

Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics

Modelagem e simulação do processo de formação do biogás

Marline Ilha da Silva¹

Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada - PPGMap, UFRGS, Porto Alegre, RS

Álvaro Luiz de Bortoli²

Departamento de Matemática Pura e Aplicada - DMPA, UFRGS, Porto Alegre, RS

Resumo. O processo de transformação da biomassa em biogás, conhecido como *digestão anaeróbia* (*Anaerobic Digestion - AD*), tem se tornado uma importante fonte de pesquisa nos últimos anos. O grande interesse neste processo deve-se ao fato desta transformação apresentar vantagens para a natureza e, conseqüentemente, para o ser humano. Uma das vantagens é a transformação de lixo em algo produtivo, que diminui a quantidade de gases tóxicos lançados na atmosfera e ainda gera energia utilizável. Neste trabalho, será apresentado o processo de digestão anaeróbia, incluindo a modelagem química e matemática do problema. Após a modelagem, o objetivo é simular este processo, resolvendo numericamente as equações diferenciais do problema. Por fim, são apresentados resultados numéricos que concordam com os dados encontrados na literatura.

Palavras-chave. Biomassa, Digestão anaeróbia, Biogás, Modelagem, Simulação

1 Introdução

Nos últimos anos, com o aumento do custo do petróleo e com suas reservas mundiais se esgotando, a necessidade do desenvolvimento de fontes de energia alternativa a partir de recursos locais vem aumentando rapidamente. Um dos recursos disponíveis e que tem grande possibilidade de desenvolvimento e viabilidade é a *biomassa* [3]. De modo geral, a biomassa é a matéria-prima mais abundante do mundo, constituída por substâncias de origem orgânica (vegetal, animal e microorganismos) e, ao contrário das fontes fósseis de energia, como o petróleo e o carvão mineral, a biomassa é renovável em curto intervalo de tempo [1, 3].

Através do processo de digestão anaeróbia [10], obtém-se um gás de grande relevância para a geração de energia, conhecido como metano, representado pela fórmula química CH_4 . O metano é o principal componente do biogás, classificado como biocombustível que pode auxiliar o ser humano a se emancipar da dependência dos combustíveis fósseis.

O biogás pode ser usado como combustível em substituição do gás natural ou do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), ambos extraídos de reservas minerais. Além disso, pode ser utilizado na produção rural como, por exemplo, no aquecimento de instalações para animais muito sensíveis ao frio ou no aquecimento de estufas de produção vegetal, e pode

¹marline.ilhadasilva@gmail.com

²dbortoli@mat.ufrgs.br

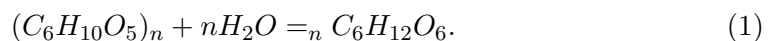
ser usado também na geração de energia elétrica, através de geradores elétricos acoplados a motores de explosão adaptados ao consumo de gás.

2 Modelagem

O processo de digestão anaeróbia é complexo e sensível, formado por várias etapas de interações metabólicas realizado por uma comunidade bem organizada de populações microbianas. Todo o processo de digestão anaeróbia pode ocorrer em quatro fases:

1) Hidrólise

A degradação anaeróbia começa com a fase de hidrólise, na qual moléculas complexas, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos são decompostas em monômeros e oligômeros solúveis. A hidrólise é catalisada por enzimas excretadas a partir de bactérias, tais como a celulase, protease e lipase. Os produtos finais desta reação são os açúcares solúveis, aminoácidos, glicerol e ácidos carboxílicos de cadeia longa [6]. Este processo pode ser representado pela seguinte reação



2) Acidogênese

Neste processo, as bactérias acidogênicas transformam os compostos orgânicos de cadeia simples, geralmente de cadeia curta (volátil) em ácidos, cetonas e álcoois [4]. As concentrações específicas dos produtos formados nesta fase varia com o tipo de bactérias bem como com as condições de cultura, tais como temperatura e pH. A Tabela 1 mostra exemplos de produtos obtidos na fase de acidogênese, suas respectivas reações químicas e a energia livre de Gibbs, ΔG° , referente a cada reação.

Tabela 1: Exemplos de produtos obtidos na fase acidogênica.

Produtos	Reações	ΔG° (KJ/mol)
Ácido butírico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	-264,19
Ácido láctico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$	-197,62
Ácido acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	-221,9
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$	-234,88

3) Acetogênese

Ocorre através da fermentação de hidratos de carbono e resulta em combinação de acetato, CO_2 e H_2 . O papel do hidrogênio como intermediário é de importância fundamental para as reações do processo de digestão anaeróbia. Ácidos graxos de cadeia longa, formados a partir da hidrólise de lípidos, são oxidados para acetato ou propionato e gás hidrogênio é formado [7]. Na Tabela 2 são mostradas as principais

reações que ocorrem na fase de acetogênese e o respectivo valor do ΔG° para cada uma das reações.

Tabela 2: Exemplos de reações que ocorrem na fase acetogênica.

Reações	ΔG° (KJ/mol)
$C_4H_8O_2 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2H_2$	48
$2C_4H_8O_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow 4C_2H_4O_2 + CH_4$	-35
$2C_4H_8O_2 + 4H_2O \rightarrow 4C_2H_4O_2 + 4H_2$	96

4) Metanogênese

A metanogênese é o último estágio da decomposição anaeróbia, fase em que o metano é produzido. Este passo é realizado por microorganismos metanogênicos que são estritamente anaeróbios (não necessitam de oxigênio para o crescimento) [5]. Neste estágio, as arqueas metanogênicas (bactérias que vivem em meios estritamente anaeróbios e que obtêm energia através da produção de metano) convertem principalmente o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono em metano. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais [8]:

- Metanogênicas acetoclásticas: formam metano a partir do ácido acético ou metanol. São os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia, responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* (formato de cocos) e *Methanosaeta* (formato de filamentos).
- Metanogênicas hidrogenotróficas: praticamente todas as espécies conhecidas de bactérias metanogênicas são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*.

Além das reações metanogênicas, a inter-conversão entre hidrogênio e acetato catalisado por bactérias homoacetogênicas também desempenha papel importante na via de formação de metano. Os homoacetógenos podem oxidar ou sintetizar acetato dependendo da concentração externa de hidrogênio. Isto torna o hidrogênio capaz de competir com vários micróbios diferentes, incluindo metanógenos [2]. As reações relacionadas à fase de metanogênese são apresentadas na Tabela 3, juntamente com o valor do ΔG° referente a cada reação.

Tabela 3: Reações relacionadas à fase de metanogênese.

Nomenclatura	Reações	ΔG° (KJ/mol)
Metanogênese hidrogenotrófica	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131
Metanogênese acetoclástica	$C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-36
Oxidação do acetato	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	104
Homoacetogênese	$4H_2 + CO_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2H_2O$	-104

2.1 Formulação matemática e química do processo

A formulação matemática do processo de digestão anaeróbia está associada ao mecanismo químico das quatro fases descritas anteriormente: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A partir deste mecanismo, o modelo matemático é obtido de acordo com as reações químicas apresentadas no processo de digestão anaeróbia. Esta modelagem fornece um conjunto de equações diferenciais ordinárias, as quais, na maioria das vezes são resolvidas numericamente.

A equação estequiométrica geral de qualquer processo químico pode ser definida da seguinte forma:

$$\sum_{j=1}^{N_s} \nu_j Y_j = 0, \quad (2)$$

sendo ν_j o coeficiente estequiométrico da j -ésima espécie Y_j e N_s o número de espécies. Os coeficientes estequiométricos são negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Além disso, ao multiplicar os coeficientes estequiométricos pelo mesmo escalar, a equação química se refere ao mesmo processo químico.

As taxas para reações elementares podem ser calculadas a partir da lei de ação das massas, proposta por Waage e Guldberg, em 1864 [9], pela fórmula

$$r_i = k_i \prod_j^{N_s} Y_j^{\nu_{ij}}, \quad (3)$$

sendo Y_j a concentração molar das espécies j , r_i a taxa de reação e k_i o coeficiente de taxa que pode ser calculado por

$$k_i = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}, \quad (4)$$

sendo ΔG° a energia livre de Gibbs, $R = 8,3144\text{J/Kmol}$ a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta (em Kelvins).

A partir das taxas de produção das espécies e das taxas de reação r_i escreve-se o sistema cinético de equações diferenciais ordinárias (*Ordinary Differential Equations - ODEs*), da seguinte maneira:

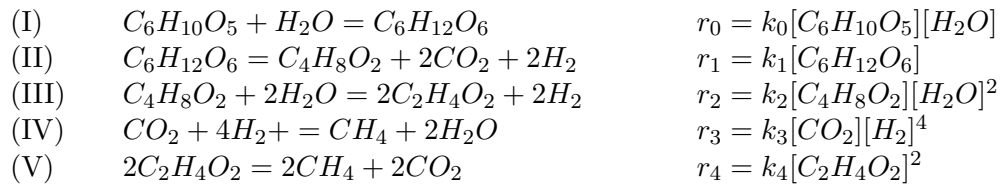
$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_i^{N_R} \nu_{ij} r_i, \quad j = 1, \dots, N_s. \quad (5)$$

Em geral, o sistema cinético das ODEs é de primeira ordem e não linear, uma vez que contém derivadas de primeira ordem em relação ao tempo e a derivada temporal é usualmente uma função não linear das concentrações. Cada espécie participa de várias reações, sendo as taxas de produção das espécies acopladas. Dessa forma, utiliza-se o método Runge-Kutta44 para resolução das equações, sendo um dos métodos mais precisos para obter soluções aproximadas para este tipo de problema.

3 Simulação Numérica

O sistema cinético de ODEs é baseado no mecanismo do processo de digestão anaeróbia, considerando as reações químicas das fases: (I) hidrólise, (II) acidogênese, (III) acetogênese e metanogênese ((IV) metanogênese hidrogenotrófica e (V) metanogênese acetoclástica).

Utilizando a lei de ação de massa, as taxas r_0 a r_4 dos passos de reação são calculadas a partir das concentrações das espécies e dos coeficientes de velocidade. Assim,



O cálculo da produção das concentrações baseia-se na equação (5). Dessa maneira, tem-se o seguinte conjunto de oito ODEs para resolver:

- 1) $\frac{d}{dt}[C_6H_{10}O_5] = -k_0[C_6H_{10}O_5][H_2O]$
- 2) $\frac{d}{dt}[C_6H_{12}O_6] = k_0[C_6H_{10}O_5][H_2O] - k_1[C_6H_{12}O_6]$
- 3) $\frac{d}{dt}[C_4H_8O_2] = k_1[C_6H_{12}O_6] - k_2[C_4H_8O_2][H_2O]^2$
- 4) $\frac{d}{dt}[C_2H_4O_2] = 2k_2[C_4H_8O_2][H_2O]^2 - 2k_4[C_2H_4O_2]^2$
- 5) $\frac{d}{dt}[CH_4] = k_3[CO_2][H_2]^4 + 2k_4[C_2H_4O_2]^2$
- 6) $\frac{d}{dt}[CO_2] = 2k_1[C_6H_{12}O_6] - k_3[CO_2][H_2]^4 + 2k_4[C_2H_4O_2]^2$
- 7) $\frac{d}{dt}[H_2] = 2k_1[C_6H_{12}O_6] + 2k_2[C_4H_8O_2][H_2O]^2 - 4k_3[CO_2][H_2]^4$
- 8) $\frac{d}{dt}[H_2O] = -k_0[C_6H_{10}O_5][H_2O] - 2k_2[C_4H_8O_2][H_2O]^2 + 2k_3[CO_2][H_2]^4$

Utilizando o valor de ΔG° , para temperatura de 25°C (ver Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3) de cada reação específica, obtém-se os seguintes valores para as constantes procuradas: $k_1 = 1,1125$, $k_2 = 0,9808$, $k_3 = 1,054$ e $k_4 = 1,015$.

A Figura 1 mostra o comportamento das concentrações, no decorrer do tempo, das oito espécies químicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia, descrito anteriormente.

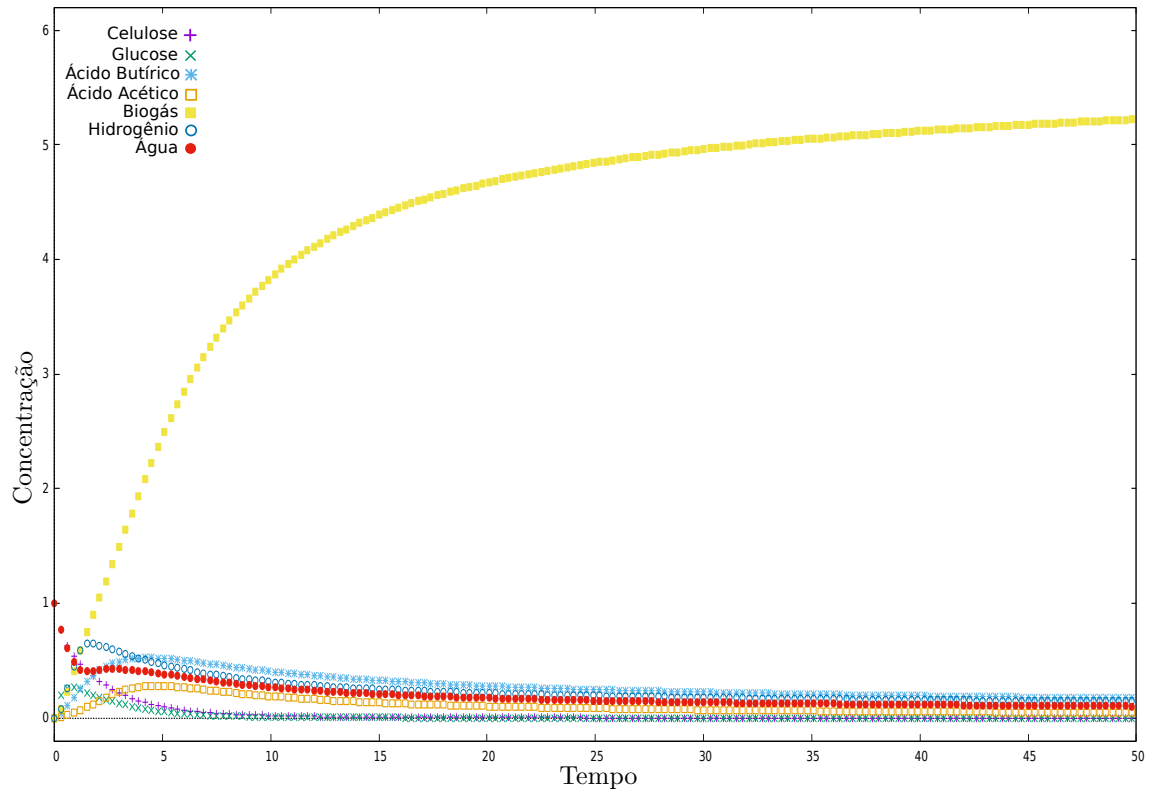


Figura 1: Concentrações das espécies intermediárias do processo de digestão anaeróbia e concentração de biogás resultante.

O resultado da simulação mostra o comportamento da formação de biogás e sua progressão no tempo. Além disso, observa-se o decaimento do substrato inicial (celulose) e também das espécies intermediárias.

4 Conclusões

A produção de biogás esta associada as necessidades econômicas das comunidades humanas, a conservação da natureza e o fim da degradação ecológica. Este processo de produção de energia alternativa também gera outros materiais valiosos como fertilizantes, condicionadores do solo, alimentos para animais, etc. Outros benefícios desta tecnologia podem ser vistos também, por exemplo, na redução de problemas de odor, controle de patógenos de microorganismos, proteção de recursos hídricos, entre outros. Uma compreensão mais profunda sobre a tecnologia anaeróbia é o ponto-chave para a produção prática do biogás. Este trabalho apresenta o comportamento da formação deste

valioso biocombustível. A partir do processo de hidrólise obteve-se a glucose $C_6H_{12}O_6$. Considerando a glucose como reagente, a reação global para a formação de biogás é $C_6H_{12}O_6 = 3CH_4 + 3CO_2$. Isto indica que para 1kmol com 100% de glucose obtém-se 6kmol de biogás, o que esta de acordo com o resultado obtido.

Referências

- [1] P. Basu. *Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design*. Academic. Press. Burlington, MA, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [2] Boe, K. Online monitoring and control of the biogas process. PhD thesis, Institute of Environment and Resources. Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, May 2006. ISBN 87-91855-10-1.
- [3] P. A. M. Claassen, A. M. Lopez Contreras, J. B. van Lier, E. W. J. van Niel, L. Sijtsma, A. J. M. Stams, S. S. de Vries, and R. A. Weusthuis. Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Appl. Microbiol Biotechnol*, 52: 741–755, 1999. DOI: 10.1007/s002530051586.
- [4] K. Ostrem. Greening Waste: Anaerobic Disgestion for Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. PhD thesis, School of Engineering and Applied Science, Columbia University, may 2004.
- [5] Z. Prokopová, and R. Prokop. Modelling and simulation of dry anaerobic fermentation. *European Conference on Modelling and Simulation*, 200–205, 2010. DOI: 10.7148/2010-0200-0205.
- [6] M. Ralph, and G. J. Dong. *Environmental Microbiology*. John Wiley and Sons, 2^a ed., 2010. ISBN 978-0-470-17790-7.
- [7] N. H. S. Ray, M. K. Mohanty, and R. C. Mohanty. Anaerobic digestion of kitchen wastes: “biogas production and pretreatment of wastes, a review”. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3: 2250–3153, 2013. ISSN 2250-3153.
- [8] D. I. M. Schön, Numerical Modelling of Anaerobic Digestion Processes in Agricultural Biogas Plants. Dissertation, Innsbruck, Februar, 2009.
- [9] T. Turányi, and A. S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. DOI 10.1007/978-3-662-44562-4.
- [10] K. Zieminski and M. Frac. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11: 4127–4139, 2012. DOI: 10.5897/AJBX11.054.