

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

Identificação de Modelos Dinâmicos para Biorreatores Anaeróbicos

por

Walter Mendes Haselein

Trabalho submetido como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Mestre em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Diego Eckhard
Orientador

Porto Alegre, Abril de 2017.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Haselein, Walter Mendes

Identificação de Modelos Dinâmicos para Biorreatores Anaeróbicos / Walter Mendes Haselein.—Porto Alegre: PPG-MAp da UFRGS, 2017.

94 p.: il.

Dissertação (Mestrado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2017.

Orientador: Eckhard, Diego

Dissertação: Matemática Aplicada,
Mestrado, Dissertação

Identificação de Modelos Dinâmicos para Biorreatores Anaeróbicos

por

Walter Mendes Haselein

Trabalho submetido ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Sistemas não-Lineares e Biomatemática

Orientador: Prof. Dr. Diego Eckhard

Banca examinadora:

Profa. Dra. Maria Cristina Varriale
PPGMAp-UFRGS

Profa. Dra. Lucíola Campestrini
PPGEE-UFRGS

Prof. Dr. Odorico Konrad
PPGAD-Univates

Dissertação apresentada e aprovada em
Abril de 2017.

Prof. Dr. Carlos Hoppen
Coordenador

"A verdade pode ser intrigante. Pode dar algum trabalho lidar com ela. Pode ser contra-intuitiva. Ela pode contradizer preconceitos profundamente enraizados. Pode não se coadunar com o que queremos desesperadamente que seja verdade. Mas nossas preferências não determinam o que é verdade. Para mim, é muito melhor compreender o universo como ele realmente é do que persistir no engano, por mais satisfatório e tranquilizador que possa parecer. Eu não quero acreditar, eu quero saber!"

Carl Sagan

AGRADECIMENTO

À minha família, por sempre oferecer apoio e suporte na realização dos meus objetivos. Ao professor Diego Eckhard, pela orientação e pelos ensinamentos, os quais foram essenciais na execução deste trabalho. À colega e amiga Camilla Poletto, que me acompanhou durante todo esse tempo, seja nas horas de aula e estudo, seja nos momentos de descontração. A todos os professores que de alguma forma contribuíram na minha formação, incentivando e compartilhando suas experiências e conhecimentos. Aos funcionários do Instituto de Matemática e Estatística e do PPGMAp, sempre prestativos e atenciosos.

Sumário

| | |
|---|------------|
| LISTA DE FIGURAS | x |
| LISTA DE TABELAS | xiv |
| LISTA SIGLAS E SÍMBOLOS | xv |
| RESUMO | xix |
| ABSTRACT | xx |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2 BIORREADORES | 4 |
| 2.1 Tipos de Biorreatores | 4 |
| 2.1.1 Biorreatores Aeróbicos | 4 |
| 2.1.2 Biorreatores Anaeróbicos | 5 |
| 2.1.3 Biorreatores Híbridos | 5 |
| 2.2 Modos de operação de um biorreator | 6 |
| 2.2.1 Modo Batelada (fermentação descontínua) | 6 |
| 2.2.2 Modo Semibatelada (fermentação semicontínua) | 8 |
| 2.2.3 Modo Contínuo (fermentação contínua) | 9 |
| 2.3 Processos bioquímicos da digestão anaeróbica | 11 |
| 2.3.1 Hidrólise | 12 |
| 2.3.2 Acidogênese | 12 |
| 2.3.3 Acetogênese | 13 |
| 2.3.4 Metanogênese | 13 |
| 2.4 Modelo Matemático | 15 |
| 2.4.1 Modelo Balanço de Massa | 16 |
| 2.4.2 Modelagem das taxas de crescimento específico | 18 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3 | MÉTODOS NUMÉRICOS | 21 |
| 3.1 | Soluções Numéricas para Equações Diferenciais Ordinárias | 22 |
| 3.1.1 | Método de Euler | 24 |
| 3.1.2 | Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem | 25 |
| 3.2 | Métodos Numéricos para Otimização | 27 |
| 3.2.1 | Método de Newton | 28 |
| 3.2.2 | Método Simplex de Nelder-Mead | 30 |
| 4 | IDENTIFICAÇÃO DO MODELO PARA BIORREATORES ANA- ERÓBICOS DO TIPO SEMIBATELADA | 34 |
| 4.1 | Simulação do modelo | 36 |
| 4.2 | Identificação de parâmetros | 37 |
| 4.3 | Identificabilidade do modelo | 38 |
| 4.3.1 | Definição dos parâmetros identificáveis | 42 |
| 5 | RESULTADOS | 44 |
| 5.1 | Resultados para o modelo sem a variável de estado de CO_2 inorgânico | 46 |
| 5.1.1 | Parâmetros para o modelo de Monod sem mortalidade | 47 |
| 5.1.2 | Parâmetros para o modelo de Monod com mortalidade | 51 |
| 5.1.3 | Parâmetros para o modelo de Haldane sem mortalidade | 56 |
| 5.1.4 | Parâmetros para o modelo Haldane com mortalidade | 61 |
| 5.2 | Resultados para o modelo com a variável de estado de CO_2 inorgânico | 65 |
| 5.2.1 | Parâmetros para o modelo de Monod sem mortalidade | 66 |
| 5.2.2 | Parâmetros para o modelo de Monod com mortalidade | 70 |
| 5.2.3 | Parâmetros para o modelo de Haldane sem mortalidade | 75 |
| 5.2.4 | Parâmetros para o modelo de Haldane com mortalidade | 79 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.3 | Discussão dos Resultados | 85 |
| 6 | CONCLUSÕES | 89 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |

Lista de Figuras

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1 | Fluxograma das fases da digestão anaeróbica | 14 |
| Figura 2.2 | Gráfico do modelo de Monod | 19 |
| Figura 2.3 | Gráfico do modelo de Haldane | 20 |
| Figura 4.1 | Comparação entre a solução genérica e a solução com parâmetros identificados | 41 |
| Figura 5.1 | Biorreatores de bancada com 1 litro. | 45 |
| Figura 5.2 | Coletores usados para medição da vazão de biogás. | 45 |
| Figura 5.3 | Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 48 |
| Figura 5.4 | Volumes de gás total para modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 48 |
| Figura 5.5 | Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 49 |
| Figura 5.6 | Volumes de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 50 |
| Figura 5.7 | Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 | 51 |
| Figura 5.8 | Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{2.2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 | 51 |
| Figura 5.9 | Vazão de gás para o modelo de Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 52 |
| Figura 5.10 | Volumes de gás para o modelo de Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 53 |
| Figura 5.11 | Vazão de gás para o modelo de Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 54 |
| Figura 5.12 | Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 54 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 5.13 | Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 | 55 |
| Figura 5.14 | Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 | 56 |
| Figura 5.15 | Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 57 |
| Figura 5.16 | Volumes de gás produzido no modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 58 |
| Figura 5.17 | Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 59 |
| Figura 5.18 | Volumes de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 59 |
| Figura 5.19 | Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 | 60 |
| Figura 5.20 | Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 | 61 |
| Figura 5.21 | Vazão de gás para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 62 |
| Figura 5.22 | Volumes de gás total para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%. | 63 |
| Figura 5.23 | Vazão de gás para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 63 |
| Figura 5.24 | Volumes de gás total para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%. | 64 |
| Figura 5.25 | Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 | 65 |
| Figura 5.26 | Vazão de gás do modelo Haldane comm mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 | 65 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.27 | Vazão de gás para o modelo Monod sem Mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. | 67 |
| Figura 5.28 | Volumes de gás total para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. . . . | 68 |
| Figura 5.29 | Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 68 |
| Figura 5.30 | Volume total de gás para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. . . . | 69 |
| Figura 5.31 | Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 | 70 |
| Figura 5.32 | Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{2.2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 | 70 |
| Figura 5.33 | Vazão de gás para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. | 72 |
| Figura 5.34 | Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. . . . | 72 |
| Figura 5.35 | Vazão de gás para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 73 |
| Figura 5.36 | Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. . . . | 73 |
| Figura 5.37 | Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 | 74 |
| Figura 5.38 | Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{2.2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 | 75 |
| Figura 5.39 | Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. | 76 |
| Figura 5.40 | Volumes de gás total para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. . . . | 76 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.41 | Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 77 |
| Figura 5.42 | Volumes de gás total para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 77 |
| Figura 5.43 | Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 | 78 |
| Figura 5.44 | Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 | 78 |
| Figura 5.45 | Vazão de gás para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. | 80 |
| Figura 5.46 | Volumes de gás total para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar. | 80 |
| Figura 5.47 | Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico. | 81 |
| Figura 5.48 | Taxa de crescimento das bactérias metanogênicas em função da concentração dos ácidos graxos. | 81 |
| Figura 5.49 | Vazão de gás para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 82 |
| Figura 5.50 | Volumes de gás total para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar. | 83 |
| Figura 5.51 | Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico. | 83 |
| Figura 5.52 | Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico. | 84 |
| Figura 5.53 | Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 | 84 |
| Figura 5.54 | Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 | 85 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Descrição das variáveis de estado e dos parâmetros do modelo balanço de massa | 17 |
| Tabela 5.1 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod sem mortalidade. | 50 |
| Tabela 5.2 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod com mortalidade. | 55 |
| Tabela 5.3 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane sem mortalidade. | 60 |
| Tabela 5.4 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane sem mortalidade. | 64 |
| Tabela 5.5 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod sem mortalidade. | 69 |
| Tabela 5.6 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo Monod com mortalidade. | 74 |
| Tabela 5.7 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo Haldane sem mortalidade. | 78 |
| Tabela 5.8 | Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane com mortalidade. | 84 |
| Tabela 5.9 | Tabela com os valores da função objetivo determinados pela identificação do modelo a partir dos dados $v_{1,2}$ e $v_{2,2}$ levando em conta os demais dados que continham a quantidade de gás gerada com a mesma inserção de substrato | 88 |

LISTA SIGLAS E SÍMBOLOS

Lista de Siglas

| | |
|--------|---|
| COD | Concentração da demanda química de oxigênio |
| PVI | Problema de valor inicial |
| VFA | Ácidos graxos voláteis |
| pH | Potencial hidrogeniônico (acidez) |
| CO_2 | Gás carbônico |
| CH_4 | Gás metano |

Lista de Símbolos

| | |
|-------|--|
| x_1 | Concentração de bactérias acidogênicas |
| x_2 | Concentração de bactérias metanogênicas |
| S_1 | Concentração de substrato orgânico |
| S_2 | Concentração de ácidos graxos |
| Z | Alcalinidade |
| C | Concentração de gás carbônico |
| D | Taxa de diluição |
| k_1 | Coefficiente de degradação do substrato orgânico |
| k_2 | Coefficiente de produção de ácidos graxos |
| k_3 | Coefficiente de degradação de ácidos graxos |

| | |
|---------------|---|
| k_4 | Coeficiente de produção de CO_2 a partir de x_1 |
| k_5 | Coeficiente de produção de CO_2 a partir de x_2 |
| k_6 | Coeficiente de produção de metano |
| q_c | Taxa de fluxo de CO_2 |
| k_c | Coeficiente de consumo de CO_2 |
| v_1 | Velocidade de reação na acidogênese |
| v_2 | Velocidade de reação na metanogênese |
| μ_{m1} | Taxa de crescimento máxima da biomassa acidogênica |
| μ_{m2} | Taxa de crescimento máxima da biomassa metanogênica |
| K_{S1} | Parâmetro de saturação associado a S_1 |
| K_{S2} | Parâmetro de saturação associado a S_2 |
| K_{I1} | Parâmetro de inibição associado a S_1 |
| K_{I2} | Parâmetro de inibição associado a S_2 |
| c_1 | Taxa de mortalidade das bactérias acidogênicas |
| c_2 | Taxa de mortalidade das bactérias metanogênicas |
| D_h^+ | Diferenças progressivas |
| D_h^- | Diferenças regressivas |
| \mathcal{O} | Ordem do erro de aproximação |
| ETL | Erro de truncamento local |
| ∇f | Gradiente da função f |

| | |
|-----------|--|
| J_f | Jacobiana da função f |
| H_f | Hessiana da função f |
| x_r | Ponto de reflexão no método simplex de Nelder-Mead |
| x_e | Ponto de expansão no método simplex de Nelder-Mead |
| x_{ce} | Ponto de contração externa no método simplex de Nelder-Mead |
| x_{ci} | Ponto de contração interna no método simplex de Nelder-Mead |
| $v_{1.2}$ | Vetor identificado a partir dos dados experimentais de inserção de 1% de substrato |
| $v_{2.2}$ | Vetor identificado a partir dos dados experimentais de inserção de 2% de substrato |

RESUMO

Biorreatores anaeróbicos são sistemas que utilizam bactérias para degradar substratos orgânicos na ausência de oxigênio e produzir biogás. Neste trabalho foram propostos modelos matemáticos para a dinâmica de biorreatores anaeróbicos do tipo semibatelada, levando em conta sua complexidade e diferentes aspectos no desenvolvimento dos micro-organismos agentes. A estrutura do sistema considerou a presença ou não de termos de mortalidade e adotou um modelo de caráter não-linear. Dessa forma, foi necessário o estudo de técnicas computacionais capazes de simular os fenômenos envolvidos na operação de um biorreator, bem como analisar métodos de otimização necessários para identificar os parâmetros dos modelos que os descrevem. A identificação foi feita através do método de minimização do erro de simulação, o qual resolve um problema de otimização que minimiza o somatório dos quadrados dos erros entre os dados do experimento e a simulação do sistema. Foram realizados testes para verificar a identificabilidade do modelo. Dados coletados de experimentos em biorreatores foram empregados para validar os modelos desenvolvidos.

ABSTRACT

Anaerobic bioreactors are systems that use bacteria to degrade organic substrate in oxygen absence and produce Biogas. In this work, mathematical models were proposed to describes the fed-batch anaerobic bioreactors dynamics, taking into account their complexity and many aspects of microorganisms development. The system structure considered the presence or not of mortality rates and adopted a non-linear behavior to the model. Therefore, was necessary the study of computational techniques able to simulate the involved processes. The identification was made through the minimization method of simulation error, which solves an optimization problem that minimizes the sum of quadratic error between the experiment data and system simulation. Tests were applied to verify the model identificability. Collected data from real experiments in bioreactors were used to validate the developed models.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico tem acarretado severas consequências ao meio ambiente. Os danos decorrentes da produção industrial e agrícola vem sendo uma das grandes preocupações de órgãos ambientais, que buscam controlar com bastante rigor o que é descartado por esses meios. Além disso, o crescimento do consumo energético tem provocado a necessidade de se obter fontes de energia renováveis, uma vez que as não renováveis tradicionais, geradas a partir dos combustíveis fósseis como petróleo e carvão mineral, podem não atender a demanda futura, e também são agressivas ao meio ambiente [1]. Dessa forma, a busca por alternativas sustentáveis que não interrompam o desenvolvimento econômico e substituam as fontes usuais de energia são cada vez mais incentivadas.

O avanço tecnológico pode contribuir para esse fim. Com o estudo e o aprimoramento de ferramentas tecnológicas que permitam a utilização de agentes biológicos, a biotecnologia tem se apresentado como um interessante caminho na aliança entre progresso econômico e sustentabilidade. Diversas pesquisas apontam bom retorno da aplicação desses conhecimentos no controle de poluição e desenvolvimento de combustíveis e energia limpa [27]. Biorreatores, em particular, são sistemas que aliam o descarte de resíduos orgânicos industriais e agrícolas à geração de alguns produtos como gás metano, por exemplo, que pode ser reaproveitado domesticamente como gás de cozinha ou ainda na obtenção de energia elétrica e combustível veicular [11]. Esse subproduto é gerado a partir da digestão anaeróbica de micro-organismos que, na ausência de oxigênio, convertem a biomassa (matéria orgânica) em biogás através de reações químicas e biológicas. Sendo assim, faz-se importante entender os fenômenos envolvidos no funcionamento de um biorreator para poder utilizá-lo da melhor forma possível.

A compreensão dos processos de um biorreator torna essencial a busca por modelos matemáticos que representem sua dinâmica. Esses modelos permitem simular as atividades desses sistemas, possibilitando o controle e a otimização de sua operação. Além disso, experimentos práticos muitas vezes são demorados e custosos, o que torna ainda mais interessante o desenvolvimento desses modelos. Na literatura, encontram-se diversas modelagens para esse sistema, algumas bastante simples e outras mais complexas [11]. Desse modo, um dos enfoques deste trabalho é na obtenção de um modelo confiável que retrate com precisão os fenômenos envolvidos na operação de um biorreator anaeróbico.

A estrutura dos modelos utilizados na descrição dos processos de um biorreator é baseada, geralmente, nas leis de conservação de massa e energia do meio. A partir disso, o mecanismo matemático mais empregado nessa representação é um conjunto de equações diferenciais ordinárias parametrizadas, capazes de descrever as características particulares de cada biorreator. Entretanto, a complexidade dessas equações requer o uso de métodos computacionais que possibilitem obter a solução numérica para o sistema. Por isso, neste trabalho são apresentadas algumas técnicas que podem ser aplicadas na resolução desse problema.

Outro aspecto importante no desenvolvimento de modelos matemáticos é sua validação. Demonstrar que a modelagem adquirida é capaz de simular com precisão os processos de um biorreator é essencial para a confiabilidade do modelo proposto. Uma das maneiras de se realizar a validação é através da identificação dos parâmetros que, a partir de experimentos práticos de um biorreator real, possibilite estimar o valor das constantes que estão envolvidas na descrição do modelo. Esses valores devem atender aos requisitos do modelo e torná-lo fiel ao comportamento da dinâmica específica do biorreator cujos dados foram extraídos. Em outras palavras, cada biorreator gera modelos com parâmetros distintos. Para realizar a identificação, é fundamental que se apliquem algoritmos de otimização, que minimizem o erro entre os dados que são fornecidos experimentalmente e os oriundos do modelo.

Nos resultados apresentados neste trabalho, dados experimentais que continham a saída de gás de alguns biorreatores anaeróbicos foram utilizados para validar o modelo. Para isso, aplicou-se o algoritmo de mínimos quadrados, que minimizou o erro quadrático entre as vazões de gás obtidas pelo experimento e as reproduzidas computacionalmente. Além disso, diferentes dinâmicas foram adotadas para representar o desenvolvimento das populações de micro-organismos. Propôs-se também a configuração do sistema por dois modelos distintos, sendo um mais simplificado e outro mais complexo, com o objetivo de definir qual dos casos é mais apropriado para aplicação.

O trabalho é disposto da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os biorreatores, definindo seu conceito, sua classificação a partir da digestão dos micro-organismos, distinguindo seus modos de operação, descrevendo os fenômenos bioquímicos envolvidos na digestão anaeróbica e exibindo uma configuração geral para a modelagem matemática de um biorreator. A seguir, no capítulo 3, são abordados métodos que obtêm a solução numérica para equações diferenciais, necessários para a simulação do modelo, assim como técnicas de otimização indispensáveis para realizar a identificação dos seus parâmetros. Logo após, o capítulo 4 mostra o que está envolvido na identificação de parâmetros de um modelo e analisa a identificabilidade do sistema proposto para representar a dinâmica do biorreator, verificando quais constantes podem ser identificadas. Então, no capítulo 5, são apresentados os resultados adquiridos na identificação dos parâmetros dos diferentes modelos propostos, realizados com base em dados experimentais, e também é feita uma discussão acerca das respostas obtidas. Por fim, no capítulo 6, são feitas conclusões sobre as contribuições deste trabalho e considerações a respeito de possíveis trabalhos futuros.

2 BIORREATORES

Biorreatores são sistemas ou equipamentos nos quais concentrações de bactérias realizam a transformação da biomassa em algum produto [11]. A biomassa é a matéria orgânica que pode ser transformada em energia a partir de reações químicas e biológicas. Ela pode ser originada de efluentes urbanos ou industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo), resíduos agrícolas e rejeitos florestais (madeira) [1]. O produto final varia de acordo com a matéria-prima e com as tecnologias utilizadas na obtenção da energia. Uma dessas tecnologias mais eficazes é o biorreator.

O desenvolvimento dos biorreatores ocorre de acordo com o produto a ser gerado e as exigências dos agentes biológicos envolvidos, resultando um ambiente favorável à aceleração da decomposição dos resíduos orgânicos. Neles, se mantém um meio de cultivo líquido, o que permite o monitoramento de alguns parâmetros envolvidos no processo, tais como pH, temperatura, concentração de íons, etc [28].

2.1 Tipos de Biorreatores

Em geral, os biorreatores são projetados de 3 formas, de acordo com seu processo de digestão. Esses processos podem ser aeróbicos, anaeróbicos ou híbridos. Tipicamente, os biorreatores são idealizados segundo sua finalidade, e suas dimensões variam de acordo com as possibilidades, que incluem regulamentação governamental, viabilidade financeira, espaço físico disponível, entre outras características [17].

2.1.1 Biorreatores Aeróbicos

Biorreatores Aeróbicos são projetados para se beneficiar da degradação do insumo orgânico através de um ambiente propício para o crescimento de bactérias aeróbicas. Este tipo de biorreator acelera a decomposição do substrato pela adição

de ar e água ao meio, essenciais no processo de digestão aeróbica. Uma das vantagens deste modelo é a maior rapidez na estabilização do sistema. Além disso, são os mais indicados para reações que não conseguem produzir gás metano para converter em energia. O monitoramento da temperatura por meio da massa do substrato e o monitoramento do fluxo de ar pelos respiradouros permite ao operador determinar quais as quantidades de ar e líquido são as ideais para serem adicionadas, resultando em uma atividade biológica mais eficiente [17].

2.1.2 Biorreatores Anaeróbicos

Biorreatores Anaeróbicos mantém um ambiente favorável à degradação de matéria orgânica por bactérias que realizam sua digestão sem a presença de oxigênio. Este tipo de biorreator apresenta algumas vantagens, como a grande capacidade de decompor os insumos orgânicos (até mesmo de maior complexidade), transformando-os em gás metano e, ao mesmo tempo, produzindo lodo residual que pode ser utilizado na agricultura como fertilizante [3, 4]. Este processo também é viável do ponto de vista econômico e ecológico, uma vez que produz gás a uma taxa mais rápida que a normal e ainda reduz a necessidade de emissão de poluentes [17]. O biogás gerado pela atividade dos micro-organismos anaeróbicos pode ser utilizado como combustível para veículos, gás de cozinha ou ainda na geração de energia elétrica [11, 25].

2.1.3 Biorreatores Híbridos

Este processo emprega ambos os métodos anteriores, aerando o substrato na parte superior do reator para acelerar sua decomposição enquanto produz gás na parte inferior por meio da digestão anaeróbica. O objetivo dessa implementação é aproveitar as vantagens de cada um dos estágios, aeróbico e anaeróbico,

combinando a rápida degradação dos resíduos no primeiro com uma geração mais rápida de gás no segundo [17].

Os biorreatores podem ser caracterizados de acordo com o seu modo de operação, isto é, pela forma de cultivo dos micro-organismos agentes no processo [10]. Na próxima seção, serão apresentadas as principais maneiras de se realizar esse cultivo.

2.2 Modos de operação de um biorreator

Os biorreatores podem ter aplicações diversas. Dessa forma, seu gerenciamento deve adequar-se a sua finalidade, levando em conta o tipo de substrato a ser introduzido e administrando essa inserção da melhor maneira possível. Sendo assim, podemos classificá-los conforme sua operação, distinguindo três principais modos: batelada (ou de fermentação descontínua), semibatelada (ou de fermentação semicontínua) e contínua (ou de fermentação contínua).

2.2.1 Modo Batelada (fermentação descontínua)

Neste modo de operação, todo o substrato é introduzido no início do processo. Não há acréscimo nem remoção do material orgânico durante o procedimento, ocasionando uma reação em volume constante [10]. O ambiente no interior do biorreator se altera frequentemente, o que modifica o metabolismo dos micro-organismos agentes, estimulando ou inibindo seu crescimento. Esse fenômeno é complexo, e pode ser descrito por seis fases:

- Fase de atraso: Nesta fase, aparentemente não há crescimento da população dos micro-organismos. Porém, verificou-se através de análises bioquímicas que o metabolismo está em processo de adaptação ao ambiente, indicando que seu desenvolvimento está prestes a começar;

- Fase da aceleração temporária: É uma fase bastante curta, na qual o crescimento se inicia;
- Fase exponencial: Nessa fase o crescimento microbial atinge sua taxa máxima na ausência de agentes inibidores e com o ambiente em condições favoráveis. Contudo, o crescimento exponencial tem duração limitada, uma vez que as condições do meio se alteram e a taxa de aumento das bactérias começa a decrescer;
- Fase da desaceleração: Também é uma fase bastante curta, na qual a concentração de micro-organismos cresce de maneira mais lenta;
- Fase estacionária: Aqui, o desenvolvimento completo da população bacteriana não pode ser atingida devido à exaustão dos nutrientes. Assim, a concentração desses micro-organismos se mantém em uma fase estacionária durante um período;
- Fase de morte: A última fase do ciclo de metabolismo ocorre quando o crescimento cessa em consequência da falta de nutrientes e as bactérias não conseguem mais realizar a digestão.

O processo de fermentação que ocorre neste modo de operação ainda é o mais recorrente nos dias de hoje, especialmente na indústria alimentícia, devido a sua simplicidade e capacidade de gerar diferentes produtos como iogurte, cerveja, vinho, entre outros [9]. Do ponto de vista industrial, este tipo de biorreator se torna atrativo por exigir poucos recursos para sua implementação. Além disso, os riscos de contaminação são menores, o que garante maior pureza no cultivo. Outra vantagem é a capacidade de identificar os materiais envolvidos no processo, uma vez que as condições de controle são mais simples [10]. Por outro lado, estes modelos apresentam algumas desvantagens, como períodos de baixo rendimento e produtividade. Isso se deve à pouca capacidade de se otimizar a ação dos micro-organismos envolvidos. Ademais, a inserção do substrato apenas no início do processo causa efeitos de

inibição do crescimento das bactérias que o consomem, tornando a atividade mais lenta e limitando a carga inicial de matéria orgânica [10].

2.2.2 Modo Semibatelada (fermentação semicontínua)

Este modo de operação difere do anterior pelas sucessivas adições de substrato no biorreator. Esse modelo foi desenvolvido com o objetivo de eliminar os problemas de inibição relacionados ao tipo batelada, fazendo com que as taxas de crescimento dos micro-organismos se aproximem do seu valor máximo e, em consequência disso, aumentem sua produtividade [10]. O rendimento de um biorreator semibatelada depende de diversos fatores, dentre os quais podemos citar: micro-organismos agentes, tipo de substrato, composição do ambiente, temperatura e pH [9].

A inserção dos componentes orgânicos pode ser realizada de diferentes formas, variando de intervalos curtos ou longos entre uma adição e outra. A estratégia de alimentação do biorreator também depende de sua finalidade, e pode ser feita de maneira ininterrupta por um certo intervalo de tempo ou simplesmente adicionada subitamente. O início se dá em um ponto de operação pré-determinado, geralmente na parte final da fase exponencial, e a quantidade introduzida também pode ser fixa ou variar de acordo com as condições do meio. Quando o acréscimo de matéria orgânica é fixo, o volume no interior do biorreator quase não varia, pois a quantidade de líquido que entra equivale ao volume que se perde via evaporação. Além disso, a realimentação do biorreator é feita com volume igual ao do conteúdo extraído do meio fermentativo, o que diminui a concentração de agentes inibidores e estende o processo. Já quando a quantidade adicionada varia, o volume da reação se altera, visto que são consideradas as condições do meio para definir a dose de entrada. Isso possibilita obter um crescimento microbial sempre na sua taxa máxima [20].

O modo semibatelada ainda tem uso limitado em escala industrial, sendo mais empregado no tratamento de resíduos orgânicos que liberam cargas tóxicas [10]. Ainda assim, apresenta algumas vantagens em relação ao modo anterior, tais como maior tempo de duração na dinâmica do biorreator e aumento da sua produção pela diminuição dos efeitos de inibição. Por outro lado, o risco de contaminação é maior, em virtude das seguidas inserções de substrato. Ademais, a alteração frequente do meio de cultivo provoca dificuldades na busca de um ponto de operação ótimo [25]. Os experimentos utilizados na obtenção dos resultados deste trabalho foram concebidos em biorreatores operados neste modo.

2.2.3 Modo Contínuo (fermentação contínua)

Os reatores que utilizam este modo de operação caracterizam-se por agir em um estado cujo fluxo de entrada equivale ao de saída. Em outras palavras, à medida que o substrato é inserido continuamente no sistema, há retirada do produto fermentado, permitindo que a reação alcance um estado de estabilidade. Essa condição mantém constantes as variáveis de estado do sistema durante todo o período em que opera em regime permanente [9].

Os biorreatores contínuos geralmente são implementados em circuito aberto e podem operar por tempos mais longos que os tipos anteriores. Por isso, pode ser considerado o modo de operação mais rico do ponto de vista dinâmico, uma vez que possibilita o estudo de vários fenômenos envolvidos, tais como características de crescimento dos micro-organismos atuantes no processo em tempos mais longos e desenvolvimento de técnicas para resolução de problemas de otimização. Além do mais, permite produções significantes em biorreatores de menor escala [10]. Porém, quando se utilizam reatores de menor capacidade, torna-se indispensável determinar precisamente as suas taxas de entrada e saída [9].

A utilização do método de cultura contínuo visa prolongar a fase exponencial descrita anteriormente, mantendo o sistema neste estágio para que evite alguns fenômenos de inibição e mantenha alta produção. As taxas de produtividade e crescimento da biomassa podem ser otimizadas alterando-se o fluxo de alimentação, e os efeitos causados por fatores físicos ou pelo ambiente de cultivo são mais facilmente analisados, uma vez que quaisquer mudanças observadas no regime permanente podem ser atribuídas exclusivamente a esses efeitos. Outra vantagem da implementação de um processo de fermentação contínuo é que, teoricamente, pode ser operado indefinidamente. Contudo, longos períodos de funcionamento podem acarretar em falhas mecânicas e, portanto, o procedimento deve ser eventualmente interrompido para que seja feita a manutenção do sistema [20].

Em contrapartida, pode-se notar algumas desvantagens na utilização desse modelo. Dentre elas, podemos destacar o alto custo para sua implementação, o que pode inviabilizar o uso deste tipo de sistema em escala industrial. Outro aspecto relevante é a necessidade de se operar geralmente em circuito aberto, o que aumenta as chances de ocorrer contaminação. Esse pode ser o maior problema, visto que essas contaminações podem causar efeitos na digestão dos organismos e perda de produto. Há também a possibilidade de ocorrerem mutações genéticas, resultando em uma espécie mutante que seja menos produtiva [9, 20].

Ainda que este modelo não seja muito comum em escala industrial, ele é amplamente empregado no tratamento de águas residuais [10]. Além disso, esse método também é utilizado em processos de produção de vinagres, etanol e algumas proteínas. Em laboratório, seu uso vem aumentando para se estudar o crescimento e a fisiologia dos micro-organismos [20].

Sistemas de digestão anaeróbica apresentam diversas vantagens em relação aos de digestão aeróbica, pois são capazes de degradar substratos mais complexos e ao mesmo tempo consumir pouca energia. Além do mais, geram pouco resíduo e até mesmo permitem recuperar a energia gasta através da combustão do

metano[4]. Dessa forma, é pertinente conhecer os processos bioquímicos envolvidos nessa digestão.

2.3 Processos bioquímicos da digestão anaeróbica

A bioquímica e a microbiologia responsáveis pelas reações ocorridas na digestão anaeróbica ainda não são completamente compreendidas. Os mecanismos presentes no processo anaeróbico são muito mais complexos que os envolvidos no processo aeróbico. Contudo, estudos recentes têm resultado em interessantes avanços no entendimento dessas complicadas dinâmicas [26].

Basicamente, o processo de digestão anaeróbico consiste em degradar matéria orgânica para produzir metano e gás carbônico, em um ambiente desprovido de oxigênio. Esse processo é realizado por diferentes famílias de bactérias que agem em fases sequenciais, onde cada etapa depende da antecessora. Em cada uma dessas fases, um específico grupo dos micro-organismos pratica seu metabolismo formando componentes que podem ser ingeridos pelos micro-organismos da próxima fase. Essencialmente, podemos dividir o processo de digestão anaeróbica em quatro fases [22]:

- Hidrólise;
- Acidogênese;
- Acetogênese;
- Metanogênese.

Os componentes gerados em cada uma dessas etapas são responsáveis pelo crescimento da biomassa e aumento de energia, e são usados como substratos nos passos posteriores. Se as taxas de crescimento de uma população de micro-

organismos em particular sofrem algum tipo de inibição, a eficiência do sistema fica comprometida, em virtude dessa relação de dependência entre as fases [22].

2.3.1 Hidrólise

Hidrólise é a primeira fase da digestão anaeróbica. Podemos distinguir essa etapa em dois momentos: no primeiro, componentes do material orgânico como lipídios, carboidratos e proteínas reagem com as moléculas de água e são decompostos em substâncias mais simples; no segundo, enzimas secretadas pelas bactérias atuantes convertem esses componentes em monômeros como monossacarídeos, aminoácidos e em uma grande quantidade de ácidos graxos [18, 22]. Geralmente, esse estágio é lento e pode limitar a velocidade de todo o processo, conduzindo uma reação que resulta em baixos índices de degradação. Para acelerar e melhorar a eficiência do processo anaeróbico, pode-se realizar procedimentos de pré-tratamento físicos e químicos, tais como pré-tratamento térmico, adição de ácidos ou bases, desintegração mecânica, etc [26].

2.3.2 Acidogênese

A segunda fase do processo de digestão anaeróbica é realizada por uma determinada família de bactérias, geralmente denominadas acidogênicas. Nesta etapa, os micro-organismos degradam os componentes gerados na fase de Hidrólise, convertendo-os em ácidos graxos (como ácido acético (CH_3COOH), ácido propânico (CH_3CH_2COOH) e ácido butanoico ($CH_3CH_2CH_2COOH$)), Álcoois e compostos gasosos como Hidrogênio (H_2), Dióxido de Carbono (CO_2), Amônia (NH_3) e gás Sulfídrico (H_2S) [18]. Essa grande quantidade de ácidos graxos produzida pode causar redução no pH do processo e, conseqüentemente, inibir a atividade de bactérias das fases seguintes [22].

2.3.3 Acetogênese

Na terceira etapa de digestão anaeróbica, os ácidos graxos gerados no estágio anterior são convertidos em acetatos, dióxido de carbono, hidrogênio e água. Esse estágio é importante, pois a alta volatilidade de alguns ácidos graxos impede a imediata produção de metano. O crescimento da população de bactérias acetogênicas sofre influência direta das mudanças no ambiente de cultivo. A relação entre a produção de hidrogênio das fases acidogênica e acetogênica e o seu consumo pela fase metanogênica é de alta importância para a estabilidade do sistema [30].

2.3.4 Metanogênese

Na fase final do processo digestivo anaeróbico, as bactérias metanogênicas consomem o acetato, transformando-o em metano, dióxido de carbono e água. Uma das maiores características deste estágio é que pouca quantidade de substrato pode ser utilizada como fonte de energia. As quatro fases indicam que há pelo menos três famílias de bactérias envolvidas na decomposição da matéria orgânica para formação dos gases [26].

Para realizar a operação e otimização dos biorreatores é importante elaborar modelos que descrevam a dinâmica acima[11]. No entanto, a modelagem dos processos bioquímicos de um biorreator anaeróbico é uma tarefa bastante delicada, e deve corresponder ao objetivo pelo qual o modelo será projetado. Se o propósito for descrever a produção e o metabolismo do sistema durante as fases da digestão, é necessário representar com precisão a sua dinâmica. Além disso, definida a finalidade do modelo, pode-se adaptá-lo a dados disponíveis. Se uma grande quantidade de parâmetros é considerada, é necessário que haja um vasto número de dados para identificá-los e validá-los [10].

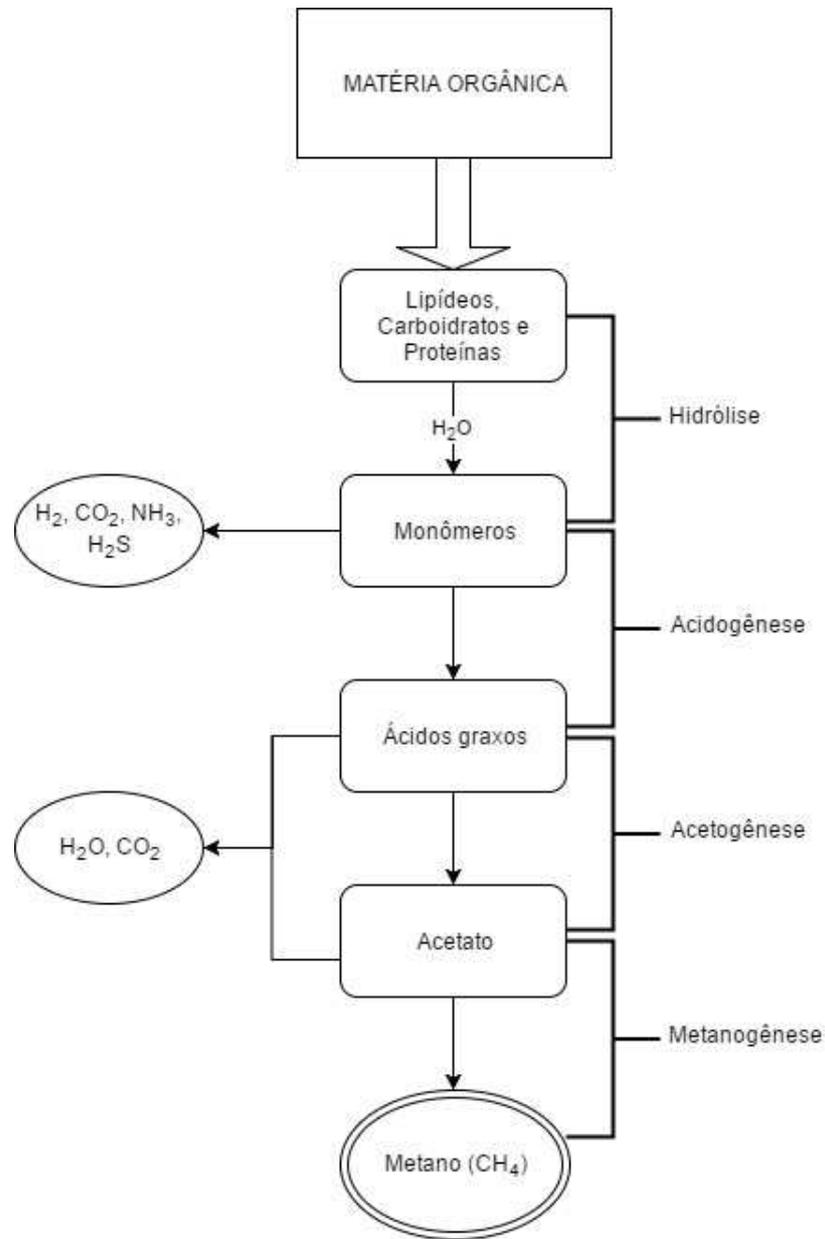
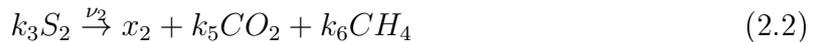


Figura 2.1: Fluxograma das fases da digestão anaeróbica

2.4 Modelo Matemático

Modelos matemáticos de biorreatores são muito úteis para compreender o seu funcionamento, otimizar sua produção e efetuar o controle da fermentação. A modelagem como ferramenta tecnológica possibilita a simulação computacional dos processos envolvidos, permitindo prever o comportamento dinâmico e estacionário do sistema em situações que ainda não foram experimentadas [9]. A representação das diversas reações químicas e biológicas envolvidas define a complexidade do modelo a ser desenvolvido, que pode ser muito simples ou bastante complexo, o que geralmente é determinado pelo objetivo do biorreator. Na literatura, encontra-se larga aceitação a modelos mais simples, que conseguem descrever com boa precisão a dinâmica de produção e admitem a realização de diversas análises sobre o comportamento do biorreator, visto que o custo computacional de simulação é menor [11].

A escolha do número de famílias de bactérias envolvidas no processo de digestão anaeróbica está diretamente ligada à complexidade do modelo a ser obtido. Já que um dos principais objetivos é permitir a identificação dos parâmetros considerados, assume-se que a população de bactérias é dividida em dois grupos com características homogêneas e que a digestão pode ser descrita em dois estágios: no primeiro, as bactérias acidogênicas, representadas por x_1 , consomem o substrato orgânico S_1 e produzem CO_2 e ácidos graxos, representados por S_2 . A seguir, as bactérias metanogênicas x_2 utilizam os ácidos graxos produzidos no estágio anterior como substrato, produzindo CO_2 e metano. As atividades das bactérias acidogênicas e metanogênicas podem ser descritas, respectivamente, pelas seguintes reações [4]:



Assume-se que S_2 , basicamente composto por acetato, ácido propanoico e ácido butanoico, comporta-se como acetato puro. ν_1 e ν_2 descrevem, respectiva-

mente, as velocidades de reação nos estágios de acidogênese e metanogênese. Para expressar o fluxo de gás gerado pelo biorreator, considera-se que, devido à baixa solubilidade do metano, sua produção ocorre a uma taxa q_M proporcional à taxa de reação da metanogênese [4]:

$$q_M = k_6 \nu_2 x_2 \quad (2.3)$$

Já para representar a saída de gás carbônico q_C do sistema, utiliza-se a Lei de Henry, definida por [10]:

$$q_C = k_L a (C - S_2 - Z - K_H P_C) \quad (2.4)$$

onde $k_L a$ é um coeficiente de evaporação, C é a concentração de gás carbônico, Z é a alcalinidade do sistema, K_H é a constante de Henry e P_C é a pressão parcial de CO_2 .

A tarefa de modelar sistemas biológicos não é nada simples, uma vez que não há específicas leis que caracterizem a evolução dos micro-organismos. Ainda assim, sua dinâmica obedece à algumas leis físicas, como as de conservação de massa e energia [10]. Dessa forma, a estrutura de um modelo pode ser configurada a partir do balanço de massa e energia do sistema, cujos parâmetros representam características específicas e determinam velocidades de reações, taxas de crescimento das bactérias e taxas de conversão de substratos [11].

2.4.1 Modelo Balanço de Massa

O modelo balanço de massa consiste em descrever a dinâmica do biorreator através de um sistema de equações diferenciais ordinárias que considera seis variáveis de estado essenciais, parametrizados por constantes que determinam propriedades particulares para cada biorreator [10]. Assim, pelas equações (2.1) e

(2.2), segue que:

$$\begin{cases} \dot{x}_1(t) = [\nu_1(S_1(t)) - \alpha D]x_1(t) \\ \dot{x}_2(t) = [\nu_2(S_2(t)) - \alpha D]x_2(t) \\ \dot{S}_1(t) = D(S_1^{in}(t) - S_1(t)) - k_1\nu_1(S_1(t))x_1(t) \\ \dot{S}_2(t) = D(S_2^{in}(t) - S_2(t)) + k_2\nu_1(S_1(t))x_1(t) - k_3\nu_2(S_2(t))x_2(t) \\ \dot{Z}(t) = D(Z^{in}(t) - Z(t)) \\ \dot{C}(t) = D(C^{in}(t) - C(t)) - q_C(t) + k_4\nu_1(S_1(t))x_1(t) + k_5\nu_2(S_2(t))x_2(t), \end{cases} \quad (2.5)$$

| | |
|----------------------|---|
| $x_1(t), x_2(t)$ | concentração de bactérias acidogênicas e metanogênicas, respectivamente (mg/L) |
| $S_1(t)$ | concentração do substrato orgânico (mg/L) |
| $S_2(t)$ | concentração de ácidos graxos voláteis (VFA) ($mmol/L$) |
| $Z(t)$ | alcalinidade total do sistema ($mmol/L$) |
| Z^{in} | concentração de alcalinidade na entrada ($mmol/L$) |
| $C(t)$ | concentração de carbono inorgânico ($mmol/L$) |
| D | taxa de diluição ($D > 0$) (dia^{-1}) |
| α | constante de proporcionalidade |
| S_1^{in}, S_2^{in} | concentrações dos influentes S_1 e S_2 , respectivamente |
| k_1 | coeficiente de degradação do substrato orgânico ($mgCOD/mgx_1$) |
| k_2 | coeficiente de produção de ácidos graxos ($mgVFA/mgx_1$) |
| k_3 | coeficiente de consumo de ácidos graxos ($mgVFA/mgx_2$) |
| k_4 | coeficiente de produção de CO_2 a partir do substrato orgânico ($mmolCO_2/mgS_1$) |
| k_5 | coeficiente de produção de CO_2 a partir de ácidos graxos ($mmolCO_2/mgS_2$) |
| k_6 | coeficiente de produção de CH_4 ($mmol/mg$) |
| q_C | taxa de fluxo de CO_2 ($mmol/Ldia^{-1}$) |
| ν_1, ν_2 | taxa de crescimento das bactérias acidogênicas e metanogênicas (dia^{-1}) |

Tabela 2.1: Descrição das variáveis de estado e dos parâmetros do modelo balanço de massa

Percebe-se que, na primeira equação exibida no sistema (2.5), a taxa de variação das bactérias acidogênicas, denotada pela variável de estado x_1 , tem seu crescimento ligado ao consumo do substrato orgânico S_1 , e a taxa de diluição D ocasiona uma diminuição desta população de micro-organismos. Analogamente, x_2 , que expressa a taxa de variação de bactérias metanogênicas, tem seu fator de crescimento atrelado ao consumo dos ácidos graxos S_2 e sua condição de decréscimo determinada pelo mesma taxa de diluição D . A matéria orgânica S_1 é apenas

consumida na dinâmica do biorreator, e portanto sua taxa de variação possui termo de degradação negativo. A diluição também acarreta queda nesta concentração. No entanto, de acordo com o modo de operação adotado, pode haver inserção de substrato durante a digestão, ocasionando elevação na concentração de S_1 . O mesmo ocorre no estado S_2 , com a adição de um fator de crescimento em virtude da produção de ácidos graxos na dinâmica do biorreator. A alcalinidade total Z do sistema também decai com a diluição, e tem seu termo de crescimento dependente da introdução de substratos ao longo da operação. Por fim, a concentração de carbono inorgânico aumenta com a adição dos resíduos orgânicos e a conseqüente produção de gás carbônico a partir da degradação dos substratos S_1 e S_2 . Porém, decai com o fluxo de CO_2 e com o fator de diluição. Apesar de não ser muito complexo, o modelo balanço de massa tem sido bastante adotado para descrever a dinâmica de biorreatores anaeróbicos, haja vista sua adaptabilidade aos modos de operação batelada, semibatelada e contínuo [11].

2.4.2 Modelagem das taxas de crescimento específico

A busca pelo entendimento do metabolismo microbiano tem gerado muitos estudos para a obtenção de expressões matemáticas que representem a cinética química das reações envolvidas nesse processo [23]. O crescimento específico dos micro-organismos atuantes na dinâmica do biorreator depende fortemente das condições às quais as populações são submetidas durante a operação, tais como temperatura, pH, componentes minerais, etc. Uma das equações mais utilizadas para descrever a velocidade específica do crescimento bacteriano é dada pela Lei de Monod, que define a taxa de crescimento apenas em função da concentração de substrato [27]. Assim, para o modelo apresentado em (2.5), as velocidades de reação denotadas por ν_1 e ν_2 podem ser expressas por:

$$\nu_1(S_1(t)) = \mu_{m1} \frac{S_1(t)}{K_{S1} + S_1(t)} \quad (2.6)$$

$$\nu_2(S_2(t)) = \mu_{m2} \frac{S_2(t)}{K_{S2} + S_2(t)} \quad (2.7)$$

onde μ_{m1} (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máxima da biomassa acidogênica, μ_{m2} (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máxima da biomassa metanogênica, K_{S1} (mg/L) é o parâmetro de saturação associado a $S_1(t)$ e K_{S2} (mmol/L) é o parâmetro de saturação associado a $S_2(t)$.

A partir desse modelo cinético, é possível observar que a quanto menor é a saturação do sistema, mais a velocidade da reação se aproxima da taxa máxima. Isso geralmente ocorre quando o sistema não está operando em um ambiente com alta concentração de substrato. Da mesma forma, quando não há substrato, o sistema interrompe o crescimento. Apesar de ser a expressão mais utilizada para descrever esse fenômeno, a Lei de Monod apresenta equações bastante flexíveis, e tem se mostrado inconsistente quando confrontada com alguns dados experimentais em determinados trabalhos [29].

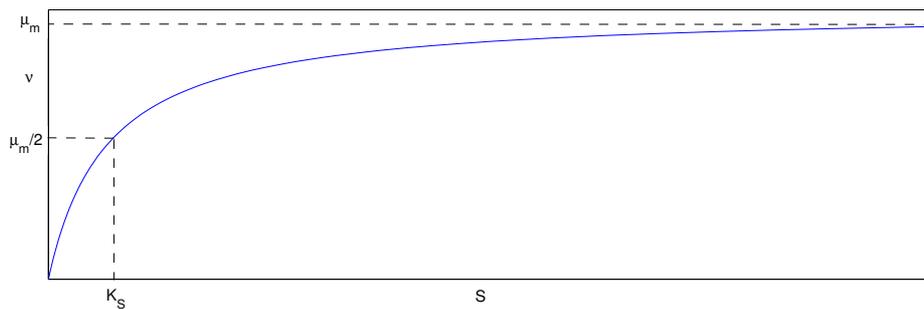


Figura 2.2: Gráfico do modelo de Monod

Um dos grandes problemas apontados no modelo de Monod é a ausência de efeitos de inibição, bastante comuns em digestões anaeróbicas. Sendo assim, outras expressões vêm sendo consideradas para representar as velocidades de reação,

com destaque para o modelo proposto por Haldane, que define ν_1 e ν_2 como segue [29]:

$$\nu_1(S_1(t)) = \mu_{m1} \frac{S_1(t)}{K_{S1} + S_1(t) + K_{I1}S_1(t)^2} \quad (2.8)$$

$$\nu_2(S_2(t)) = \mu_{m2} \frac{S_2(t)}{K_{S2} + S_2(t) + K_{I2}S_2(t)^2} \quad (2.9)$$

onde $K_{I1}(mg/L)$ e $K_{I2}(mmol/L)$ são os parâmetros de inibição relativos aos substratos S_1 e S_2 , respectivamente. Com essa expressão, nota-se que a reação só atinge sua velocidade máxima no ponto $(S_{max}, v(S_{max}))$ (vide Figura 2.3), onde $S_{max} = \sqrt{\frac{K_{S1}}{K_{I1}}}$ para ν_1 e $S_{max} = \sqrt{\frac{K_{S2}}{K_{I2}}}$ para ν_2 .

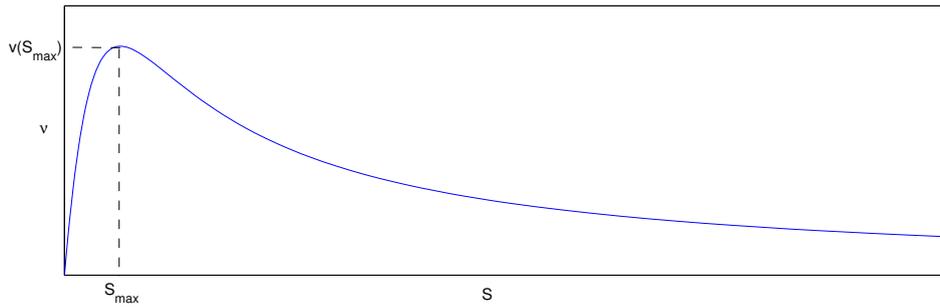


Figura 2.3: Gráfico do modelo de Haldane

As equações de Monod e Haldane, que representam a velocidade de reação e determinam a taxa de crescimento específico dos micro-organismos, indicam um comportamento não-linear para o sistema. Assim, é conveniente obter métodos computacionais para simular sua dinâmica. No próximo capítulo, serão apresentadas algumas técnicas que podem ser utilizadas na simulação desses processos.

3 MÉTODOS NUMÉRICOS

O desenvolvimento de métodos numéricos tem se mostrado interessante na associação da matemática com suas aplicações na ciência e tecnologia. Com a crescente capacidade dos computadores, a utilização de simulações computacionais de modelos matemáticos vem aumentando e se tornando uma prática comum nas mais diversas áreas de conhecimento humano [16]. A elaboração de técnicas computacionais visa obter aproximações numéricas para problemas cuja resolução não pode ser obtida analiticamente, o que ocorre frequentemente em modelagens matemáticas de fenômenos reais. Nesse sentido, a escolha do método deve levar em conta aspectos importantes como precisão, desempenho de máquina e influência do erro de simulação nos resultados [24].

Em geral, os algoritmos de métodos numéricos podem ser classificados em diretos, iterativos ou recursivos [12]. Os diretos propõem-se a buscar a solução aproximada de um problema através de um número finito de passos. Já os iterativos realizam sucessivas aproximações que melhoram sua precisão à medida que os resultados sequenciais convergem para a solução exata no seu limite. Para determinar quando as iterações devem ser interrompidas, pode-se definir um critério de parada ou realizar-se um teste de convergência para estabelecer o número de passos a ser executado. Nos métodos recursivos, define-se uma sub-rotina que chama o próprio método, isto é, divide-se o problema em subproblemas do mesmo tipo, os quais também são interrompidos estipulando-se um critério de parada.

A obtenção de técnicas de aproximação numérica tem-se adequado a diferentes esferas de problemas matemáticos, como resolver equações algébricas, encontrar as soluções de sistemas lineares e não-lineares, interpolar pontos, calcular derivadas e integrais, determinar soluções de equações diferenciais ordinárias e parciais, etc [16]. Além disso, métodos de otimização possibilitam melhorar a precisão

das estimativas. Nos resultados que serão exibidos neste trabalho, foi necessária a implementação de algoritmos de otimização e de métodos para resolução de equações diferenciais ordinárias.

3.1 Soluções Numéricas para Equações Diferenciais Ordinárias

Equações diferenciais são muito úteis para modelar matematicamente fenômenos da natureza que são tratados na ciência. A relação entre as variáveis e suas instantâneas alterações remetem à formulação de equações desse tipo para representar o problema abordado. No entanto, situações da realidade são comumente retratadas por expressões cujas soluções não são possíveis de se obter analiticamente, e por isso duas estratégias são admitidas para resolver o problema [6]: a adaptação da equação diferencial que descreve o evento, efetuando simplificações que tornam a resolução possível de forma analítica; ou a utilização de métodos numéricos para aproximar a solução do problema original, gerando resultados mais realistas quando comparados a dados do fenômeno estudado. A maioria dessas abordagens procura determinar a solução para um problema de valor inicial, que é a solução aproximada da equação diferencial que satisfaz uma condição inicial dada.

A estimação da solução numérica de um problema de valor inicial para uma equação diferencial requer expressões que aproximem as derivadas das funções. Dada uma função f , a sua derivada no ponto t_0 pode ser definida como [16]:

$$f'(t_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} \quad (3.1)$$

Portanto, pode-se obter uma aproximação para $f'(t_0)$ simplesmente computando o valor do quociente para um h pequeno. Dessa forma, para $h > 0$, tem-se:

$$D_h^+ f(t_0) = \frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} \approx f'(t_0) \quad (3.2)$$

Se $h < 0$:

$$D_h^- f(t_0) = \frac{f(t_0) - f(t_0 - h)}{h} \approx f'(t_0) \quad (3.3)$$

Essas aproximações para a derivada são denominadas diferenças progressivas, se $h > 0$, e diferenças regressivas, quando $h < 0$ [6]. Uma vez que cada um desses procedimentos apresenta um valor aproximado para a derivada, é natural que tais resultados apontem erros. Por isso, para saber o quão boa é a estimativa, faz-se necessário compreender os erros computados em cada caso.

Para estudar o erro que cada aproximação comete no cômputo da derivada, utiliza-se a expansão das funções em série de Taylor, que dentre várias representações, pode ser definida por [2]:

$$f(t_0 + h) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(t_0)}{k!} h^k = f(t_0) + hf'(t_0) + h^2 \frac{f''(t_0)}{2} + \dots + h^k \frac{f^{(k)}(t_0)}{k!} + \dots \quad (3.4)$$

Para truncar a série no termo de ordem 2, considera-se o Teorema de Taylor, o qual mostra a existência de $\xi \in (t_0, t_0 + h)$ tal que [16]:

$$f(t_0 + h) = f(t_0) + hf'(t_0) + h^2 \frac{f''(\xi)}{2} \quad (3.5)$$

Então, isolando o termo $f'(t_0)$, obtém-se:

$$f'(t_0) = \frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} - h \frac{f''(\xi)}{2} \quad (3.6)$$

A estimativa de erro é dada a partir da diferença entre a solução analítica exata e a solução simulada. Portanto, o erro de aproximação para diferenças progressivas é determinado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} f'(t_0) - D_h^+ f(t_0) &= \frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} - h \frac{f''(\xi)}{2} - \left(\frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} \right) \\ &= h \frac{f''(\xi)}{2} = \mathcal{O}(h), \end{aligned}$$

onde denota-se \mathcal{O} a ordem do erro de aproximação. Nesse caso, observa-se que o erro é de ordem h , isto é, proporcional ao valor de h . Em outras palavras, espera-se que, ao reduzir o tamanho de h em 10 vezes, o erro também seja diminuído em 10 vezes. Para diferenças regressivas, a ordem do erro é obtida analogamente. Vale ressaltar que ambos os métodos apresentados dependem do intervalo de diferenciação adotado. Além disso, deve-se considerar que os cálculos são realizados em máquinas de armazenamento finito, e portanto erros numéricos podem aparecer se os valores atribuídos ultrapassarem o limite suportado pelo computador. Dessa forma, apesar de se esperar diminuir o erro com a redução de h , é oportuno observar que seu valor deve ser tomado com cuidado.

Uma vez que se conhece aproximações para a derivada de funções, é possível gerar métodos que aproximem soluções para equações diferenciais.

3.1.1 Método de Euler

O método de Euler é uma das técnicas de aproximação mais utilizadas para se determinar a solução de um problema de valor inicial de uma equação diferencial de primeira ordem [6]. Dado um PVI definido por:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = f(t, y(t)) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases} \quad (3.7)$$

o procedimento consiste em aproximar a derivada presente na equação através de uma das técnicas de diferenciação apresentadas anteriormente. Considerando diferenças progressivas, tem-se:

$$\frac{dy}{dt} \approx \frac{y(t+h) - y(t)}{h} = f(t, y(t))$$

Assim, basta isolar o termo $y(t+h)$ e obtém-se:

$$y(t+h) = y(t) + h \cdot f(t, y(t)) \quad (3.8)$$

Esse método é conhecido como Método de Euler explícito, que estima o valor da função no ponto $t + h$ a partir do seu valor no ponto t . Como se conhece a condição inicial, pode-se determinar os pontos conseguintes, cujas distâncias serão definidas de acordo com o valor atribuído a h . Para justificar a utilização do processo, é necessário que se analise sua consistência e qual o erro gerado em sua aplicação.

O Erro de truncamento local (*ETL*) é definido como a diferença entre a solução analítica e a solução numérica, considerando apenas uma iteração e supondo que o passo anterior determina solução exata. Se $ETL = \mathcal{O}(h^{p+1})$, o método é dito consistente de ordem p [16]. Assim, é possível determinar a consistência e a ordem do erro do método de Euler. A solução analítica no ponto $t_0 + h$ pode ser obtida através expansão em série de Taylor, como visto em (3.5), e a solução numérica estimada conforme (3.8). Portanto,

$$ETL = \left(y(t_0) + hy'(t_0) + h^2 \frac{y''(\xi)}{2} \right) - (y(t_0) + hf(t_0, y(t_0))) \quad (3.9)$$

como $y'(t_0) = f(t_0, y(t_0))$, segue que:

$$ETL = h^2 \left(\frac{y''(\xi)}{2} \right) = \mathcal{O}(h^2) \quad (3.10)$$

Logo, o método de Euler é consistente de Ordem 1.

3.1.2 Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem

Dada a equação diferencial $y'(\tau) = f(\tau, y(\tau))$, aplica-se a integração em ambos os lados da igualdade, no intervalo $t \leq \tau \leq t + h$, tal que:

$$y(t + h) = y(t) + \int_t^{t+h} f(\tau, y(\tau)) d\tau = y(t) + h \int_0^1 f(t + h\tau, y(t + h\tau)) d\tau \quad (3.11)$$

a partir disso, pode-se aproximar a segunda integral através de um somatório [24], como segue:

$$y(t + h) = y(t) + h \int_0^1 f(t + h\tau, y(t + h\tau)) d\tau = y(t) + h \sum_{i=1}^m b_i k_i \quad (3.12)$$

onde

$$k_1 = f(t, y(t)) \quad (3.13)$$

$$k_i = f\left(y(t) + h \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}k_j, t + c_i h\right), \text{ com } i = 2, \dots, m \quad (3.14)$$

Assim, basta calcular os valores para b_i , c_i e a_{ij} que melhor aproximem a solução numérica ao resultado analítico. Esse esquema de aproximação caracteriza os métodos de Runge-Kutta. Na literatura, encontram-se as condições para determinar os valores destas constantes [5, 6, 16, 24]. Nota-se que, considerando apenas um ponto e para $b_1 = 1$, obtém-se uma expressão equivalente ao método de Euler. Para o caso em que se tomam 4 pontos, a expressão obtida é dada como segue [16]:

$$y(t+h) = y(t) + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (3.15)$$

onde

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t, y(t)) \\ k_2 &= hf\left(t + \frac{h}{2}, y(t) + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= hf\left(t + \frac{h}{2}, y(t) + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= hf(t+h, y(t) + k_3) \end{aligned}$$

Esse método é denominado Runge-Kutta de quarta ordem, pois tem $ETL = \mathcal{O}(h^5)$ e portanto tem ordem de consistência igual a 4, o que indica uma precisão maior em relação ao método de Euler previamente descrito.

Ambos os métodos apresentados também podem ser aplicados para determinar as soluções de um sistema de equações diferenciais ordinárias. Dado um

sistema do tipo:

$$\begin{cases} y_1'(t) = f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ y_2'(t) = f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \vdots \\ y_n'(t) = f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{cases} \quad (3.16)$$

com as condições iniciais $y_1(t_0) = y_{1,0}$, $y_2(t_0) = y_{2,0}$, \dots , $y_n(t_0) = y_{n,0}$, pode-se reescrever o sistema mediante uma notação vetorial, sendo:

$$y'(t) = \begin{bmatrix} y_1'(t) \\ y_2'(t) \\ \vdots \\ y_n'(t) \end{bmatrix}, \quad f(t, y(t)) = \begin{bmatrix} f_1(t, y(t)) \\ f_2(t, y(t)) \\ \vdots \\ f_n(t, y(t)) \end{bmatrix}, \quad y_0 = \begin{bmatrix} y_{1,0} \\ y_{2,0} \\ \vdots \\ y_{n,0} \end{bmatrix}.$$

Dessa forma, a resolução do sistema (3.16) apresenta-se como uma solução para o PVI:

$$\begin{cases} y'(t) = f(t, y(t)) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases} \quad (3.17)$$

que pode ser estimada a partir dos métodos apresentados.

3.2 Métodos Numéricos para Otimização

Os problemas de otimização consistem em encontrar a melhor solução possível para um conjunto de parâmetros que satisfaça as condições do fenômeno estudado, a partir da determinação dos valores máximos e mínimos de uma função objetivo [15]. As técnicas de otimização são geralmente empregadas quando não se pode calcular analiticamente os valores dessa função devido à natureza complexa do problema, ou quando o número de soluções é muito grande. Basicamente, pode-se

definir um problema de otimização como segue:

$$\text{Minimizar } f(x) \text{ sujeita a } x \in D. \quad (3.18)$$

A função f é chamada de função objetivo e (3.18) é dito factível se o conjunto D for não vazio [13]. Aqui, pode-se considerar apenas o caso de minimização, uma vez que maximizar $f(x)$ em uma região equivale a minimizar $-f(x)$ na mesma região.

Uma solução de mínimo global para o problema 3.18 é qualquer ponto $\hat{x} \in D$ que satisfaça:

$$f(\hat{x}) \leq f(x), \forall x \in D \quad (3.19)$$

Soluções de mínimo local configuram-se na existência de uma vizinhança U tal que dado um \hat{x} em U ,

$$f(\hat{x}) \leq f(x), \forall x \in D \cap U \quad (3.20)$$

Se $D = \mathbb{R}^n$, então o problema é dito de otimização irrestrita [13]. Se f é diferenciável, uma condição necessária para que um ponto \hat{x} seja mínimo local de f [15, 21] é que $\nabla f(\hat{x}) = 0$. A partir da função objetivo, diferentes métodos de otimização podem ser aplicados, os quais se caracterizam pela utilização ou não de derivadas.

3.2.1 Método de Newton

O método de Newton geralmente é utilizado para resolver uma equação do tipo:

$$F(x) = 0, \quad (3.21)$$

onde $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$. Sendo x^* uma solução aproximada da equação (3.21), pode-se obter uma expansão de primeira ordem em série de Taylor para $F(x)$ em torno de

x^* . Dessa forma,

$$F(x) \approx F(x^*) + (x - x^*)F'(x^*) \quad (3.22)$$

Assim, substituindo a expansão de (3.22) em (3.21):

$$F(x^*) + (x - x^*)F'(x^*) = 0 \implies x = x^* - (F'(x^*))^{-1}F(x^*) \quad (3.23)$$

A equação (3.23) provê uma iteração para o método de Newton, que pode ser expressa como:

$$x_{k+1} = x_k - (F'(x_k))^{-1}F(x_k), \text{ onde } k \geq 0 \quad (3.24)$$

sendo x_0 um valor inicial conhecido. Se $F : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$, redefine-se a equação (3.24) na forma:

$$x_{k+1} = x_k - (J_F(x_k))^{-1}F(x_k) \quad (3.25)$$

na qual $J_F(x_k)$ representa a matriz Jacobiana de F calculada no ponto x_k .

Muitas situações das diferentes áreas de conhecimento são modeladas por sistemas de equações não-lineares. Nesse sentido, o método de Newton vem sendo utilizado frequentemente no meio científico. No entanto, sua eficácia está condicionada à escolha de um intervalo que contenha a solução e no qual a função e sua derivada sejam contínuas [21]. Outra aplicação desse método é na resolução de problemas de otimização [21]. como o descrito em (3.18). Visto que se trata de uma técnica de rápida convergência para sistemas não-lineares, sua implementação pode trazer bons resultados quando for empregada na resolução de $\nabla f(x) = 0$.

Foi visto anteriormente que uma condição para \hat{x} ser mínimo local de uma função objetivo f é que o valor da derivada nesse ponto seja nulo. Em outras palavras, para determinar qual é esse valor de mínimo, é necessário resolver a equação

$\nabla f(\hat{x}) = 0$. Assim, tomando $F = \nabla f(\hat{x})$, o método de Newton (3.25) pode ser aplicado na busca do valor de \hat{x} que minimize a função objetivo. Nota-se nesse caso que, como F corresponde ao gradiente da função objetivo f , a Matriz Jacobiana de F equivale à Matriz Hessiana de f no processo iterativo:

$$x_{k+1} = x_k - (H_f(x_k))^{-1} \nabla f(x_k) \quad (3.26)$$

onde $H_f(x_k)$ representa a matriz Hessiana de f no ponto x_k . Vale ressaltar que o método não dá preferência a pontos de mínimo em relação aos de máximo, e portanto deve-se atentar para o intervalo e o ponto inicial escolhido [13].

3.2.2 Método Simplex de Nelder-Mead

Em contraste com métodos que utilizam diferenciações para otimização, tais como o método de Newton, foram desenvolvidas técnicas que não exigem o cálculo das derivadas para resolver o problema. Dentre estas, destacam-se os algoritmos de busca direta, processos iterativos que testam um determinado conjunto de pontos na função objetivo para determinar o próximo passo da iteração e obter uma aproximação para o valor de mínimo [8]. Nessa linha, um dos mais utilizados para solucionar problemas de otimização irrestrita é o método simplex de Nelder-Mead, devido a sua simplicidade e facilidade de implementação [19].

O método de Nelder-Mead procura minimizar o valor de uma função de n variáveis sem qualquer informação de suas derivadas. A partir de um conjunto de $n + 1$ pontos no \mathbb{R}^n , forma-se uma figura geométrica denominada simplex, cujos vértices são constituídos por esses $n + 1$ pontos. A ideia do método é avaliar, a cada iteração, o valor da função objetivo calculada em cada um dos vértices, descartando o maior valor e atualizando o simplex através de um processo de reflexão, expansão, contração ou encolhimento [8].

Seja $f(x)$ uma função real com $x \in \mathbb{R}^n$. Considera-se as seguintes constantes:

- α - coeficiente de reflexão;
- β - coeficiente de expansão;
- γ - coeficiente de contração;
- σ - coeficiente de encolhimento;

Tais constantes devem satisfazer as condições [19]:

$$\alpha > 0, \beta > 1, 0 < \gamma < 1, 0 < \sigma < 1 \quad (3.27)$$

O algoritmo de Nelder-Mead padrão costuma adotar os seguintes valores para os coeficientes[14, 19]:

$$\alpha = 1, \beta = 2 \text{ e } \gamma = \frac{1}{2} = \sigma. \quad (3.28)$$

Define-se também o centroide \bar{x} dos n melhores pontos, ou seja, dos pontos que não foram descartados:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (3.29)$$

O centroide é a base para realizar as operações do método. Cada uma delas visa gerar um novo ponto, que pode substituir o descartado na próxima iteração. As operações são descritas como segue:

1. Ordenação: em cada etapa ordena-se os vértices de modo que satisfaçam $f(x_1) \leq f(x_2) \leq f(x_3) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$.
2. Reflexão: reflete o vértice descartado sobre a face oposta do simplex, computando o ponto de reflexão x_r por:

$$x_r = \bar{x} + \alpha(\bar{x} - x_{n+1}); \quad (3.30)$$

Se $f(x_1) < f(x_r) < f(x_n)$, substitui-se x_{n+1} pelo ponto x_r na próxima iteração.

3. Expansão: Se $f(x_r) < f(x_1)$, calcula-se o ponto de expansão x_e , dado por:

$$x_e = \bar{x} + \beta(x_r - \bar{x}) = \bar{x} + \alpha\beta(\bar{x} - x_{n+1}) \quad (3.31)$$

se $f(x_e) < f(x_r)$, toma-se x_e em substituição a x_{n+1} na próxima iteração. Caso contrário, o ponto tomado é x_r .

4. Contração: Se $f(x_r) > f(x_n)$, realiza uma contração entre \bar{x} e o melhor ponto entre x_r e x_{n+1} .

a) contração externa: Se $f(x_n) \leq f(x_r) < f(x_{n+1})$, isto é, x_r é estritamente melhor que x_{n+1} , calcula-se:

$$x_{ce} = \bar{x} + \gamma(x_r - \bar{x}) = \bar{x} + \alpha\gamma(\bar{x} - x_{n+1}) \quad (3.32)$$

Se $f(x_{ce}) < f(x_r)$, aceita-se x_{ce} para a próxima iteração. Senão, efetua-se a operação de encolhimento, descrita mais adiante.

b) contração interna: Se $f(x_r) \geq f(x_{n+1})$, computa-se:

$$x_{ci} = \bar{x} - \gamma(\bar{x} - x_{n+1}) \quad (3.33)$$

Se $f(x_{ci}) < f(x_{n+1})$, admite-se o ponto x_{ci} na próxima iteração. Do contrário, efetua-se a operação de encolhimento.

5. Encolhimento: Calcula-se o valor de f nos n pontos dados por $m_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1)$, para $i = 2, \dots, n+1$. Então, cria-se um novo simplex, cujos vértices serão dados por x_1, m_2, \dots, m_{n+1} . Cabe salientar que os novos vértices não estarão ordenados de acordo com seu valor na função objetivo.

No procedimento descrito anteriormente, nota-se que, ao determinar x_r e comparar seu valor na função objetivo com o valor dos pontos do simplex na mesma função, obtém-se uma boa minimização se o ponto refletido resultar no menor dos valores calculados. Sendo assim, é conveniente expandir o simplex nessa direção, através do ponto x_e . Se isso não ocorrer, ou seja, x_r não fornecer um bom valor para a função objetivo, então é possível que o simplex já esteja próximo ao ponto de mínimo procurado, e por isso são processadas as operações de contração. Se ainda assim não se obtiver um novo valor para um vértice que seja melhor que o do ponto a ser descartado, é provável que o ponto de mínimo esteja no seu interior, e dessa forma realiza-se a operação de encolhimento. Naturalmente, o algoritmo irá convergir para a solução desejada no limite, e pode-se definir um critério de parada monitorando, por exemplo, o tamanho do simplex [14].

4 IDENTIFICAÇÃO DO MODELO PARA BIORREATORES ANAERÓBICOS DO TIPO SEMIBATELADA

A complexidade do sistema estudado tem grande influência na escolha das técnicas e estruturas utilizadas na sua modelagem. Um fenômeno complexo requer um grande número de parâmetros em seu modelo matemático para que a representação seja precisa. Para validar tais parâmetros, é necessário que haja bom conhecimento a priori sobre os fenômenos que eles descrevem ou que seja feita sua identificação a partir de dados experimentais reais [10]. No entanto, quando se admite uma vasta quantidade de parâmetros para caracterizar o fenômeno, é possível que sua identificação seja muito custosa e pouco precisa, o que motiva a busca por simplificações no modelo que ainda permitam retratar suficientemente bem a dinâmica estudada [7].

O modelo balanço de massa, descrito na equação (2.5), é considerado de baixa complexidade e tem larga aceitação na literatura para descrever a dinâmica da digestão anaeróbica em biorreatores [11]. Contudo, tal modelo é uma configuração geral para todos os modos de operação do biorreator. Sendo assim, se o objetivo é representar um modo específico, é possível simplificá-lo de maneira que continue atendendo às condições dos processos envolvidos. Neste trabalho é estudado o modo semibatelada, descrito na Seção 2.2.2. Como não há entrada de influentes, pode-se considerar nulo o valor do parâmetro D , ligado à diluição do sistema, que faz sentido apenas nos biorreatores operados em modo contínuo. Entretanto, a anulação do parâmetro D acarreta o crescimento ininterrupto da população de bactérias, e por isso foram adicionadas às variáveis $x_1(t)$ e $x_2(t)$ termos de mortalidade, que talvez estivessem implícitos na taxa de diluição.

Neste trabalho, também efetuou-se outra simplificação. Assumiu-se que a taxa de fluxo de CO_2 , dada por q_c na quinta equação em (2.5), é descrita apenas por $k_c C(t)$, onde k_c denota uma constante de consumo de gás carbônico pelo meio, e que o sistema não depende da alcalinidade. Com isso, chegou-se ao modelo (4.1) proposto para caracterizar a dinâmica de funcionamento de um biorreator anaeróbico operado no modo semibatelada:

$$\begin{cases} x_1'(t) = [\nu_1(S_1(t)) - c_1]x_1(t) \\ x_2'(t) = [\nu_2(S_2(t)) - c_2]x_2(t) \\ S_1'(t) = -k_1\nu_1(S_1(t))x_1(t) \\ S_2'(t) = k_2\nu_1(S_1(t))x_1(t) - k_3\nu_2(S_2(t))x_2(t) \\ C'(t) = -k_c C(t) + k_4\nu_1(S_1(t))x_1(t) + k_5\nu_2(S_2(t))x_2(t), \end{cases} \quad (4.1)$$

cuja saída é expressa por:

$$q(t) = k_6\nu_2(S_2(t))x_2 + k_c C(t) \quad (4.2)$$

Na primeira equação, percebe-se que a concentração de bactérias acidogênicas x_1 depende da velocidade na qual elas consomem o substrato orgânico S_1 , o que acarreta no aumento da sua quantidade, mas também de um fator de mortalidade c_1 que causa a queda nessa concentração. Analogamente, a família metanogênica x_2 cresce à medida que consome o substrato S_2 e decresce de acordo com o termo de mortalidade c_2 . O material orgânico S_1 é apenas consumido na dinâmica do biorreator, e assim tem sua concentração decrescente, conforme indica o sinal negativo na terceira equação diferencial. Já os ácidos graxos S_2 são gerados e consumidos no sistema pelas bactérias x_1 e x_2 , respectivamente, e dessa forma possui um termo de produção positivo e outro de degradação negativo. A última equação indica que ambas as famílias bacterianas produzem CO_2 , porém uma parte da concentração de gás carbônico presente é liberada na saída do biorreator. As velocidades de reação ν_1 e ν_2 podem ser descritas pelas equações de Monod e Haldane, tal como descrito no capítulo 2.

A saída do biorreator é constituída por dois elementos. Um deles representa a quantidade de gás metano produzido na fase metanogênica, cuja concentração é proporcional à velocidade da reação dessa fase. O outro é composto pela parcela de gás carbônico que é liberada do sistema após ficar retido na água presente no meio de cultura. A soma desses termos designa a quantidade total de gás $q(t)$ gerada pelo biorreator.

Assim, define-se o conjunto de parâmetros a ser identificado pelo vetor:

$$v = \left[\mu_{m1} \quad K_{S1} \quad K_{I1} \quad \mu_{m2} \quad K_{S2} \quad K_{I2} \quad c_1 \quad c_2 \quad k_1 \quad k_2 \quad k_3 \quad k_6 \quad k_4 \quad k_c \quad k_5 \right]. \quad (4.3)$$

4.1 Simulação do modelo

A simulação do modelo exigiu a aplicação de técnicas numéricas, tais como as vistas no capítulo 3. A partir de uma condição inicial dada para as variáveis de estado, obteve-se a solução numérica do sistema de equações (4.1) através do método de Runge-Kutta de quarta ordem, no qual se utilizou período de amostragem fixo. Assim, considerou-se:

$$x'(t) = \begin{bmatrix} x'_1(t) \\ x'_2(t) \\ S'_1(t) \\ S'_2(t) \\ C'(t) \end{bmatrix}$$

o vetor de variáveis de estado do modelo. Também:

$$f(t, x) = \begin{bmatrix} (\nu_1(S_1(t)) - c_1)x_1(t) \\ (\nu_2(S_2(t)) - c_2)x_2(t) \\ -k_1\nu_1(S_1(t))x_1(t) \\ k_2\nu_1(S_1(t))x_1(t) - k_3\nu_2(S_2(t))x_2(t) \\ -k_c C(t) + k_4\nu_1(S_1(t))x_1(t) + k_5\nu_2(S_2(t))x_2(t) \end{bmatrix}$$

a função vetorial das equações que descrevem os estados. Assim, o modelo pode ser representado por uma equação do tipo $x'(t) = f(t, x)$, que remete ao uso dos algoritmos estudados no capítulo 3.

A definição do tamanho do passo h foi baseada nos dados experimentais usados nos resultados para a identificação dos modelos deste trabalho. Assim, tomou-se $h = \frac{1}{4}$, uma vez que os dados foram agrupados de 6 em 6 horas, o que equivale a $\frac{1}{4}$ de dia. Para administrar a inserção sucessiva de substrato a cada sete dias, definiu-se um vetor N como segue:

$$N = \left[7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \right] / h$$

onde cada componente é dado em dias. Dessa forma, ao dividir cada elemento por h , obtém-se as 6 horas do experimento. Então, o primeiro elemento de N foi dado como entrada para o número de passos do algoritmo. Após executar os passos designados, adicionou-se às condições das variáveis de estado naquele instante a quantidade de substrato determinada, caracterizando a simulação do modo semibatelada do biorreator. Dessa forma, tomou-se as condições finais desse sistema simulado como condições iniciais e realizou-se outra iteração, dessa vez sendo o segundo componente do vetor N o número de passos utilizados no algoritmo. Repetiu-se esse processo até que todos os componentes do vetor fossem utilizados. A implementação desse procedimento se deu por meio de um laço iterativo.

4.2 Identificação de parâmetros

A identificação dos parâmetros consiste em, a partir dos dados de um experimento prático em um biorreator real, determinar os valores do vetor v em (4.3) a fim de que o modelo se aproxime do comportamento real desse biorreator, por meio de um algoritmo de otimização. Um dos métodos mais utilizados para resolver problemas de otimização é o de mínimos quadrados.

O método dos mínimos quadrados visa a obtenção de um vetor θ que minimize o somatório de uma função $f(\theta)$ ao quadrado [31]. No caso em que o método é aplicado para ajustar um modelo matemático a partir de dados experimentais, a função $f(\theta)$ representa o erro total entre a solução estimada pelo modelo e a obtida pelo experimento. Dessa forma, sendo $q(t)$ a quantidade de gás produzida pelo biorreator no tempo de amostragem t e $\hat{q}(t)$ a saída de gás simulada, define-se a função a ser otimizada como segue:

$$J(\theta) = \sum_{t=1}^n (q(t) - \hat{q}(t, \theta))^2 = (q - \hat{q}(\theta))^T (q - \hat{q}(\theta)) \quad (4.4)$$

onde n é o número de amostras coletadas no experimento. Dois algoritmos são amplamente empregados na soluções de problemas de otimização que envolvem mínimos quadrados [11]. Um deles é baseado no método simplex de Nelder-Mead, que pode ser rodado no software Matlab através da função `fminsearch`. O outro, que foi utilizado nos resultados deste trabalho, tem como base o método de Newton, e é implementado no mesmo software pela função `lsqnonlin`. Entretanto, antes de iniciar a identificação de parâmetros de um modelo a partir de dados experimentais, é necessário verificar se ele é identificável.

4.3 Identificabilidade do modelo

A partir do modelo (4.1) e dado um conjunto de parâmetros θ_1 , define-se [7]:

Definição 4.1. *Identificabilidade:* O modelo é localmente identificável em θ_1 se existe $\delta > 0$ e um conjunto de dados Z , tal que para todo $\theta \in \|\theta - \theta_1\| \leq \delta$, as saídas do modelo para esses dois diferentes conjuntos de parâmetros são idênticas quando submetidas ao mesmo conjunto de dados apenas se $\theta = \theta_1$. É dito globalmente identificável se o mesmo vale para todo $\delta > 0$.

Para testar a identificabilidade do modelo, pode-se realizar uma simulação numérica. O teste consiste na busca por diferentes valores para o conjunto de parâmetros que descreve o modelo, tal que existam pelo menos dois conjuntos distintos que gerem a mesma saída. Caso seja possível determinar dois vetores diferentes que expressem a mesma saída, conclui-se que o modelo não é identificável. Por outro lado, se apenas um for capaz de gerar a mesma resposta, então o sistema abordado pode ser identificado.

Exemplo 4.1. *Inicialmente, supôs-se um modelo genérico, cujos parâmetros a serem identificados correspondem a:*

$$\theta_1 = \left[0.03 \quad 1 \quad 5 \quad 0.005 \quad 1 \quad 5 \quad 0.01 \quad 0.005 \quad 70 \quad 14 \quad 100 \quad 389 \quad 32 \quad 3 \quad 0.1 \right] \quad (4.5)$$

Assim, se o modelo é identificável, espera-se obter através do algoritmo de otimização um valor para o vetor identificado θ igual ao de θ_1 . Então, assumiu-se que os dados continham informações das condições iniciais das variáveis do estado do modelo. Considerou-se:

$$x = \left[x_1 \quad x_2 \quad S_1 \quad S_2 \quad C \right] = \left[1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \right]$$

Para realizar o teste, foram tomados 100 diferentes valores de θ próximos aos de θ_1 , definidos através de um sorteio no qual os valores considerados estavam compreendidos na multiplicação do vetor θ por 1 somado a um número aleatório de uma distribuição gaussiana de média zero e desvio padrão 0.01, isto é, $\theta = \theta_1 \cdot (1 + \epsilon)$, onde ϵ é uma função de distribuição aleatória. Então, simulou-se o modelo com estes parâmetros, porém nenhum deles conseguiu gerar a mesma saída obtida a partir de θ_1 . Sendo assim, procurou-se obter outro conjunto de parâmetros que atingisse a mesma resposta a partir de um algoritmo de otimização, implementado no Matlab pela função `lsqnonlin`. Mas notou-se que, em todos os casos, o vetor θ convergiu para o mesmo valor de θ_1 . Isso indica que o modelo, com as informações de suas condições iniciais, pode ser identificado. No entanto, no experimento

realizado para este trabalho, não houve informações a respeito dessas condições, o que pode implicar em um modelo não informativo.

A definição de identificabilidade depende da existência de um determinado conjunto de dados que permita diferenciar os valores dos parâmetros de acordo com a saída do modelo. Para definir se tal conjunto possibilita essa diferenciação, deve-se apurar se tais dados são informativos.

Definição 4.2. *Informatividade:* Um conjunto de dados Z é localmente informativo em θ_1 se existe δ tal que para $\theta \in \|\theta - \theta_1\| \leq \delta$, as saídas do modelo para esses dois diferentes conjuntos de parâmetros são idênticas quando submetidas ao conjunto de dados Z apenas se $\theta = \theta_1$.

É possível obter um modelo identificável cujos dados não são suficientemente informativos para estimar seus parâmetros. No sistema abordado, se as condições iniciais forem nulas, por exemplo, a saída do modelo sempre será nula, independentemente dos parâmetros que forem considerados. Além disso, se algumas condições iniciais forem nulas, é possível que alguns parâmetros associados a essas variáveis de estado fiquem fortemente correlacionados. A informatividade de um sistema também pode ser verificado por intermédio de uma simulação numérica do modelo.

Exemplo 4.2. *Para verificar a identificabilidade do modelo em um caso mais realista, assumiu-se que as quantidades de substrato (S_1 e S_2) e gás carbônico no começo da operação do biorreator eram nulas. O mesmo não pode ser feito para as concentrações de bactérias, uma vez que um sistema sem a presença de micro-organismos não consegue operar. Dessa forma, manteve-se os valores adotados anteriormente, $x_1 = 1$ e $x_2 = 1$. Com isso, o vetor de condições iniciais foi definido por:*

$$x = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & S_1 & S_2 & C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

O método para testar a identificabilidade do modelo neste caso foi semelhante ao aplicado para determinar sua identificabilidade no caso anterior. A partir do vetor θ_1 que expressa a saída real no modelo genérico adotado, obteve-se outros 100 conjuntos de parâmetros próximos a ele. A definição desta centena de conjuntos se deu de maneira análoga a do teste antecedente, multiplicando o vetor θ_1 por 1 somado a um valor aleatório de uma distribuição gaussiana de média zero e desvio padrão 0.01, ou seja, $\theta = \theta_1 \cdot (1 + \epsilon)$, onde ϵ é uma função de distribuição aleatória. A seguir, aplicou-se o algoritmo de otimização `lsqnonlin` na busca por um conjunto de parâmetros θ distinto de θ_1 que consiga expressar a mesma saída do modelo genérico. Se o algoritmo é capaz de obter valores diferentes que geram a mesma saída, pode-se dizer que os dados não são informativos o suficiente para que o modelo seja identificado. De fato, em alguns resultados a identificação apresentou valores distintos para os parâmetros de θ em relação aos de θ_1 que geraram a mesma saída na simulação. Em um dos casos, por exemplo, obteve-se:

$$\theta = \begin{bmatrix} 0.0279 & 0.9516 & 4.7547 & 0.0049 & 0.9648 & 4.9885 & 0.0099 \\ 0.0050 & 72.3326 & 13.9288 & 98.7194 & 400.7887 & 32.7982 & 3.0111 & 0.0655 \end{bmatrix}$$

A Figura 4.1 ilustra a equivalência nos gráficos da saída do modelo quando se aplicam os vetores θ_1 e θ :

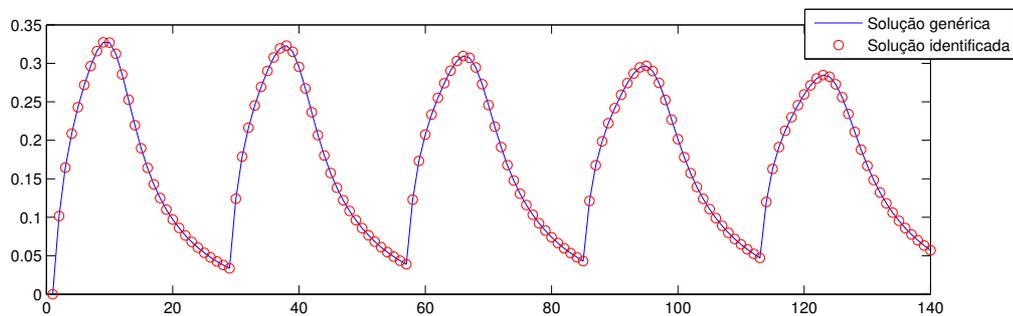


Figura 4.1: Comparação entre a solução genérica e a solução com parâmetros identificados

Isso mostra que o modelo, sem as condições iniciais, não possui dados informativos o suficiente para ser identificável. A provável causa da não identificabilidade do sistema é a forte correlação entre alguns parâmetros. Por conta disso, baseado na metodologia de [7], realizou-se um teste para verificar quais parâmetros não podem ser identificados.

4.3.1 Definição dos parâmetros identificáveis

Foi visto que a identificação do modelo depende de um conjunto de dados que permita determinar valores para os parâmetros que expressem sua saída de maneira única. No entanto, tais dados precisam ser suficientemente informativos, pois caso contrário é possível que diferentes parâmetros descrevam o mesmo comportamento, tornando o sistema não identificável. Se este for o caso, pode-se verificar se a correlação entre alguns parâmetros é responsável pela não identificabilidade do modelo. Para isso, pode-se realizar um teste via simulação numérica.

O critério para determinar qual deles não pode ser estimado consiste em fixar unicamente o primeiro elemento do conjunto de parâmetros e testar a identificabilidade dos demais. Se assim mesmo o sistema não for identificável, fixa-se apenas o segundo, buscando a identificação dos restantes. Se o algoritmo ainda não for capaz de identificar o modelo, então fixa-se somente o terceiro parâmetro, e repete-se o processo sucessivamente. Se, ao fixar determinado parâmetro, o sistema convergir sempre para o mesmo conjunto na otimização, conclui-se que tal parâmetro não pode ser identificado e portanto deve manter-se fixado quando for realizada a identificação do modelo.

Exemplo 4.3. *Aplicando essa técnica ao modelo (4.1), considerou-se as condições iniciais:*

$$x = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & S_1 & S_2 & C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Assim, fixou-se o primeiro parâmetro de (4.3), referente à taxa de crescimento máxima das bactérias acidogênicas, com seu valor da solução genérica descrita em (4.5). Então, efetuou-se o produto dos demais por um valor aleatório, da mesma forma que nos testes anteriores, a fim de que os parâmetros estivessem próximos da solução genérica. Contudo, após 100 testes, o algoritmo obteve conjuntos de parâmetros distintos que expressaram a mesma saída, ou seja, apesar da fixação do primeiro elemento do vetor de parâmetros, não foi possível obter a identificação do modelo. Dessa forma, realizou-se o mesmo teste fixando o segundo componente do vetor de parâmetros com o mesmo valor estipulado na solução genérica. Mais uma vez, a otimização foi incapaz de determinar um único conjunto que descrevesse a saída do modelo, indicando sua não identificabilidade. O procedimento foi repetido sucessivamente até que, ao fixar o parâmetro k_3 , que denota o coeficiente de degradação dos ácidos graxos, verificou-se que o algoritmo resultou sempre, em todos os testes, no mesmo conjunto após sua otimização. Isso implica que a fixação desse elemento é essencial na identificação do modelo (4.1), pois ao fixá-lo, o sistema torna-se possível de ser identificado.

Portanto, na utilização dos dados experimentais nos resultados deste trabalho, que serão exibidos no capítulo 5, foi necessário fixar o valor da constante k_3 para efetuar a identificação do modelo. Para isso, atribuiu-se a esse coeficiente o valor 100, definido arbitrariamente, que foi automaticamente adicionado ao vetor identificado nos resultados. Assim, os demais parâmetros correlacionados com k_3 terão seus valores determinados conforme essa admissão. Caso seja fixado outro valor para a constante k_3 , mudar-se-ão também os valores das constantes correlacionadas.

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados alguns resultados que buscam validar o modelo proposto anteriormente. A prioridade é, sem dúvida, a obtenção de modelos mais simplificados que ainda descrevam com razoável precisão todo o processo que ocorre no funcionamento de um biorreator. Porém, nem sempre isso é possível. A representação fiel dos fenômenos envolvidos é fundamental para o uso futuro do modelo adquirido na estimação de estados e controle do biorreator. Dessa forma, sugeriu-se a utilização de dois modelos para retratar a dinâmica do sistema, sendo um deles mais simples, que não considera a variável de estado que denota a concentração de gás carbônico inorgânico, e outro um pouco mais complexo, que admite essa variável.

O primeiro caso assume que todo o gás carbônico produzido pelas bactérias sai diretamente para o ar em forma de gás, isto é, nada é consumido pelo biorreator. No segundo, considera-se uma dinâmica mais condizente com a realidade, na qual parte do CO_2 produzido pelos micro-organismos fica retido na água contida no meio de cultura. Essa atividade é representada pela quinta equação diferencial. Além disso, foram adotadas duas dinâmicas para o crescimento das bactérias agentes no processo, e para cada uma delas se consideraram casos de mortalidade e não mortalidade. Sendo assim, em cada um dos casos tem-se 4 propostas de modelo: modelo de Monod sem mortalidade, no qual se utiliza a Lei de Monod descrita em (2.7) para o crescimento dos micro-organismos e não admite-se taxas de mortalidade; modelo Monod com mortalidade, adicionando ao anterior os termos de morte das bactérias; modelo Haldane sem mortalidade, em que não há taxas de mortalidade das bactérias e o crescimento se dá através da equação de Haldane descrita em (2.9); e por fim, o modelo de Haldane com mortalidade, quando se considerou os termos de morte e adotou-se mais uma vez a equação de Haldane para o desenvolvimento das populações bacterianas.

O conjunto de dados coletados para identificação dos parâmetros do modelo foi obtido através de experimentos realizados em estufa, com biorreatores de 1 litro de capacidade, no Centro Universitário UNIVATES, localizado na cidade de Lajeado-RS. Nesses experimentos, foram coletadas 140 amostras, em um intervalo de 6 horas, durante 35 dias. A cada 7 dias, aproximadamente, foi adicionada uma quantidade constante de substrato no biorreator. A Figura 5.1 apresenta a imagem de alguns biorreatores utilizados:



Figura 5.1: Biorreatores de bancada com 1 litro.

O gás produzido nos recipientes passa pelas mangueiras e vai até os sensores, ilustrados na Figura 5.2. Estes sensores são ligados a um computador que salva a quantidade total de gás gerada (CO_2 e CH_4), gravando os dados que, para este trabalho, foram agrupados de 6 em 6 horas.



Figura 5.2: Coletores usados para medição da vazão de biogás.

Foram realizados, ao todo, 6 experimentos em biorreatores distintos, cujos ambientes de cultura tinham volume de 600ml, os quais foram alimentados com sacarose. Em 3 deles, a quantidade adicionada era de 1% do seu volume, isto é, 6ml diluídos. Nos outros 3, foram acrescidos 2% do volume contido no biorreator. Um experimento de cada grupo foi utilizado para identificar os parâmetros. Os dados do experimento com 1% de açúcar são denotados por $V_{1,0}$, $V_{1,1}$ e $V_{1,2}$, e os com 2% por $V_{2,0}$, $V_{2,1}$ e $V_{2,2}$, sendo $V_{1,2}$ e $V_{2,2}$ os usados no algoritmo de otimização. A simulação do modelo com os dados identificados foi realizada através do método de Runge-Kutta de quarta ordem, e para a identificação adotou-se a função do Matlab `lsqnonlin`, que é baseada no método de Newton.

5.1 Resultados para o modelo sem a variável de estado de CO_2 inorgânico

Os resultados exibidos nesta seção foram obtidos através de uma simplificação do modelo (4.1), na qual não foi considerada a quinta equação diferencial que representa a concentração de gás carbônico inorgânico. Assim, considerou-se que todo gás produzido sai misturado ao mesmo tempo para o ar, na saída do biorreator, desconsiderando na dinâmica a existência de uma retenção de CO_2 na água. Não houve informações quanto às condições iniciais do sistema, e por isso se admitiu que as concentrações de bactérias acidogênicas e metanogênicas tem valor adimensional 1, que denota 100%. Dessa forma, as variáveis de estado, que podem ser representadas pelo vetor $x_0 = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & S_1 & S_2 \end{bmatrix}$, tiveram seu valor inicial definido por $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$. O conjunto de parâmetros a ser identificado é dado por $\begin{bmatrix} \mu_{m1} & K_{S1} & K_{I1} & \mu_{m2} & K_{S2} & K_{I2} & c_1 & c_2 & k_1 & k_2 & k_6 & k_c \end{bmatrix}$. Vale lembrar que o valor da constante k_3 foi fixado devido a sua não identificabilidade, conforme foi visto no capítulo anterior.

5.1.1 Parâmetros para o modelo de Monod sem mortalidade

Nos resultados presentes nesta subseção, admitiu-se um modelo mais simples, e assim considerou-se nulos os valores dos termos de inibição e mortalidade K_{I1} , K_{I2} , c_1 e c_2 . Assim, o conjunto de parâmetros a ser determinado pode ser expresso por $v = \left[\mu_{m1} \quad K_{S1} \quad \mu_{m2} \quad K_{S2} \quad k_1 \quad k_2 \quad k_6 \quad k_c \right]$. Sua condição inicial foi definida através de simulações computacionais, nas quais se supôs valores a cada parâmetro a fim de aproximar o comportamento da representação gráfica do modelo ao do experimento prático. Assim, atribuiu-se ao vetor os seguintes valores para o dado com 1%:

$$v_0 = \left[6.6162 \quad 116.5533 \quad 32.1765 \quad 784.1846 \quad 8.6204 \quad 1.4463 \quad 501.0284 \quad 0.1453 \right]$$

Para 2%:

$$v_0 = \left[7.62 \quad 351.853 \quad 66.07 \quad 1062 \quad 21.5304 \quad 3.0486 \quad 554.284 \quad 1.4 \right]$$

Dessa forma, sendo $v_{1,2}$ o vetor de parâmetros identificados usando o conjunto de dados $V_{1,2}$, obteve-se o seguinte resultado para o dado com 1% de açúcar:

$$v_{1,2} = \left[7.4377 \quad 131.476 \quad 32.1796 \quad 784.1905 \quad 8.6498 \quad 1.4588 \quad 498.5197 \quad 0.14533 \right]$$

A Figura 5.3 mostra a comparação entre as quantidades de gás estimadas pelo modelo e a expressa pelos dados experimentais

Nota-se que o comportamento do modelo assemelha-se ao dos dados reais quando confrontam-se os intervalos de crescimento e decrescimento da geração de gás, bem como os instantes nos quais ocorrem os picos de produção. No entanto, há certa discrepância nos valores de máximos destes picos, sobretudo nos primeiros períodos de tempo. Porém, percebe-se que, com o passar do tempo, estes valores já apresentam uma aproximação razoável. Já na Figura 5.4, verifica-se uma considerável diferença entre o volume total de gás originado pelo biorreator real e o estimado pelo modelo. De fato, o erro estimado foi de $7.9473L^2$

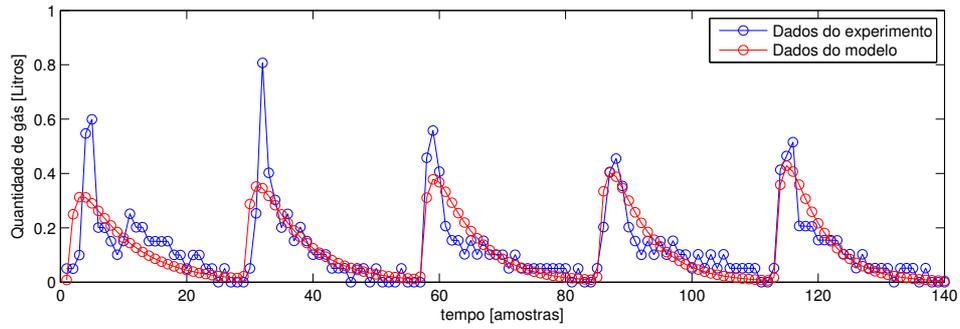


Figura 5.3: Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

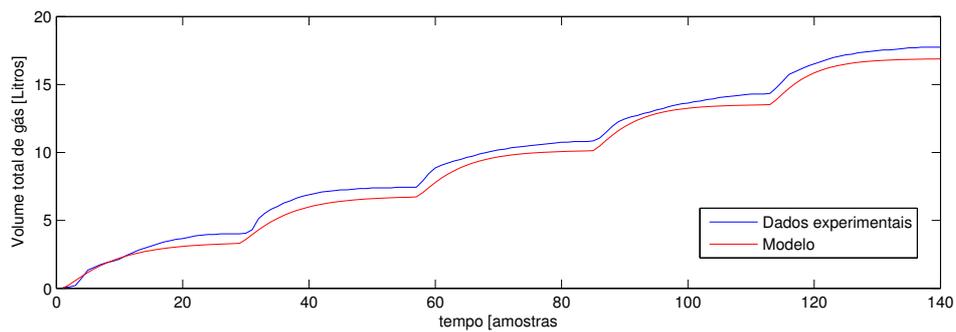


Figura 5.4: Volumes de gás total para modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

A identificação a partir do dado com 2% de açúcar apresentou os seguintes valores para o conjunto de parâmetros:

$$v_{2,2} = \left[9.2706 \quad 431.0887 \quad 66.5623 \quad 1061.9585 \quad 21.5121 \quad 3.0588 \quad 546.4666 \quad 1.5587 \right]$$

A comparação entre a quantidade de gás coletada nesse experimento e a simulada através do vetor identificado pode ser conferida na Figura 5.5.

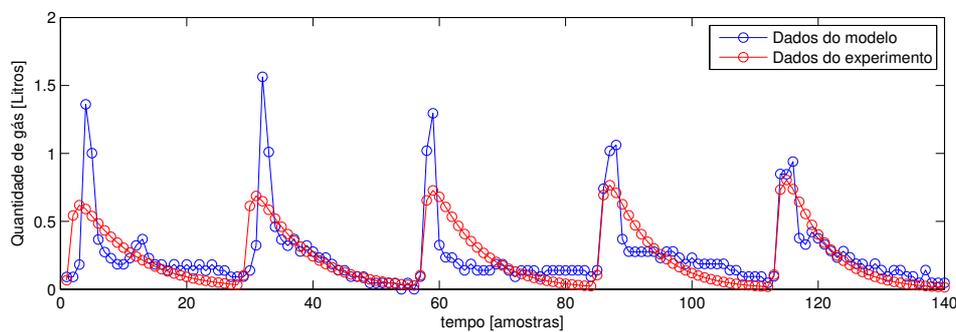


Figura 5.5: Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

Neste caso, constata-se um comportamento semelhante ao dado com 1%, visto que a simulação também condiz com o experimento em relação aos intervalos de crescimento e decrescimento e nos momentos de pico, mas destoa no que diz respeito aos valores máximos desses picos. É notável também que a adição de uma quantidade duas vezes maior de substrato teve maior influência justamente nesses instantes de produção máxima. Os volumes de gás total produzidos pelo biorreator e pela simulação são vistos na Figura 5.6, na qual também se observa uma diferença de comportamento, na qual o erro reproduzido foi de $14.3294L$.

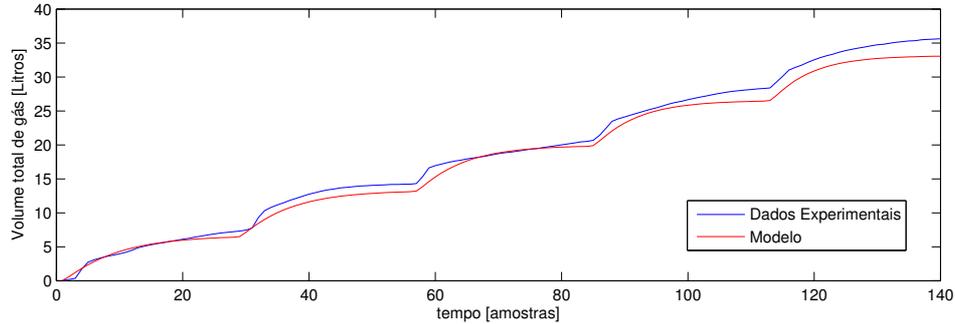


Figura 5.6: Volumes de gás para o modelo Monod sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

A saída de gás obtida pelo modelo a partir da identificação dos parâmetros também foi comparada aos demais dados experimentais disponíveis, que não foram utilizados na otimização da função objetivo. A essa função de mínimos quadráticos, que determina o erro entre o dado experimental e a solução simulada, foram aplicados todos os dados experimentais junto aos da saída de gás estimada pelo modelo identificado, para verificar o valor que esta função retornava em cada um dos casos. O resultado, para cada um deles, está exposto na Tabela 5.1

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 1.3698 | 1.3748 | 0.90289 | 8.5128 | 5.3501 | 5.2113 |
| $J(v_{2.2})$ | 1.4193 | 1.4733 | 0.95845 | 8.1837 | 5.2011 | 4.7192 |

Tabela 5.1: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod sem mortalidade.

Na tabela, percebe-se que a função objetivo aplicada aos dados utilizados na otimização teve um valor de 0.90289 para 1% de açúcar (dado $V_{1.2}$) e 4.7192 para 2% (dado $V_{2.2}$). Como era de se esperar, quando se aplicou os demais dados na função objetivo, o erro quadrático foi maior. As Figuras 5.7 e 5.8 mostram uma sobreposição dos gráficos da vazão de gás resultante do modelo com a obtida pelos 3 experimentos de cada grupo, respectivamente.

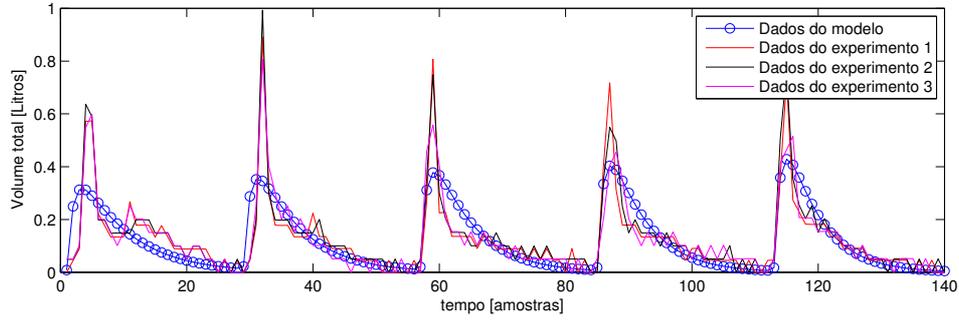


Figura 5.7: Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 .

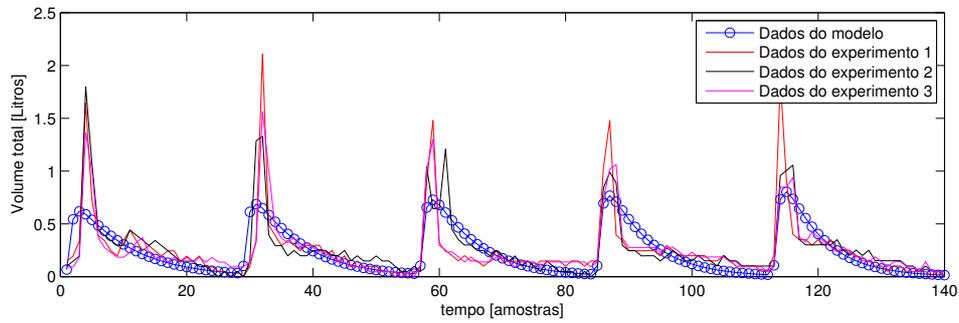


Figura 5.8: Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 .

5.1.2 Parâmetros para o modelo de Monod com mortalidade

Nestes resultados, buscou-se melhorar a precisão do modelo. Para isso, adicionou-se ao caso anterior fatores de mortalidade para ambas as famílias de bactérias. Os termos de inibição K_{I1} e K_{I2} permaneceram fixados com valor nulo. Assim, o conjunto de parâmetros a ser determinado pode ser denotado por $v = \left[\mu_{m1} \quad K_{S1} \quad \mu_{m2} \quad K_{S2} \quad c_1 \quad c_2 \quad k_1 \quad k_2 \quad k_6 \quad k_c \right]$. Seu valor inicial também foi definido computacionalmente, e para 1% se teve:

$$v_0 = \begin{bmatrix} 9.4758 & 167.1783 & 32.1160 & 784.2151 & 0.005 \\ 0.0001 & 8.6196 & 1.4803 & 518.9548 & 0.1447 \end{bmatrix}$$

da vazão de gás. Na comparação entre os volumes totais de gás, nota-se uma diferença pouco menor à observada no caso anterior, de $7.0746L$, como ilustra a Figura 5.10.

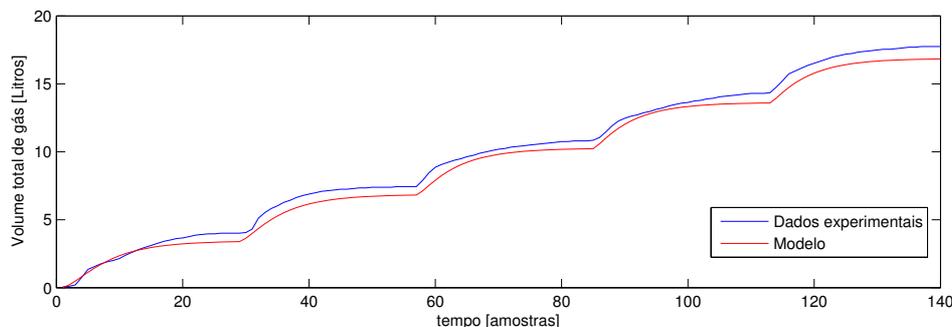


Figura 5.10: Volumes de gás para o modelo de Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

Utilizando-se os dados para identificar o modelo do biorreator alimentado com 2% de açúcar, chegou-se aos seguintes valores:

$$v_{2.2} = \begin{bmatrix} 4.0067 & 158.4494 & 86.9807 & 925.0401 & 0.0097633 \\ & 0.01735 & 22.6765 & 3.521 & 523.7116 & 1.4314 \end{bmatrix}$$

Neste resultado, não houve ocorrência de parâmetros negativos, o que indica maior coerência com as atividades do biorreator. Na Figura 5.11 estão exibidas as vazões de gás resultantes do modelo e do experimento prático.

O comportamento obtido pelo modelo com 2% condiz com o consequente da identificação com 1%, sendo razoável para prever os intervalos em que a produção de gás cresce e decresce e os momentos em que atinge sua máxima produtividade, mas sem conseguir aproximar tais valores inicialmente. A Figura 5.12 apresenta a quantidade total de gás produzida pelo biorreator durante todo o processo em contraste com a estimada pelo modelo. Tal como anteriormente, nota-se que a simulação atingiu um volume pouco menor que o registrado pelo experimento. A diferença estimada foi de $20.2819L$

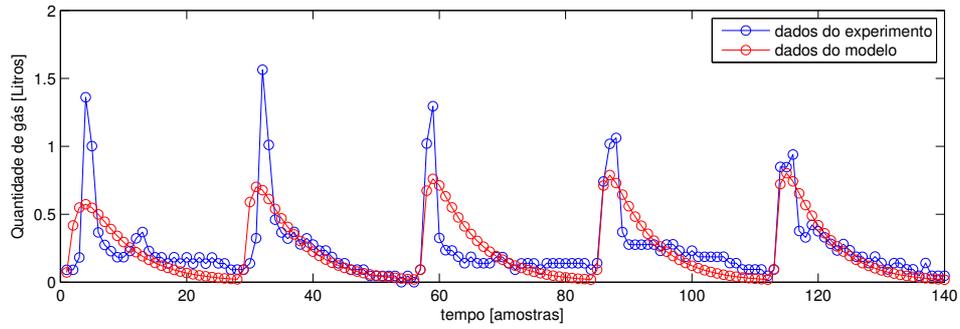


Figura 5.11: Vazão de gás para o modelo de Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

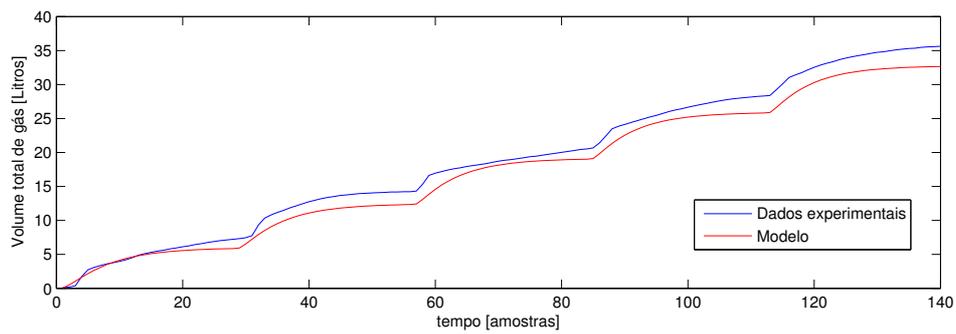


Figura 5.12: Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

A função objetivo, calculada a partir dos parâmetros identificados e dos dados experimentais fornecidos, está indicada na Tabela 5.2.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1,2})$ | 1.294 | 1.3148 | 0.83782 | 8.1914 | 5.0402 | 4.8205 |
| $J(v_{2,2})$ | 1.386 | 1.4388 | 0.91563 | 8.1651 | 5.1302 | 4.5852 |

Tabela 5.2: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod com mortalidade.

Observa-se que, apesar da identificação retornar um valor não admissível para um dos parâmetros quando utilizados os dados de 1% de substrato, o erro quadrático diminuiu. Isso se deve ao fato do modelo ser mais genérico, e por isso alcança um valor menor para a função objetivo. O mesmo ocorreu para o dado com carga de 2% de substrato. Contudo, tais resultados não implicam em um modelo melhor, e sim em uma resposta que se encaixa melhor aos dados experimentais. Como se pode notar, alguns parâmetros não apresentaram valores que possam ser admitidos, então embora a função objetivo esteja mais otimizada em relação a do caso anterior, o modelo não retrata com maior realismo o que de fato ocorre no biorreator. A produção de gás dos modelos em confronto com a de todos os dados fornecidos está ilustrada nas Figuras 5.13 e 5.14.

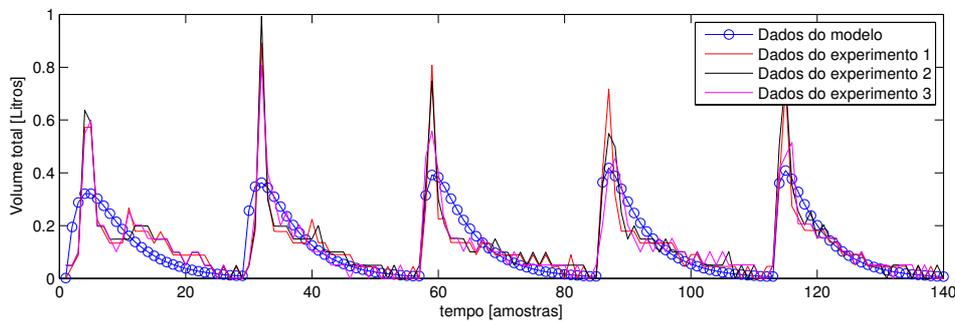


Figura 5.13: Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 .

O resultado da identificação utilizando o dado do biorreator abastecido com 1% de açúcar é expresso pelo vetor:

$$v_{1.2} = \begin{bmatrix} 6.4092 & 130.5153 & -55.2792 & 23.2318 & 784.7404 \\ & 48.9326 & 7.5555 & 1.2466 & 537.9148 & -0.0084266 \end{bmatrix}$$

Atenta-se aqui para dois parâmetros que resultaram em valores negativos. O primeiro referente ao termo de inibição das bactérias acidogênicas, e o segundo relacionado à constante de produção de gás carbônico. Tais valores não são condizentes à dinâmica do processo, uma vez que o parâmetro k_c negativo, por exemplo, indicaria um consumo de gás carbônico pelo biorreator. A resposta do modelo para a vazão de gás com tais valores é ilustrada na Figura 5.15, na qual se vê um comportamento bastante semelhante ao modelo de Monod com mortalidade.

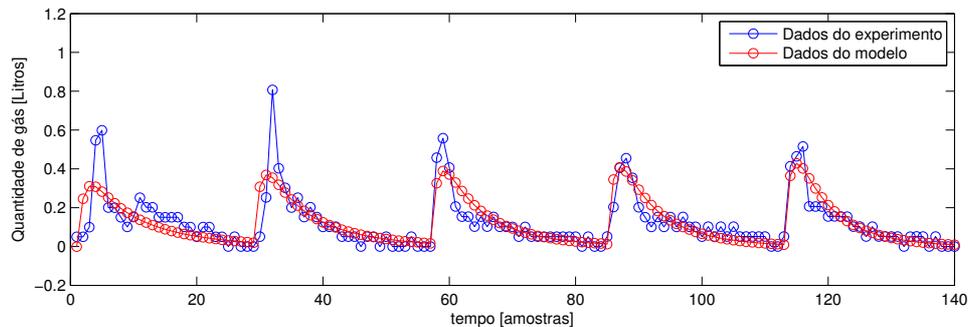


Figura 5.15: Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

Contudo, a quantidade de gás total gerada durante todo o processo apresenta uma semelhança maior que nos casos anteriores, cuja diferença foi de $5.92L$, conforme mostra a Figura 5.16.

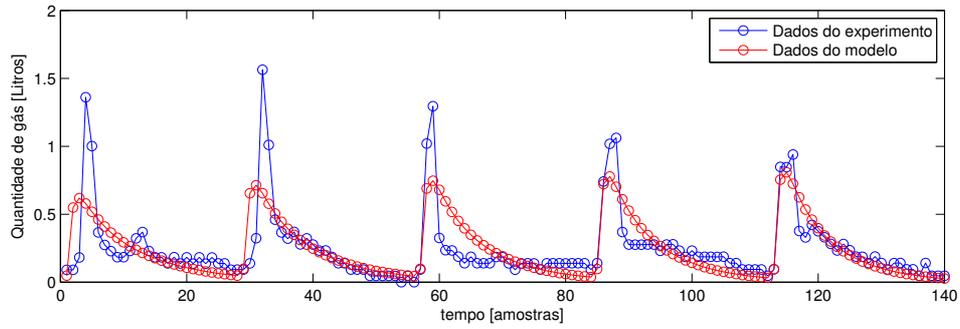


Figura 5.17: Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

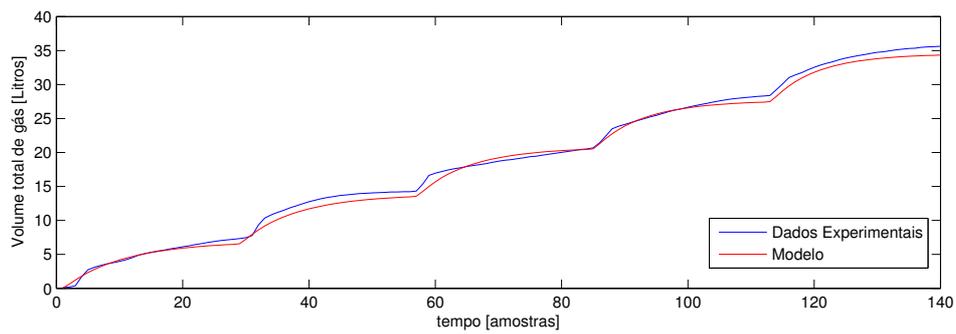


Figura 5.18: Volumes de gás para o modelo Haldane sem mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

Na Tabela 5.3 encontram-se os valores da função objetivo quando aplicada aos demais dados e de acordo com os parâmetros determinados. Pode-se ver que houve uma pequena melhora em relação ao modelo mais simples, que utilizava a Lei de Monod e não admitia mortalidade, porém o erro quadrático foi maior que o caso anterior, que também usava a Lei de Monod para o crescimento das bactérias, mas considerava um termo de morte.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 1.3266 | 1.3325 | 0.87778 | 35.2295 | 34.1092 | 30.0052 |
| $J(v_{2.2})$ | 1.4738 | 1.5532 | 1.0124 | 7.9073 | 5.0108 | 4.5328 |

Tabela 5.3: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane sem mortalidade.

Já nas Figuras 5.19 e 5.20, confrontam-se as saídas de gás dos experimentos com a realizada pelo modelo.

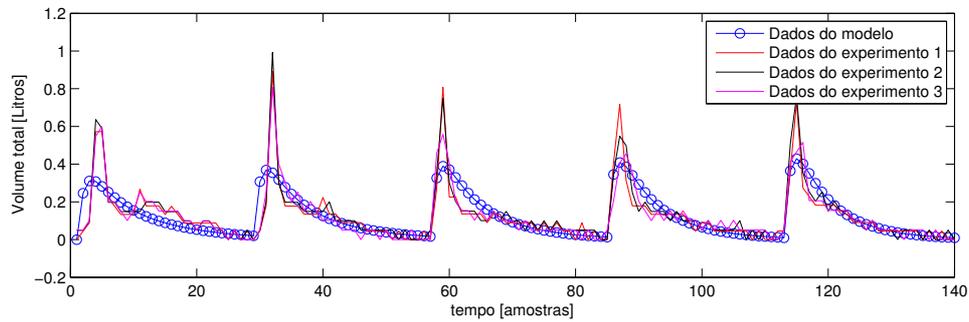


Figura 5.19: Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 .

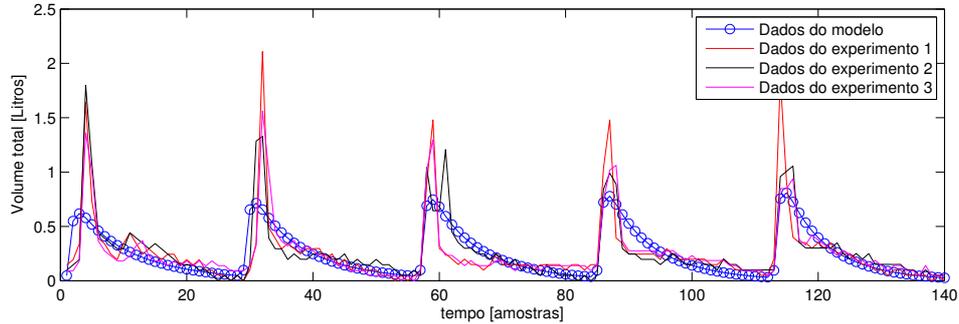


Figura 5.20: Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 .

5.1.4 Parâmetros para o modelo Haldane com mortalidade

A adição de fatores de inibição provocou melhorias em relação ao modelo mais simples. Entretanto, também apresentou parâmetros cujos valores não correspondem à proposta do modelo de Haldane. Sendo assim, no último resultado desta seção, sugeriu-se um modelo contendo as taxas de mortalidade e os fatores de inibição. Dessa forma, o conjunto de parâmetros a ser identificado corresponde ao vetor $\left[\mu_{m1} \ K_{S1} \ K_{I1} \ \mu_{m2} \ K_{S2} \ K_{I2} \ c_1 \ c_2 \ k_1 \ k_2 \ k_6 \ k_c \right]$. Os valores atribuídos inicialmente a tais parâmetros a partir do experimento de 1% foram:

$$v_0 = \begin{bmatrix} 3.4092 & 65.5153 & 4 & 11.2318 & 392.7404 & 22.9326 \\ & & & 0.001 & 0.0001 & 7.5555 & 1.2466 & 537.9148 & 0.0084 \end{bmatrix}$$

Já quando se utilizou o dado com 2% de carga, assumiu-se:

$$v_0 = \begin{bmatrix} 4.007 & 155.4453 & 0.1 & 82.2318 & 910.7404 & 3 \\ & & & 0.005 & 0.02 & 21.5555 & 3.2466 & 512.9148 & 1.5084 \end{bmatrix}$$

Com base no dado experimental de adição de 1% de açúcar, o vetor θ de parâmetros do modelo levou ao seguinte resultado na identificação:

$$v_{1.2} = \begin{bmatrix} 3.977 & 65.7025 & -1.3949 & 10.5869 & 543.8617 & 32.5346 \\ 0.0094063 & -0.046567 & 9.8155 & 1.5538 & 534.7641 & 0.14044 \end{bmatrix}$$

Nesta identificação, nota-se que dois parâmetros, ligados à inibição das bactérias acidogênicas e à mortalidade das metanogênicas, adquiriram um valor negativo. Tais valores não se enquadram na proposta do modelo, que sugere que haja inibição e morte. Além disso, a saída de gás resultante a partir do conjunto de parâmetros identificado apresenta pouca diferença dos modelos anteriores, conforme ilustra a Figura 5.21. O mesmo pode se dizer do volume total de gás produzido ao longo de todo processo, cujo erro foi de 7.3664, o que também não aponta uma grande melhora em relação aos modelos mais simples, como pode ser visto na Figura 5.22.

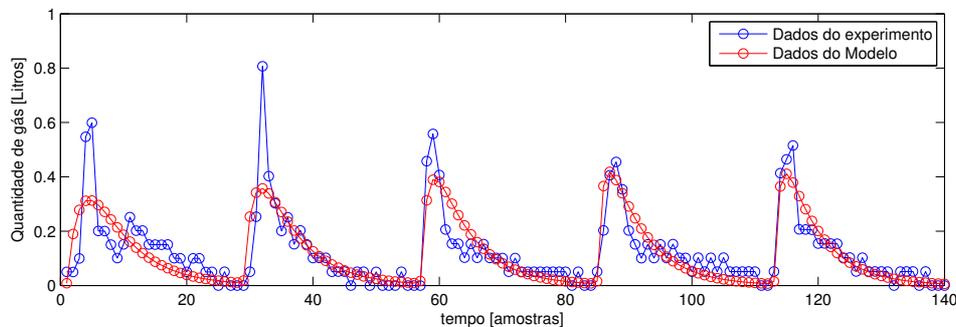


Figura 5.21: Vazão de gás para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

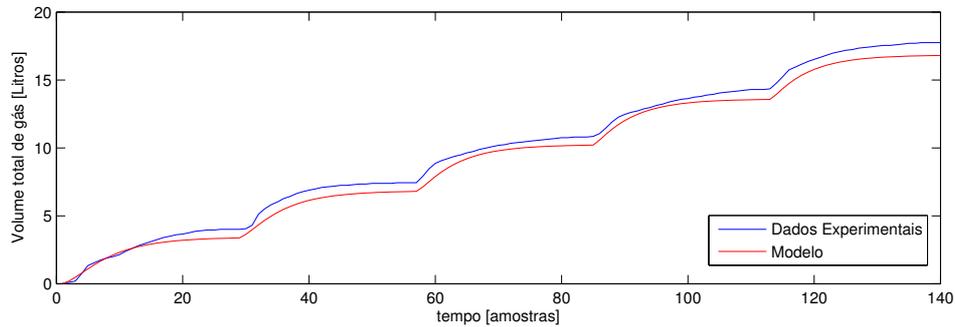


Figura 5.22: Volumes de gás total para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 1%.

A identificação com base no dado de acréscimo de 2% de substrato gerou o vetor:

$$v_{2.2} = \begin{bmatrix} 3.8674 & 155.4304 & -4.5618 & 84.2543 & 915.5773 & 3.0529 \\ 0.010041 & 0.016197 & 21.8417 & 3.4348 & 512.9237 & 1.3266 \end{bmatrix}$$

O termo associado à inibição do crescimento da bactéria acidogênica novamente exibiu valor negativo, contrariando o modelo que foi sugerido. A Figura 5.23 expressa a vazão de gás do modelo confrontada com a do experimento.

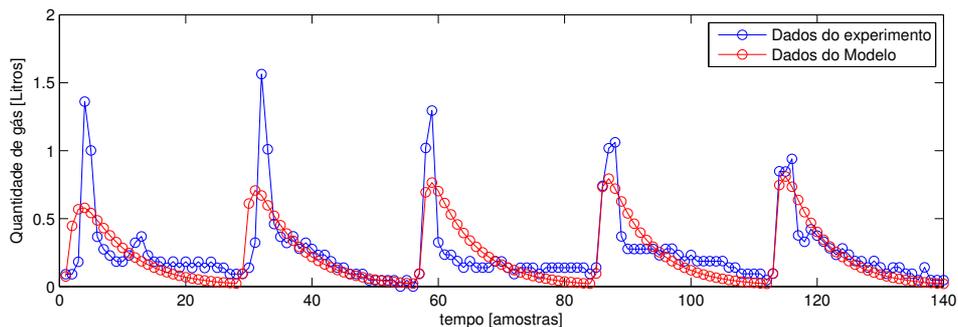


Figura 5.23: Vazão de gás para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

O gráfico sinaliza que o comportamento do modelo Haldane com mortalidade difere pouco dos anteriores, mais simplificados, sendo mais compatível com o experimento nos intervalos em que cresce e decresce, mas não alcançando os pontos

de pico. O gráfico do volume total de gás obtido pelo modelo também não sugere melhoria na sua comparação ao comportamento real, já que o erro estimado foi de $22.62L$, tal qual se observa na Figura 5.24.

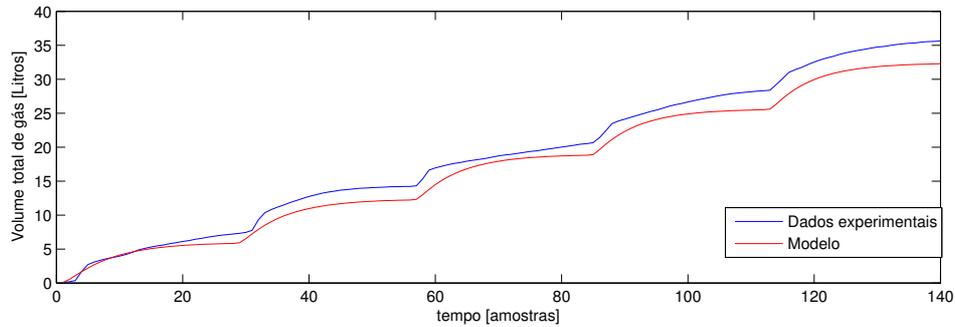


Figura 5.24: Volumes de gás total para o modelo Haldane com Mortalidade sem a variável que denota CO_2 , com inserção de 2%.

A Tabela 5.4, que apresenta os valores da função objetivo a partir da identificação dos parâmetros e dos dados reais, mostra que o ganho na otimização do modelo Haldane com mortalidade foi pouco se comparado a modelos mais simples, vistos anteriormente. E mais, quando se considerou a taxa de mortalidade, a Lei de Monod resultou em um erro quadrático menor, por exemplo, quando aplicados os dados utilizados na otimização.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 1.2949 | 1.3162 | 0.84055 | 8.044 | 5.0942 | 4.9631 |
| $J(v_{2.2})$ | 1.4005 | 1.4641 | 0.93202 | 7.9562 | 5.0398 | 4.4986 |

Tabela 5.4: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane sem mortalidade.

Os gráficos das Figuras 5.25 e 5.26 traz a comparação entre as saídas do modelo e as medidas nos experimentos.

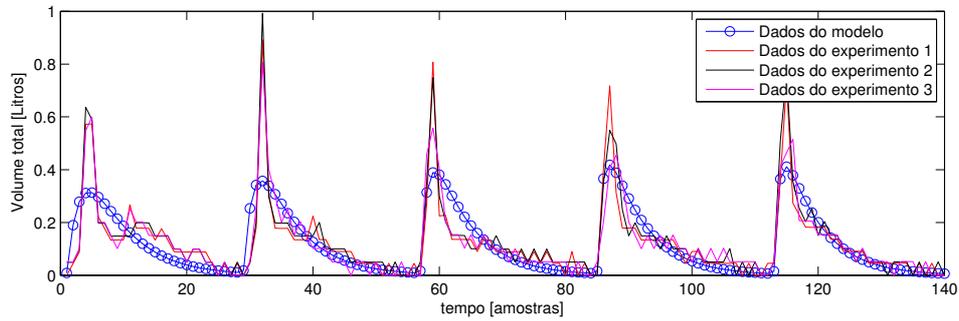


Figura 5.25: Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, sem a variável que denota CO_2 .

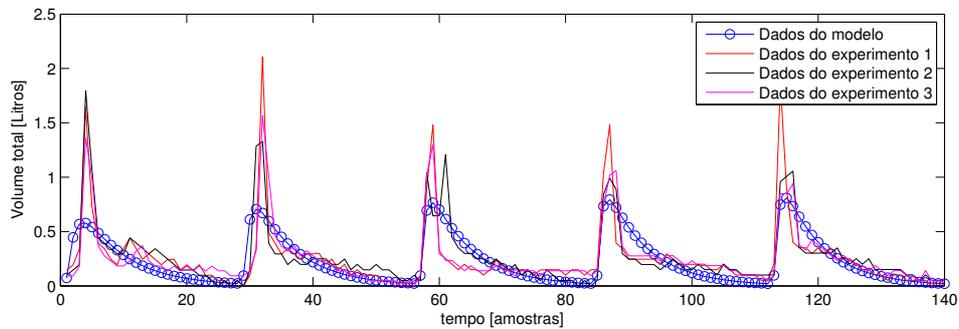


Figura 5.26: Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 2%, sem a variável que denota CO_2 .

5.2 Resultados para o modelo com a variável de estado de CO_2 inorgânico

Esta seção apresenta os resultados obtidos a partir do uso de um modelo mais complexo, considerando todas as equações descritas em 4.1. O objetivo da admissão da quinta variável de estado do modelo é obter uma resposta mais precisa em comparação com os dados experimentais fornecidos. Para isso, entende-se que, ao considerar a dinâmica que representa concentração de gás carbônico, o modelo deve responder melhor ao confronto com os dados reais, uma vez que os fenômenos envolvidos são melhor retratados. Diferentemente do modelo anterior, que propunha a

Por intermédio do dado experimental do biorreator alimentado com 1% de açúcar, obteve-se o seguinte vetor de parâmetros identificados:

$$v_{1.2} = \begin{bmatrix} 94.7471 & 90.3322 & 13.621 & 784.7574 & 0.92105 \\ 0.051695 & 498.4841 & 0.57715 & 0.3914 & 2.9942 \end{bmatrix}$$

Com esses valores, simulou-se a vazão de gás originada pelo modelo em contraste com a vazão real do biorreator contida no dado experimental, conforme mostra a Figura 5.27

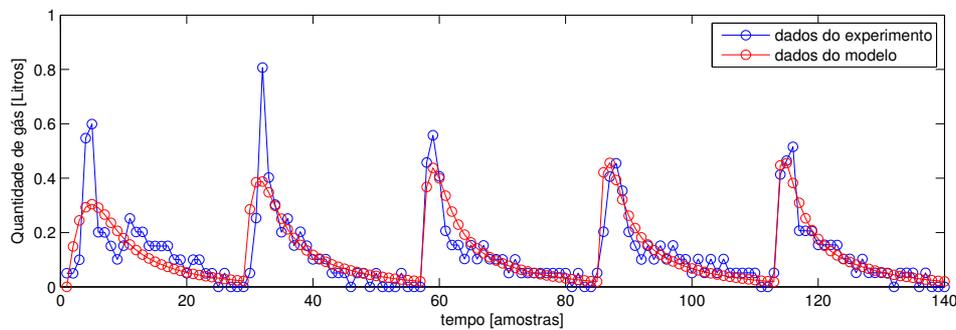


Figura 5.27: Vazão de gás para o modelo Monod sem Mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

Nota-se que o comportamento do modelo aproximou-se melhor da situação real, ainda que apresente distinções semelhantes às obtidas nos modelos sem a variável de CO_2 inorgânico, como a disparidade nos valores dos primeiros picos de produção. Já quando compara-se o volume total de gás gerado, percebe-se na Figura 5.28 que há uma aproximação bastante razoável, que não havia sido alcançada anteriormente. De fato, o erro total entre os gráficos foi de 4.432L.

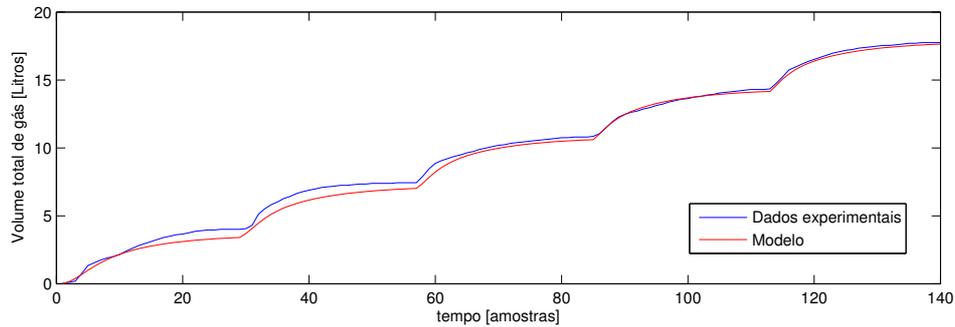


Figura 5.28: Volumes de gás total para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

A identificação obtida por meio do dado do biorreator alimentado com 2% de açúcar apresentou o seguinte resultado:

$$v_{2.2} = \begin{bmatrix} 0.36693 & 0.62568 & 7.4591 & 215.7866 & 7.0311 \\ & 0.34734 & 600.2001 & 4.522 & 0.24678 & 0.000045859 \end{bmatrix}$$

Deste modo, foi possível simular a vazão de gás do modelo e compará-lo ao do experimento, como se observa na Figura 5.29.

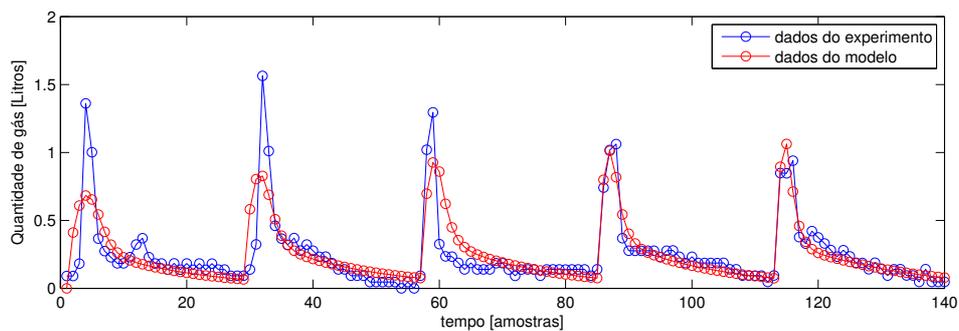


Figura 5.29: Vazão de gás para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

A resposta foi semelhante à obtida com o dado de 1%, apresentando melhoria em relação aos modelos sem a quinta variável de estado, mas ainda com alguns problemas em aproximar os valores de pico nos primeiros intervalos. Em relação ao volume total de gás, o erro total entre o obtido via experimento e o simu-

lado foi de $7.118L$, apresentando razoável aproximação da simulação ao experimento prático, conforme retrata a Figura 5.30.

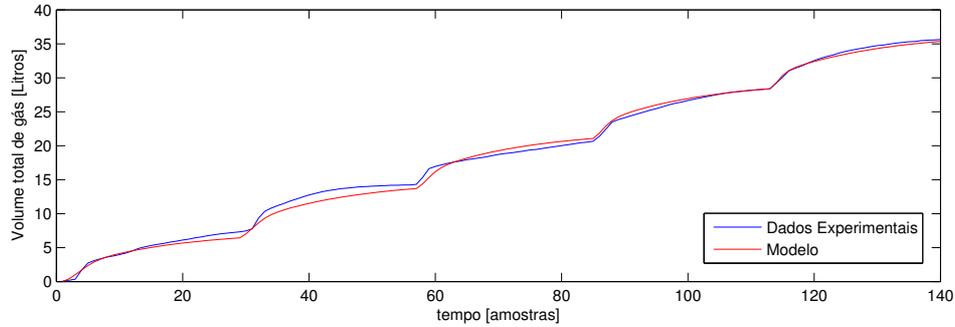


Figura 5.30: Volume total de gás para o modelo Monod sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

Assim como no modelo que desconsiderava a variável de estado do gás carbônico inorgânico, realizou-se o cálculo da função objetivo de acordo com os parâmetros identificados e os experimentos fornecidos, como consta na Tabela 5.5. Nota-se que a função quando são aplicados os dados utilizados na otimização apresenta valores bem menores que no modelo sem a quinta equação diferencial, comprovando a melhora no resultado obtido.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 1.1289 | 1.1395 | 0.74605 | 44.1562 | 42.7094 | 41.6629 |
| $J(v_{2.2})$ | 1.1814 | 1.2004 | 0.93326 | 6.1829 | 3.7503 | 3.3314 |

Tabela 5.5: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Monod sem mortalidade.

A comparação da saída de gás gerada pelo modelo e a coletada nos experimentos pode ser observada nas Figuras 5.31 e 5.32

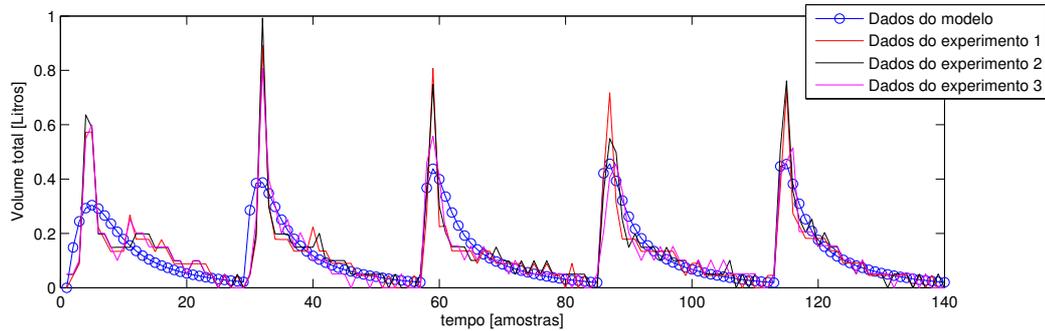


Figura 5.31: Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{1,2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 .

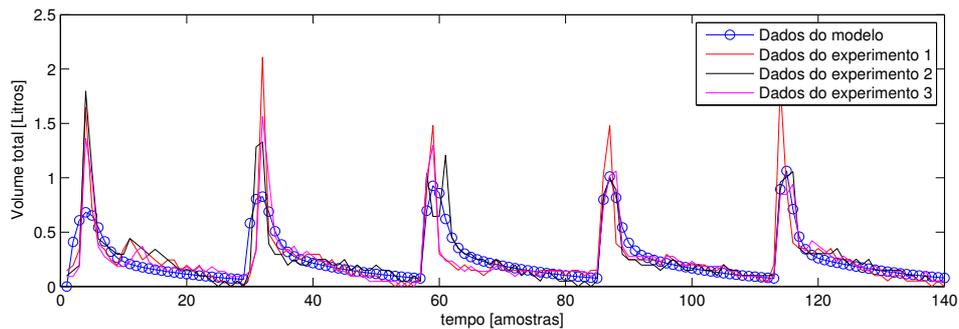


Figura 5.32: Vazão de gás do modelo Monod sem mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 .

5.2.2 Parâmetros para o modelo de Monod com mortalidade

Nestes resultados, foram adicionados ao conjunto de parâmetros a ser identificado os fatores de mortalidade c_1 e c_2 das bactérias acidogênicas e metanogênicas, respectivamente, a fim de tornar o modelo mais completo e obter uma aproximação maior da simulação ao experimento real. Fixados os parâmetros de inibição K_{I1} e K_{I2} com valor 0, o vetor dos parâmetros a ser identificado corresponde a $v = \left[\mu_{m1} \quad K_{S1} \quad \mu_{m2} \quad K_{S2} \quad c_1 \quad c_2 \quad k_1 \quad k_2 \quad k_6 \quad k_4 \quad k_c \quad k_5 \right]$. Os valores

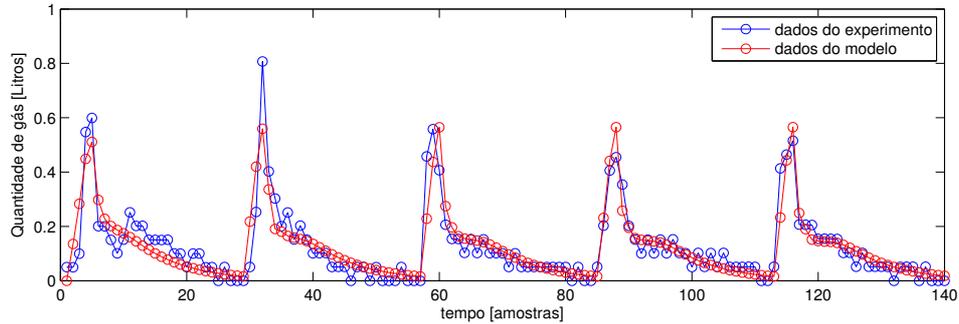


Figura 5.33: Vazão de gás para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

O comportamento do modelo chegou bem mais próximo ao do experimento, inclusive obtendo maior precisão nos picos de produção do biorreator, o que não havia sido conseguido nos modelos anteriores. O volume total de gás produzido ao longo do processo também adquiriu um comportamento mais fiel ao do biorreator real, com erro de $2.518L$, tal qual se observa na Figura 5.34.

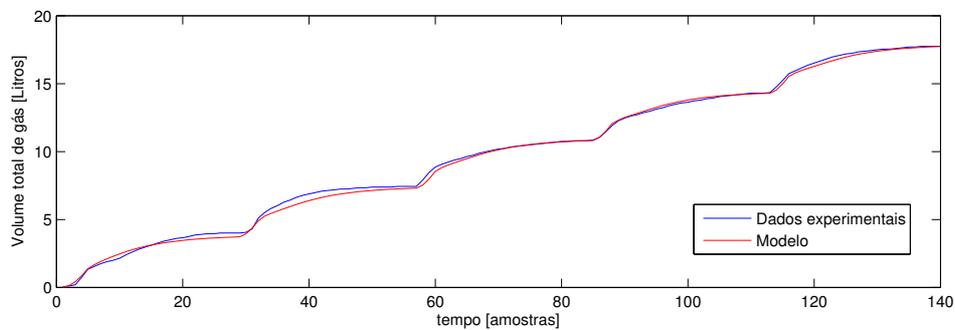


Figura 5.34: Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

O dado contendo inserção de 2% de açúcar resultou no vetor de parâmetros:

$$v_{2.2} = \begin{bmatrix} 2.5409 & 2.1576 & 0 & 970.3039 & 278285.6425 & 0 & 0.0245 & 0.58448 \\ 1.9488 & 2540.9836 & 100 & 0.013394 & 2.5691 & 0.25798 & -0.042405 \end{bmatrix}$$

Nessa identificação, percebe-se que novamente foi atribuído valor negativo a um parâmetro. Neste caso, o coeficiente de produção de CO_2 a partir dos ácidos graxos. Apesar de o modelo apresentar melhora em relação ao sem mortalidade, o valor negativo implicaria em um consumo de gás carbônico por parte das bactérias metanogênicas, o que não faz sentido na dinâmica real do biorreator. Os gráficos que expressam a vazão e o volume total de gás produzido pelo modelo estão ilustrados nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente. O erro total entre os volumes do experimento e os da simulação foi de $7.1055L$.

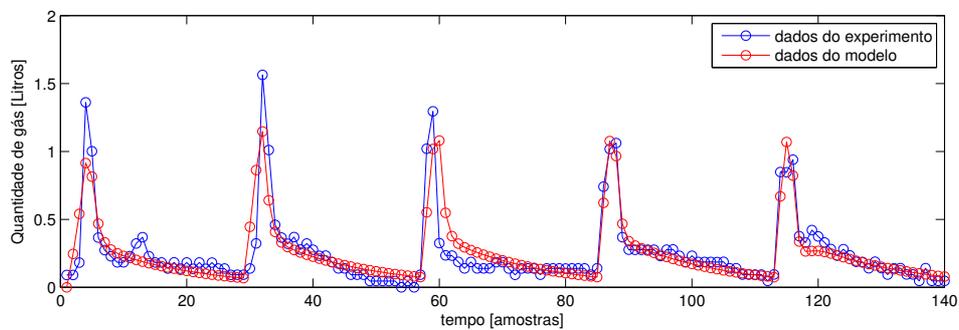


Figura 5.35: Vazão de gás para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

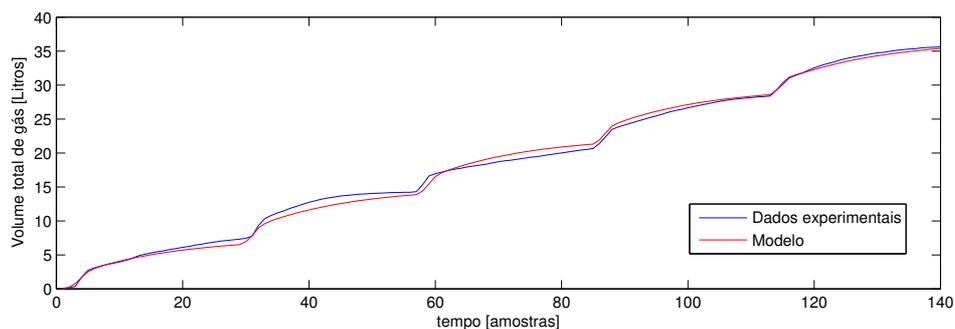


Figura 5.36: Volumes de gás total para o modelo Monod com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

Os valores da função objetivo com base nos parâmetros identificados e nos dados experimentais estão indicados na Tabela 5.6.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| $J(v_{1.2})$ | 1.0001 | 0.92198 | 0.4924 | <i>NaN</i> | <i>NaN</i> | <i>NaN</i> |
| $J(v_{2.2})$ | 1.6065 | 1.595 | 0.96882 | 5.7679 | 3.0141 | 2.5881 |

Tabela 5.6: Tabela de valores da função objetivo para o modelo Monod com mortalidade.

Nota-se que o valor da função objetivo em relação ao dado utilizado na otimização está bem menor, o que corrobora a maior precisão do modelo em relação ao biorreator real. Percebe-se também que, quando se calculou essa função a partir dos parâmetros identificados com 1% de substrato e dos dados experimentais de 2%, o valor divergiu. As Figuras 5.37 e 5.38 apresentam a comparação das saídas do modelo com a dos dados do experimento.

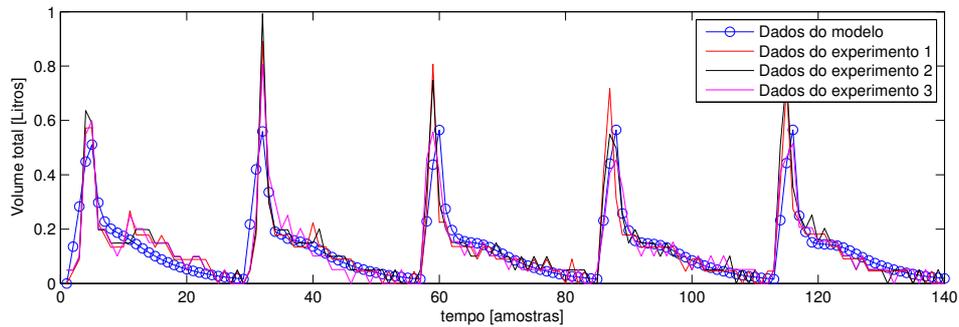


Figura 5.37: Vazão de gás do modelo Monod com mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 .

Nota-se que, desta vez, o algoritmo chegou a valores condizentes com a proposta do modelo. Além disso, o comportamento da simulação obteve uma boa precisão quando comparada ao do biorreator real, como pode ser observado na Figura 5.39. Também se percebe uma aproximação razoável quando se comparam os volumes de gás produzidos, como ilustra a Figura 5.40, uma vez que o erro total gerado foi de 3.445L.

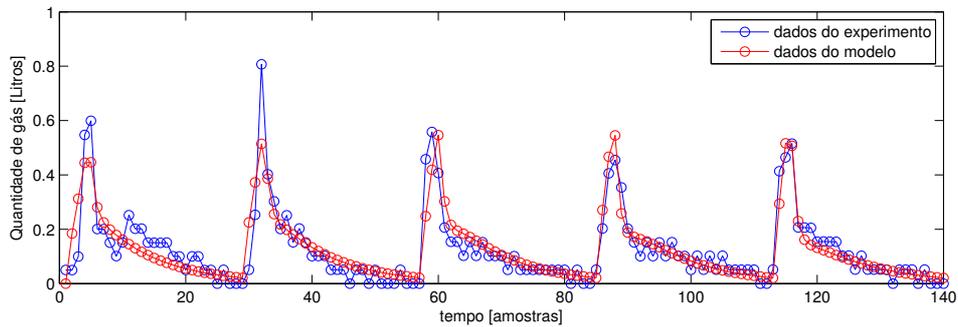


Figura 5.39: Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

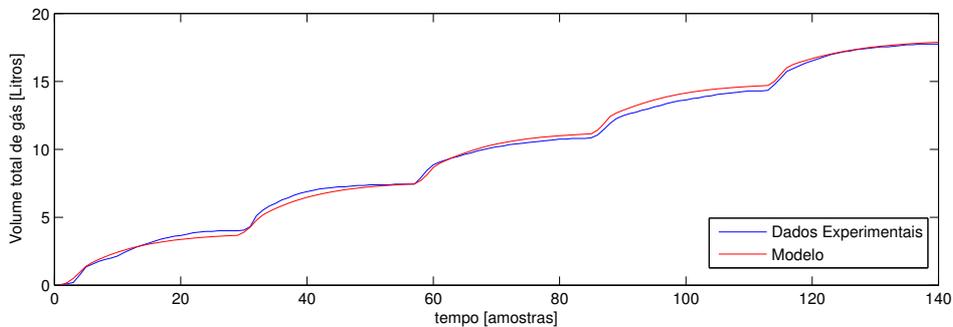


Figura 5.40: Volumes de gás total para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

O resultado adquirido na identificação por meio do dado com 2% é o vetor:

$$v_{2.2} = \begin{bmatrix} 17.1674 & 41.7059 & 72.0083 & 21.0781 & 197.6129 & 10003.7976 \\ 12.7708 & 2.8406 & 115.6213 & 0.00077534 & 0.31971 & 380.0274 \end{bmatrix}$$

Com esse dado, também obteve-se parâmetros mais condizentes com a proposta do modelo, que proporcionaram um comportamento mais próximo ao do biorreator real quando comparado aos obtidos pelos modelos anteriores, conforme se vê na Figura 5.41.

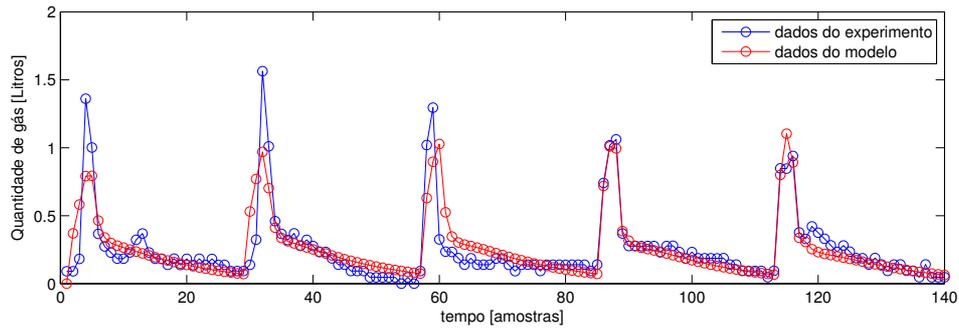


Figura 5.41: Vazão de gás para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

A produção total de gás também apresentou comportamentos semelhantes, com erro de $8.5014L$, como elucidada a Figura 5.42

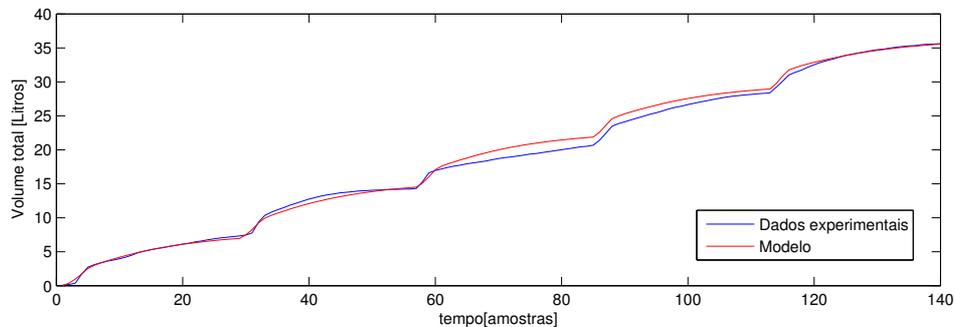


Figura 5.42: Volumes de gás total para o modelo Haldane sem mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

Na Tabela 5.7, observa-se a função objetivo calculada com base nos parâmetros identificados e nos dados experimentais. Observa-se que a precisão foi menor em relação ao modelo Monod com mortalidade. Entretanto, nenhum parâmetro assumiu valores não admissíveis na proposta do modelo, o que indica uma vantagem desta dinâmica.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 0.97013 | 0.90362 | 0.52128 | 18.0152 | 14.6848 | 13.1462 |
| $J(v_{2.2})$ | 2.628 | 2.7536 | 2.506 | 6.0998 | 3.2743 | 2.7917 |

Tabela 5.7: Tabela de valores da função objetivo para o modelo Haldane sem mortalidade.

A comparação entre as saídas de gás simulada e as obtidas experimentalmente estão ilustradas nas Figuras 5.43 e 5.44

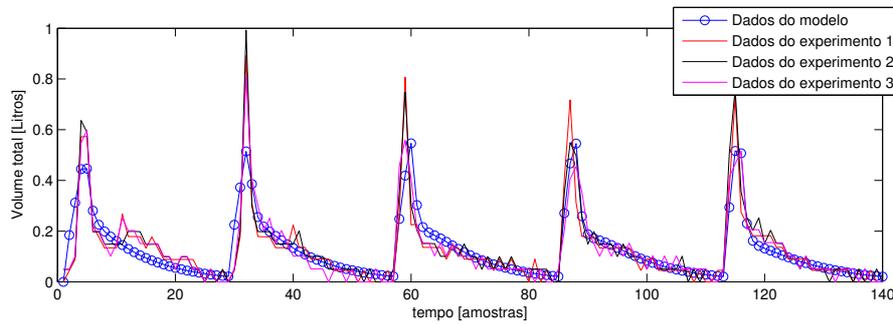


Figura 5.43: Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 .

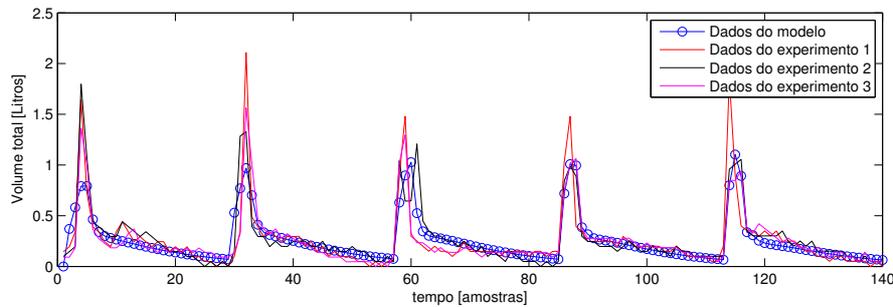


Figura 5.44: Vazão de gás do modelo Haldane sem mortalidade identificado com o dado $V_{2.2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 .

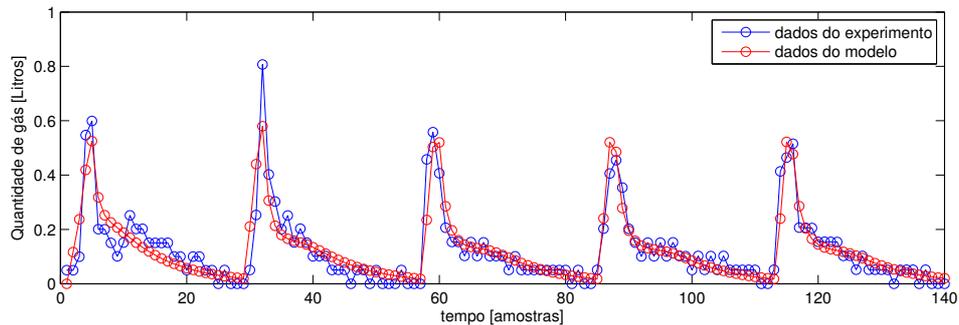


Figura 5.45: Vazão de gás para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

Igualmente, o volume de gás total gerado pelo modelo (ilustrado na Figura 5.46 alcançou uma aproximação coerente à obtida no experimento, com erro de apenas 2.013L, mostrando que, de fato, trata-se de um modelo eficiente para representar o processo.

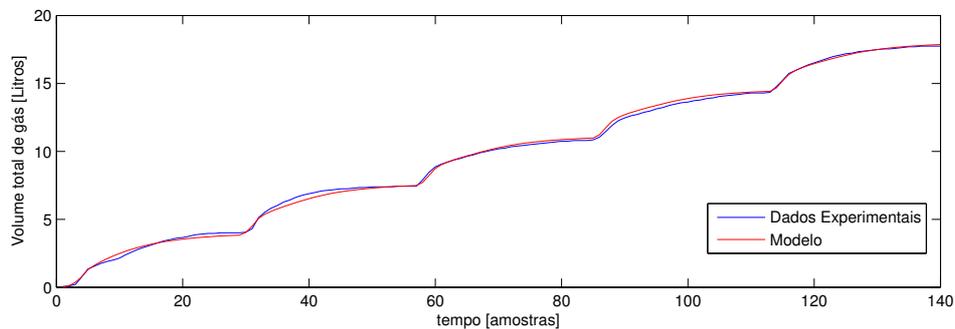


Figura 5.46: Volumes de gás total para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 1% de açúcar.

Para este caso, analisou-se também as taxas de crescimento bacterianas simuladas pelo modelo. Repara-se na Figura 5.47 que o desenvolvimento da família acidogênica alcança seu máximo valor quando a concentração de substrato está próximo a 0.4, momento em que essa taxa atinge quase 0.01. A partir daí os termos de saturação e inibição causam a queda no crescimento. Na Figura 5.48 nota-se que a taxa de expansão das bactérias metanogênicas cresce acentuadamente com o aumento da concentração dos ácidos graxos.

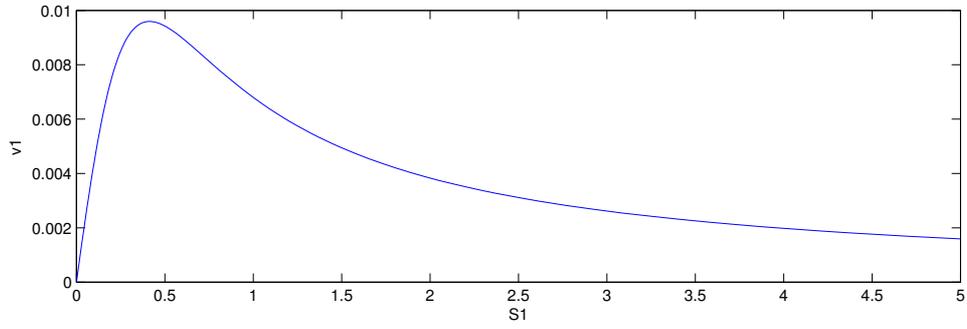


Figura 5.47: Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico.

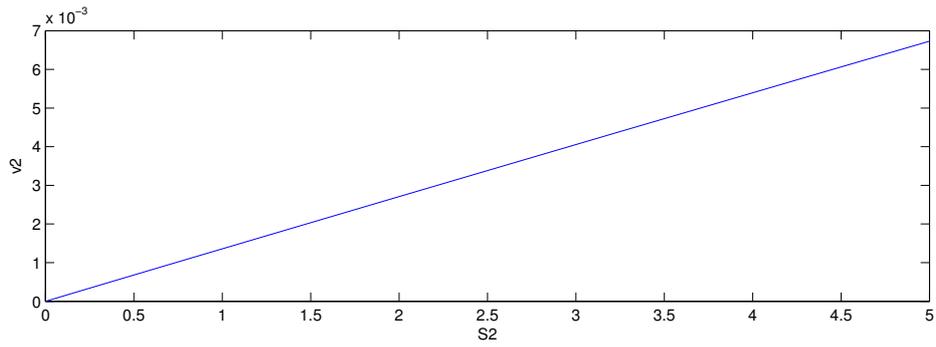


Figura 5.48: Taxa de crescimento das bactérias metanogênicas em função da concentração dos ácidos graxos.

Na identificação realizada com o experimento de 2% de açúcar como substrato do biorreator, chegou-se ao vetor:

$$v_{2,2} = \begin{bmatrix} 189.3161 & 64.8454 & 85.7166 & 7.6528 & 139.8813 & 999.9966 & 0.089989 \\ 0.012772 & 1.045 & 0.22079 & 152.5292 & 5.4778e - 14 & 0.3068 & 327.9841 \end{bmatrix}$$

Novamente, obteve-se uma identificação com valores alinhados à proposta do modelo, e o resultado gerado pelos parâmetros conseguiu razoável precisão na comparação com os dados reais, como pode ser visto na Figura 5.49.

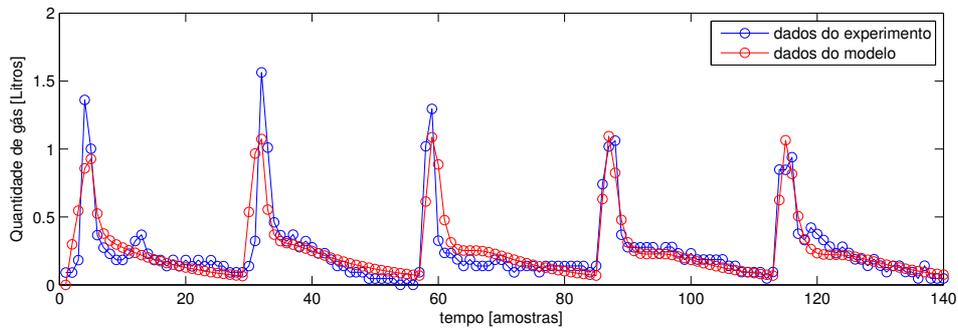


Figura 5.49: Vazão de gás para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

O volume de gás total também apresentou um comportamento satisfatório em relação ao experimento real, tal qual revela a Figura 5.50, apresentando um erro de 7.4027. Portanto, pode-se considerar que o modelo adotado descreve adequadamente a dinâmica do biorreator.

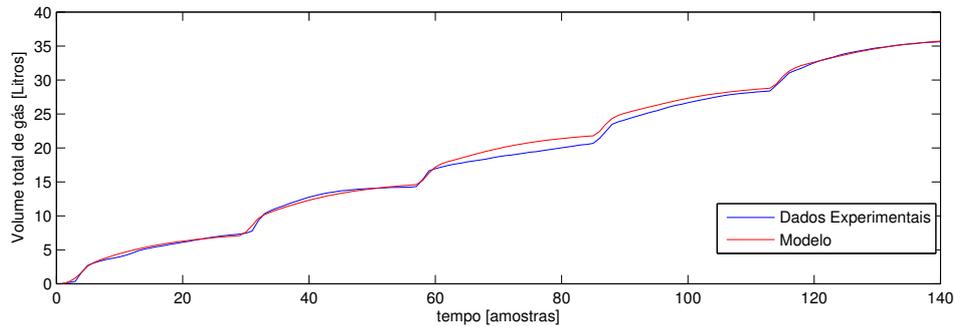


Figura 5.50: Volumes de gás total para o modelo Haldane com mortalidade com a variável que denota CO_2 , com inserção de 2% de açúcar.

No que diz respeito às taxas de crescimento das populações de bactérias, percebe-se na Figura 5.51 que as acidogênicas atingiram uma taxa máxima inferior a obtida na inserção de 1%. Porém, é necessário maior concentração de substrato para que essa taxa comece a decair.

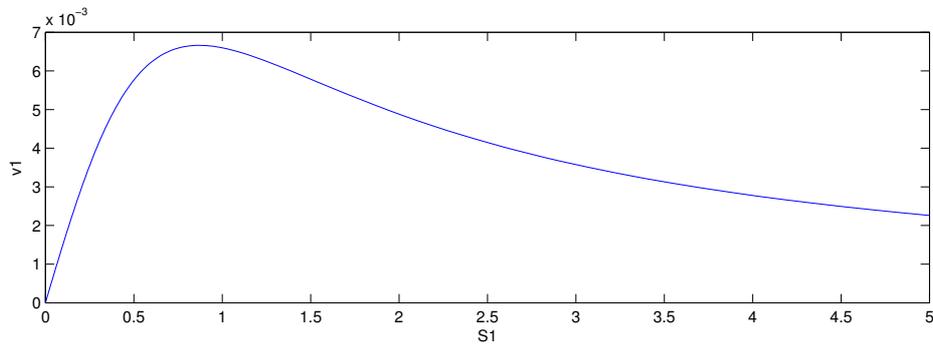


Figura 5.51: Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico.

Já na Figura 5.52, constata-se que, desta vez, a taxa de crescimento das bactérias metanogênicas atinge seu ápice pouco antes da concentração de ácidos graxos chegar a 0.4, quando então começa a decair.

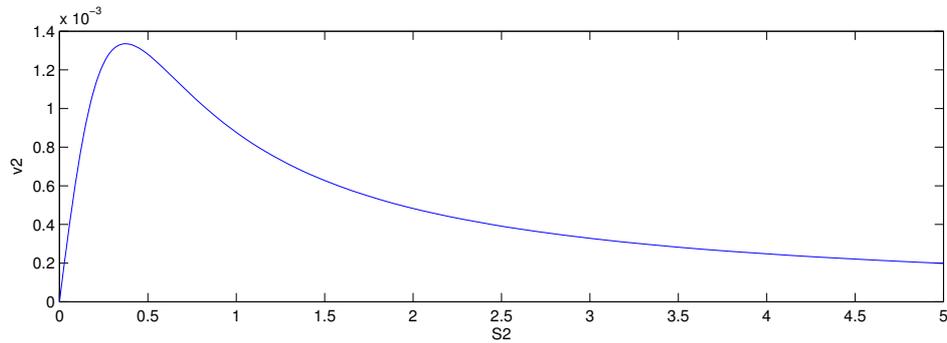


Figura 5.52: Taxa de crescimento das bactérias acidogênicas em função da concentração do substrato orgânico.

Na Tabela de valores da função objetivo (5.8), nota-se um relativo ganho na aplicação do modelo de Haldane com mortalidade em comparação como os demais.

| | $V_{1.0}$ | $V_{1.1}$ | $V_{1.2}$ | $V_{2.0}$ | $V_{2.1}$ | $V_{2.2}$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $J(v_{1.2})$ | 0.76419 | 0.75604 | 0.45637 | 18.9142 | 14.3326 | 13.1828 |
| $J(v_{2.2})$ | 1.4691 | 1.5372 | 1.2778 | 6.1557 | 3.3429 | 2.6652 |

Tabela 5.8: Tabela de valores da função objetivo para o modelo de Haldane com mortalidade.

Nas Figuras 5.53 e 5.54, estão retratadas as saídas de gás do modelo simuladas junto às coletadas nos 6 experimentos.

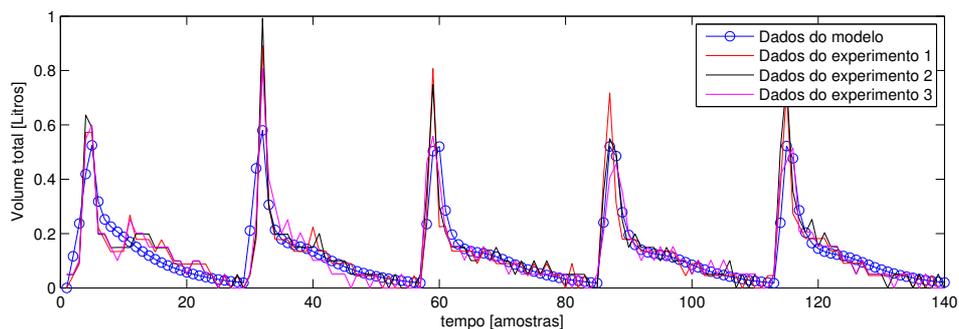


Figura 5.53: Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{1.2}$ em relação aos demais dados de 1%, com a variável que denota CO_2 .

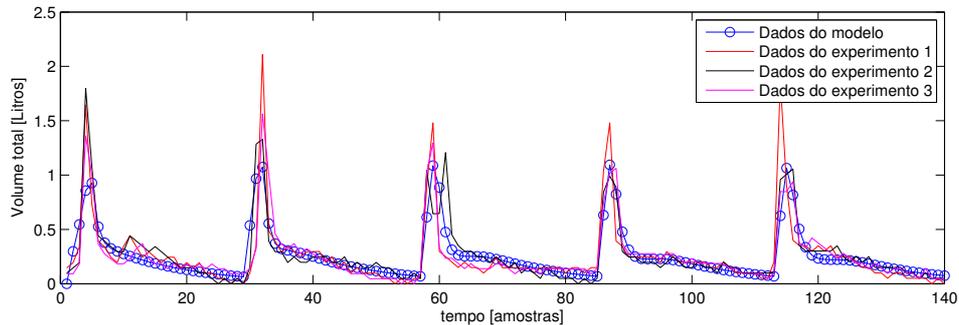


Figura 5.54: Vazão de gás do modelo Haldane com mortalidade identificado com o dado $V_{2,2}$ em relação aos demais dados de 2%, com a variável que denota CO_2 .

5.3 Discussão dos Resultados

Após a apresentação dos resultados, cabe agora discutir acerca dos modelos obtidos. Em um primeiro momento, sugeriu-se um modelo mais simples para representar a dinâmica de um biorreator anaeróbico, no qual a saída de gás carbônico se dava de maneira imediata. Por isso, foi desconsiderada a variável de estado que representava a concentração desse gás no biorreator.

No primeiro resultado, propôs-se o modelo mais simples de todos, em que não havia mortalidade de bactérias e nem fatores de inibição em seu crescimento (Lei de Monod). A identificação revelou algumas discrepâncias em relação aos dados obtidos experimentalmente, sobretudo no que diz respeito às quantidades máximas produzidas nos primeiros picos, embora tenha retratado razoavelmente os intervalos de aumento e queda na produção. Dessa forma, procurou-se melhorar a precisão do modelo com a adição de fatores de mortalidade, o que o torna menos simples porém mais condizente com os fenômenos envolvidos. Entretanto, a identificação apresentou valores não admissíveis para alguns parâmetros, apesar de ter melhorado a precisão da simulação em comparação à saída real de gás. Sendo assim, sugeriu-se a alteração na dinâmica de crescimento bacteriano, substituindo os termos de mortalidade por fatores de inibição (Haldane). Contudo, mais uma vez o algoritmo retornou

um parâmetro negativo em um dos coeficientes de inibição, contrariando o que se propunha, ainda que o resultado simulado se aproximasse mais do experimento realizado. Por fim, adotou-se o modelo mais complexo dentre os que desconsideravam a variável de estado da concentração de CO_2 , admitindo as constantes referentes à mortalidade e inibição. Os resultados mostraram que, mesmo havendo melhoria na precisão da saída de gás quando confrontada ao experimento, o vetor de parâmetros não refletiu realismo, visto que alguns dos seus valores não estavam adequados à proposta do modelo. A partir desses quatro casos, conclui-se que, se o objetivo for a utilização do modelo mais simples, recomenda-se a adoção do primeiro apresentado que, mesmo sendo mais simplificado, apresenta um comportamento muito próximo aos demais, porém contendo parâmetros que harmonizam melhor com a realidade.

Com o intuito de aprimorar a representação da dinâmica de um biorreator anaeróbico, a segunda proposta foi admitir a quinta equação diferencial que denotava a concentração de CO_2 . Da mesma maneira, sugeriu-se o uso de quatro modelos com dinâmicas distintas para que se obtivesse a melhor resposta possível. No primeiro, utilizou-se a ideia mais simples para os fenômenos de desenvolvimento da população dos micro-organismos, isto é, que o processo não envolvia morte nem inibição. Como esperado, o modelo alcançou um nível de precisão maior quando comparados aos modos anteriores, conforme também pode ser observado nas tabelas que estimaram o valor da função otimizada. Porém, ainda houve desarmonia com o experimento real em alguns aspectos, principalmente nos valores dos picos de produção. Por isso, foram adicionados a esse modelo os termos de mortalidade, com a esperança de obter melhoria tornando o modelo mais condizente com a dinâmica real. De fato, o que se viu foi uma significativa melhora, inclusive os pontos de maior produção, que nos modelos anteriores não foram alcançados, dessa vez estiveram bem mais próximos. Todavia, mais uma vez o vetor de parâmetros identificado apresentou valores em desacordo com a real proposta do modelo. Sendo assim, tal qual anteriormente, sugeriu-se a substituição dos termos de mortalidade por índices de inibição. Dessa vez, o modelo adotado refletiu na sua identificação realismo em

relação à dinâmica real, e também atingiu uma boa precisão quando comparado ao experimento. Finalmente, considerou-se o modelo mais completo, com termos de mortalidade e fatores de inibição. Esse modelo mais complexo também foi o que acarretou maior precisão em relação aos dados reais. Além do comportamento mais próximo, os parâmetros identificados receberam valores condizentes com o que foi proposto, caracterizando este último modelo como o mais indicado para retratar a dinâmica do biorreator.

Portanto, se a ideia é a utilização de um sistema mais simples para representar os fenômenos envolvidos na produção de gás pelo biorreator, aconselha-se o uso do primeiro modelo apresentado. Contudo, não há razões para não se adotar o último modelo exibido, pois apesar de mais complexo, a precisão obtida é bem maior quando comparada ao mais simples. Além disso, o custo computacional gerado na identificação dos parâmetros deste caso não é tão maior que o dos casos anteriores, já que o tempo estimado na execução do algoritmo foi de aproximadamente 2 minutos. Dessa forma, recomenda-se o uso do Modelo Haldane com mortalidade que considera a variável de estado da concentração de CO_2 para descrever a dinâmica de um biorreator anaeróbico do tipo semibatelada. A tabela 5.9 exhibe um resumo dos resultados obtidos na identificação dos parâmetros.

| Modelo sem a concentração de CO_2 | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|
| Substrato | Monod sem mortalidade | | | Monod com mortalidade | | |
| 1% | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ |
| | 1.3698 | 1.3748 | 0.90289 | 1.294 | 1.3148 | 0.83782 |
| 2% | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ |
| | 8.1837 | 5.2011 | 4.7192 | 8.1651 | 5.1302 | 4.5852 |
| Substrato | Haldane sem mortalidade | | | Haldane com mortalidade | | |
| 1% | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ |
| | 1.3266 | 1.3325 | 0.87778 | 1.2949 | 1.3162 | 0.84055 |
| 2% | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ |
| | 7.9073 | 5.0108 | 4.5328 | 7.9562 | 5.0398 | 4.4986 |
| Modelo com a concentração de CO_2 | | | | | | |
| Substrato | Monod sem mortalidade | | | Monod com mortalidade | | |
| 1% | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ |
| | 1.1289 | 1.1395 | 0.74605 | 1.0001 | 0.92198 | 0.4924 |
| 2% | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ |
| | 6.1829 | 3.7503 | 3.3314 | 5.7679 | 3.0141 | 2.5881 |
| Substrato | Haldane sem mortalidade | | | Haldane com mortalidade | | |
| 1% | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ | $v_{1.0}$ | $v_{1.1}$ | $v_{1.2}$ |
| | 0.97013 | 0.90362 | 0.52128 | 0.76419 | 0.75604 | 0.45637 |
| 2% | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ | $v_{2.0}$ | $v_{2.1}$ | $v_{2.2}$ |
| | 6.0998 | 3.2743 | 2.7917 | 6.1557 | 3.3429 | 2.6652 |

Tabela 5.9: Tabela com os valores da função objetivo determinados pela identificação do modelo a partir dos dados $v_{1.2}$ e $v_{2.2}$ levando em conta os demais dados que continham a quantidade de gás gerada com a mesma inserção de substrato

6 CONCLUSÕES

A compreensão dos fenômenos envolvidos na digestão anaeróbica de um biorreator é essencial para o entendimento da sua dinâmica. Assim, através da modelagem matemática desses processos, pode-se descrever a operação do sistema e, conseqüentemente, utilizá-lo para otimizar o uso do biorreator. Contudo, é possível propor diferentes comportamentos para certos estados, e o modelo pode adaptar-se ao modo de operação do biorreator.

Neste trabalho, realizou-se a simplificação de um modelo de configuração geral para biorreatores a fim de que ele denotasse com maior exatidão o sistema que opera em fermentação semicontínua. Além disso, adotou-se um conjunto de equações mais simples e outro mais complexo para representar os fenômenos abrangidos. A validação desses modelos foi feita a partir da identificação dos parâmetros com base em experimentos práticos que continham a quantidade de gás gerada, e revelou que algumas dinâmicas propostas podem reproduzir com precisão o funcionamento do biorreator. Mostrou-se também que sua identificabilidade depende de algumas condições, às quais foram submetidas na obtenção dos resultados apresentados. Com isso, definiu-se o modelo Haldane com mortalidade que adota a variável de estado que representa a concentração de CO_2 do sistema como o mais preciso na retratação da dinâmica estudada. Dessa forma, considera-se bem sucedido o objetivo de desenvolver um modelo preciso para as atividades de um biorreator.

A partir dos resultados obtidos, estudos futuros podem ser considerados. Pode-se utilizar o modelo identificado na estimação das suas variáveis de estado cujas informações não são conhecidas. Isso também possibilita realizar o controle do biorreator. Ademais, é possível aplicar a mesma metodologia na identificação de parâmetros de um modelo que descreva o funcionamento de um biorreator no modo contínuo. Ainda, com base nas simulações, pode-se verificar a proporção de gás

metano em relação ao gás carbônico gerado pelo biorreator, compreender melhor as velocidades de reação e investigar as circunstâncias nas quais o sistema opera em melhores condições.

Referências Bibliográficas

- [1] ANEEL. *ATLAS da Energia Elétrica no Brasil*, 3rd ed. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008.
- [2] ANTON, H., BIVENS, I. C., AND DAVIS, S. L. *Cálculo: Um novo horizonte - Vol.2*, 8th ed. Bookman Companhia Ed., 2007.
- [3] ANTONELLI, R., HARMAND, J., STEYER, J. P., AND ASTOLFI, A. *Set-point Regulation of an anaerobic digestion process with bounded output feedback*. Controls System Technology, IEEE transactions on, 2003.
- [4] BERNARD, O., STEYER, J., AND DOCHAIN, D. Dynamical model development and parameter identification for anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering* (2001).
- [5] BUCATHER, J. C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, 2nd ed. John Wiley and Sons, 2008.
- [6] BURDEN, R. L., AND FAIRES, J. D. *Numerical Analysis*, 9th ed. Brooks/Cole Cengage Learning, 2010.
- [7] CAMPESTRINI, L., ECKHARD, D., RUI, R., AND BAZANELLA, A. S. Identifiability analysis and prediction error identification of anaerobic batch bioreactors. *Journal of Control, Automation and Electrical Systems, Volume 25, Issue 4, pp 438-447* (2014).
- [8] CERVELIN, B. H., AND EHRHARDT, M. A. D. Um método de minimização irrestrita baseado em derivadas simplex. *XXXIV Congresso Nacional de Matemática Aplicada Computacional* (2012).
- [9] DE CARVALHO, J. C. M., AND SATO, S. *Fermentação descontínua*. Biotecnologia Industrial: engenharia bioquímica Vol.2, 2001.

- [10] DOCHAIN, D. *Automatic Control of Bioprocesses*, 1st ed. ISTE Ltd, John Wiley and Sons Inc, 2008.
- [11] ECKHARD, D., AND CAMPESTRINI, L. Análise do uso de modelos discretizados para identificação de modelos para biorreatores anaeróbicos. *DINCON - Conferência Brasileira de Dinâmica, Controle e Aplicações* (2015).
- [12] ISERLES, A. *A first course in the Numerical Analysis of Differential Equations*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2009.
- [13] IZMAILOV, A. F., AND SOLODOV, M. V. *Newton Type Methods for optimization and Variational problems*, 1st ed. Springer, 2014.
- [14] JR, J. D., AND WOODS, D. E. Optimization on microcomputers: The nelder-mead simplex algorithm. *Technical Report, Workshop on Microcomputers in Delaware* (1985).
- [15] JUNIOR, M. L. D. P., DOS SANTOS, S. R., AND PERIÇARO, G. A. Métodos de newton e quase-newton para otimização irrestrita. *VIII Encontro de Produção Científica e Tecnológica* (2013).
- [16] JUSTO, D. A. R., SAUER, E., DE AZEVEDO, F. S., GUIDI, L. F., DOS SANTOS, M. C., AND DE ALMEIDA KONZEN, P. H. *Cálculo Numérico - Um livro colaborativo*, 1st ed. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [17] KIDMAN, T., BEDDINGFIELD, E., MINUCCI, C., COOK, M., AND ABEL, C. V. *Issue Paper: Aerobic and Anaerobic Bioreactor Project Protocol*. Science Application International Corporation, 2011.
- [18] KLEIJNTJENS, H., R., LUYBEN, AND M, K. C. A. *Bioreactors, In Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG., 2004.

- [19] LAGARIAS, J. C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H., AND WRIGHT, P. E. Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions. *SIAM - Society of Industrial and Applied Mathematics, Vol.9 pp.112-147* (1998).
- [20] MACAULEY-PATRICK, S., AND FINN, B. *Modes of fermenter operation*. Practical Fermentation Technology (eds. B. McNeil and L. M. Harvey), 2008.
- [21] MARTINEZ, J. M., AND RAMOS, S. A. *Métodos Computacionais de Otimização*, 1st ed. UNICAMP, 1998.
- [22] MELVILLE, L., WEGER, A., WIESGICKL, S., AND FRANKE, M. *Anaerobic Digestion, in Transformation of Biomass: Theory to Practice (ed A. Hornung)*, 1st ed. John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK., 2014.
- [23] MUSSATI, M., AGUIRRE, P., AND SENNA, N. *Modelado del proceso de digestion anaerobica en reactores simples*. Modelado, Simulacion y Optimizacion de procesos quimicos, 1999.
- [24] NEUMAIER, A. *Introduction to Numerical Analysis*, 1st ed. Cambridge University Press, 2001.
- [25] SALVATORI, T. *Modelagem Caixa-preta de Biorreatores em modo descontínuo utilizando modelos polinomiais do tipo NAR e NARMA*. UFRGS, 2016.
- [26] SHOW, K.-Y., LEE, D.-J., AND TAY, J.-H. *Anaerobic Digestion of Sewage Sludge, in Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies (eds E. Paul and Y. Liu)*, 1st ed. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012.
- [27] SMITH, J. E. *Biotechnology*, 5th ed. Cambridge University Press, 2009.

- [28] TEIXEIRA, J. B. Biorreatores. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento* pp.36-41 (2002).
- [29] TREJOS, V. M., ALZATE, J. F., AND GARCIA, M. A. G. Descripción matemática y análisis de estabilidad de procesos fermentativos. *Dyna, Nro 158, pp. 111-121* (2009).
- [30] WARD, M., AND NEE NIGAM, P. S. *Anaerobic Treatment of Solid-Agroindustrial Residues*. Springer Netherlands, 2009.
- [31] WOLBERG, J. *Data Analysis Using the Method of Least Squares*, 1st ed. Springer, 2006.