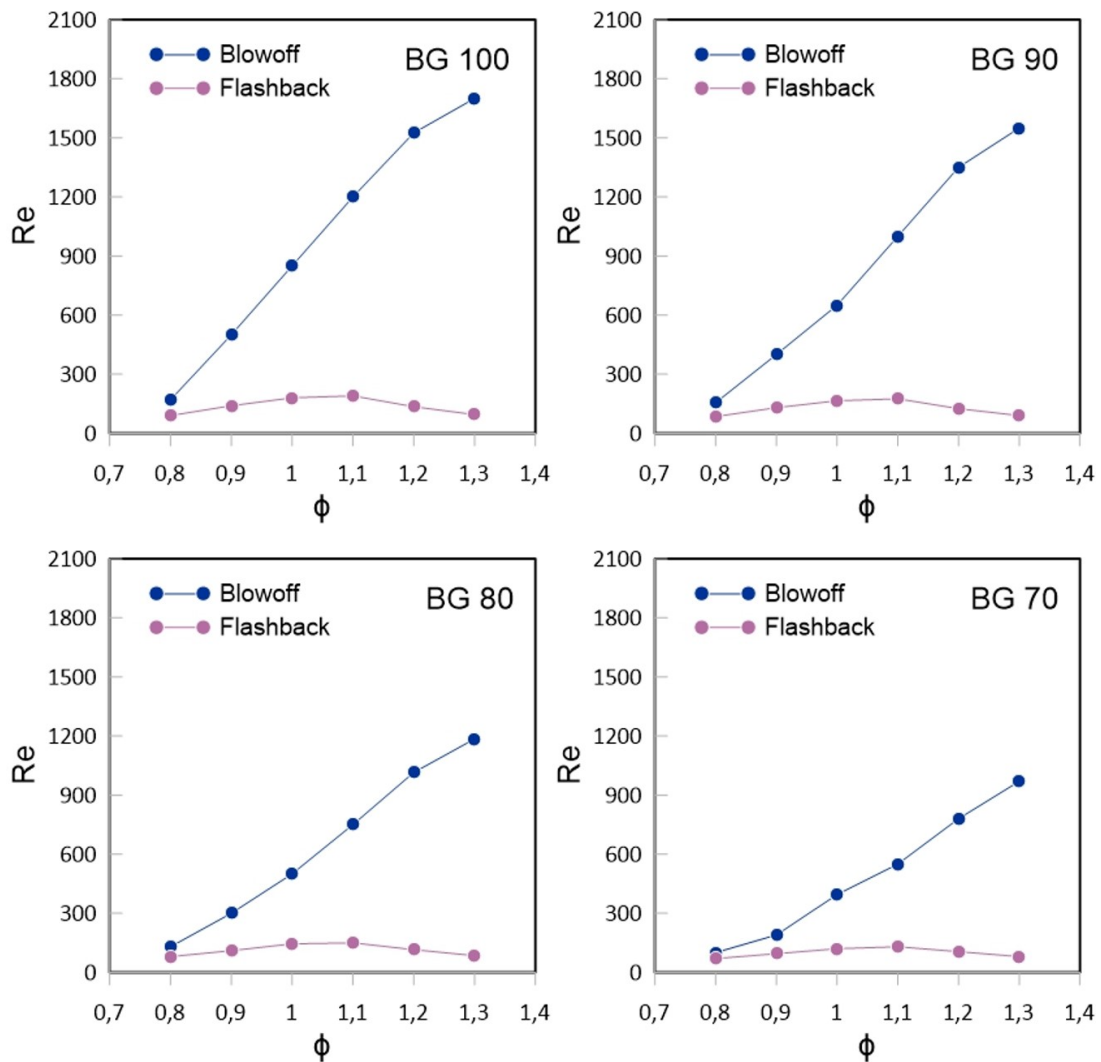


Figura B.1: Curvas de *flashback* e *blowoff* para tubo de Bunsen com $d = 7$ mm.

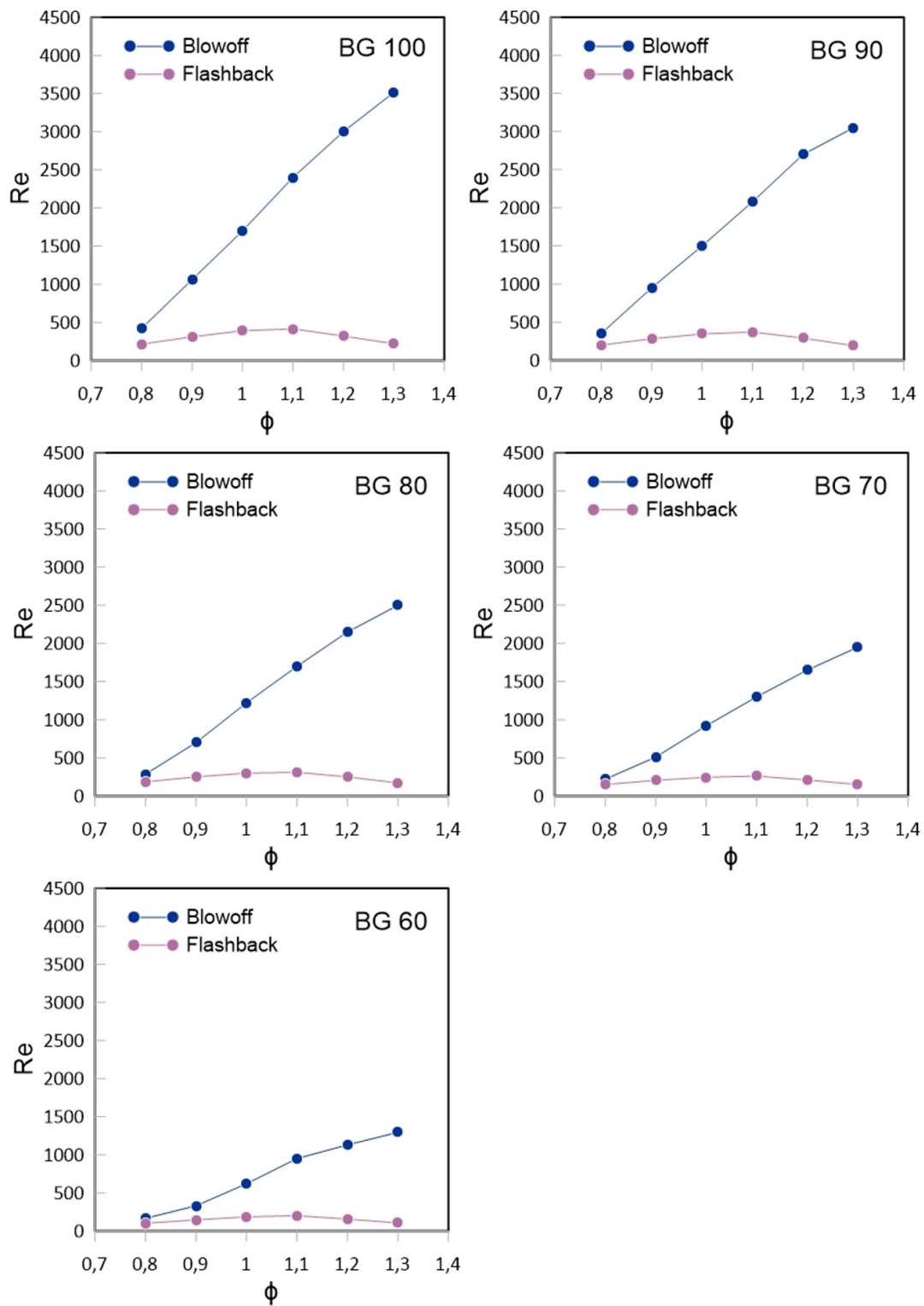


Figura B.2: Curvas de *flashback* e *blowoff* para tubo de Bunsen com $d = 10$ mm.

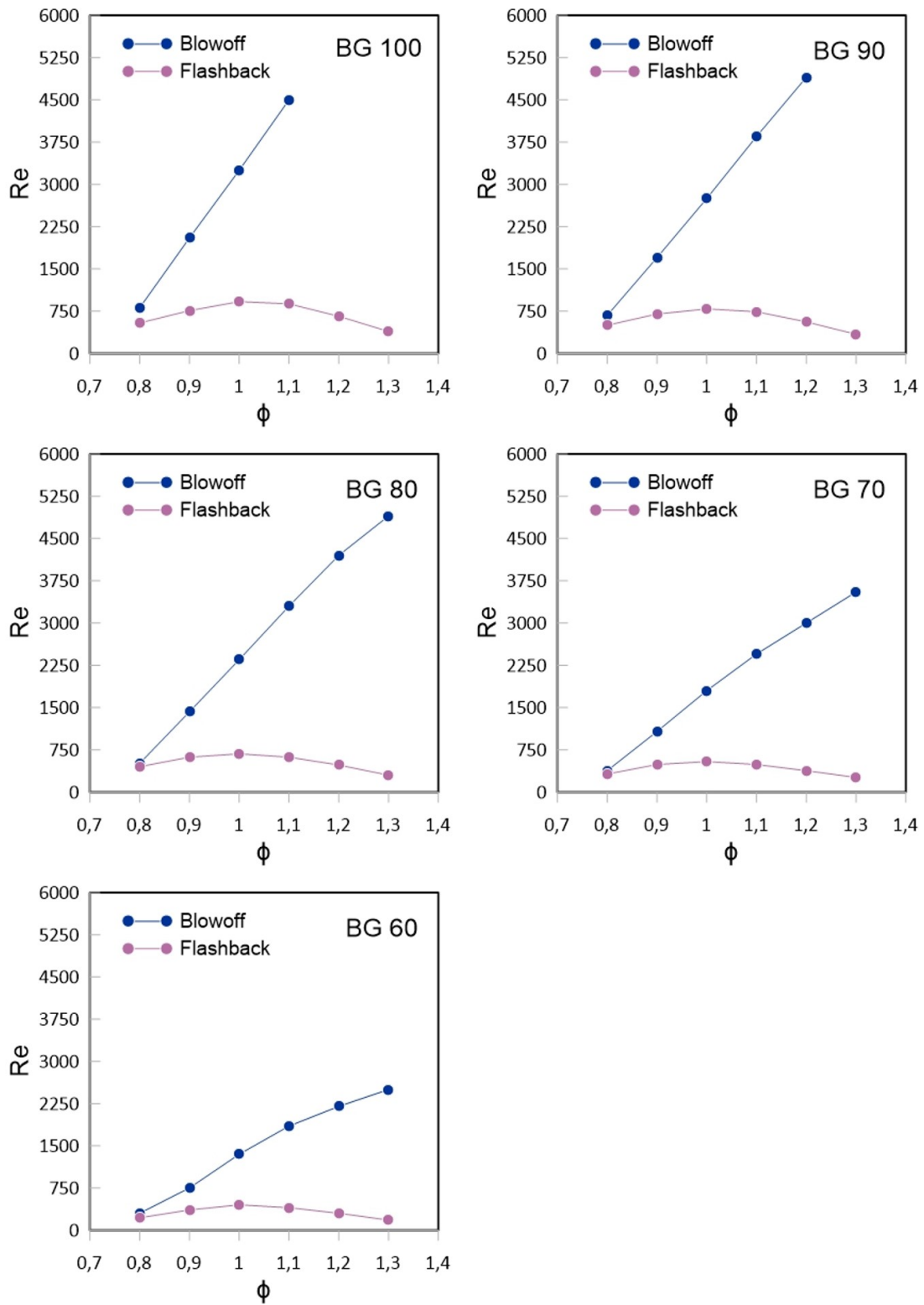


Figura B.3: Curvas de *flashback* e *blowoff* para tubo de Bunsen com $d = 14$ mm.