

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

Modelagem e Simulação Numérica do Processo de Digestão Anaeróbia

por

Marline Ilha da Silva

Tese submetida como requisito parcial
para a obtenção do título de
Doutora em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli
Orientador

Porto Alegre, 13 de junho de 2019.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Silva, Marline Ilha da

Modelagem e Simulação Numérica do Processo de Digestão Anaeróbia / Marline Ilha da Silva.—Porto Alegre: PPGMAP da UFRGS, 2019.

123 p.: il.

Tese (doutorado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2019.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada,
Digestão anaeróbia, Modelagem, Simulação, Equações Rígidas

Modelagem e Simulação Numérica do Processo de Digestão Anaeróbia

por

Marline Ilha da Silva

Tese submetida 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 título de

Doutora em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luiz Alberto Diaz Rodrigues
PPGMAT/UFSM-RS

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo
PPGEQ/UFRGS-RS

Prof. Dr. Paulo Ricardo de Ávila Zingano
PPGMAp/UFRGS-RS

Tese defendida e aprovada em
13 de junho de 2019.

Prof. Dr. Esequia Sauter
Coordenador

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Álvaro, pelas contribuições para o desenvolvimento desta tese, com muitas horas de discussões, ensinamentos e críticas valiosas que ajudaram a melhorar cada vez mais este trabalho.

Faço um agradecimento muito especial aos meus queridos pais, Marlene e Milton. A eles dedico todo o meu esforço, pois sempre acreditaram no meu potencial. Estiveram presentes, mesmo que de longe, em toda minha trajetória, me incentivando e me apoiando, principalmente nas horas difíceis. Também agradeço, com muito carinho, meu irmão Marton, meu fiel companheiro de chimarrão e amigo.

Agradeço aos amigos distantes, pois sempre me acolheram como se o tempo não passasse. Aos amigos que me receberam em Porto Alegre, e aos amigos que conheci durante o doutorado, em especial Joice e Adelaida, pela amizade e pelas inúmeras discussões de problemas matemáticos.

Nem só de matemática vivi meu período de doutorado. Por isso, com imensa gratidão, deixo meu muito obrigada aos colegas e amigos do Ballet Redenção. Estes fazem parte da minha fonte de inspiração, força e alegria. Em especial à professora Isabel, pelo recebimento acolhedor e por me fazer mergulhar no mundo da dança, mesmo eu vivendo rodeada por tantos cálculos.

Agradeço a todos os professores que contribuíram para minha formação até hoje, em especial minha orientadora de iniciação científica, Alice, sem a sua orientação eu não teria chegado até aqui.

Agradeço à CAPES e ao CNPq, órgãos de fomento à pesquisa que me proporcionaram apoio financeiro para execução deste trabalho.

Porto Alegre, Junho de 2019
Marline Ilha da Silva

Sumário

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA SIGLAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivos Específicos	2
1.2 Organização da tese	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biomassa	5
2.2 Biogás	7
2.3 Alguns modelos de digestão anaeróbia existentes na literatura	11
3 MODELAGEM QUÍMICA E MATEMÁTICA DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA	20
3.1 Modelagem Química	20
3.1.1 Etapas da digestão anaeróbia	21
3.1.2 Valor do pH	26
3.2 Modelagem matemática	27
3.2.1 Estequiometria	28
3.2.2 Taxas de reação elementares e sistema de EDO's que descreve a cinética química	29
3.3 Modelos para o processo de Digestão Anaeróbia (AD)	31

3.3.1	Sistema de EDO's dos modelos para o processo AD	34
4	MÉTODOS NUMÉRICOS PARA SOLUÇÃO DE SISTEMAS DE EDO'S	39
4.1	Métodos de Runge-Kutta	41
4.1.1	Método de Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios (RK44)	43
4.1.2	Método de Runge-Kutta Simplificado (RKsimp)	44
4.2	Método de Rosenbrock	45
4.2.1	Rosenbrock de segunda ordem e dois estágios	46
4.2.2	Rosenbrock de terceira ordem e três estágios	47
4.2.3	Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios	47
4.3	Análise de convergência: índice de convergência da malha (GCI)	49
5	MÉTODO ANALÍTICO DE RESOLUÇÃO	52
5.1	Solução analítica via simplificações	52
5.2	Solução analítica via método da decomposição de Adomian (ADM)	56
5.2.1	Método da decomposição de Adomian Clássico	57
5.2.2	Método da decomposição de Adomian modificado	59
5.2.3	Solução do problema de AD pelo método de Adomian modificado	62
5.3	Análise de convergência para o método de Adomian	71
5.3.1	Aplicação: convergência do método do ADM para o Modelo 1	74
6	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	77
6.1	Análise de sensibilidade de concentração	78
6.2	Análise de componente principal	80
7	SIMULAÇÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	85

7.1	Cálculo do GCI para o Modelo 2	86
7.2	Comparação entre os métodos ADM modificado e Runge-Kutta para os Modelos 1 e 2	88
7.3	Simulações para o processo de digestão anaeróbia para os Modelos 1 e 2	91
7.4	Análise de sensibilidade de concentração para o Modelo 4	94
7.5	Análise de componente principal para o Modelo 3	98
7.6	Observações computacionais	100
8	CONCLUSÕES	101
8.1	Contribuições da tese	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
9	APÊNDICE	120
9.1	Energia Livre de Gibbs	120
9.2	Considerações sobre as ferramentas computacionais utilizadas	122

Lista de Figuras

2.1	Fontes de biomassa.	6
2.2	Microestrutura de fibras de madeira.	7
2.3	Esquema para o modelo de Hill e Barth [67].	13
2.4	Esquema para o modelo de Kleinstreuer e Powegha [75].	13
2.5	Esquema para o modelo de Moletta <i>et al.</i> [92].	14
2.6	Esquema para o modelo de Smith <i>et al.</i> [118].	14
2.7	Esquema para o modelo de Hill [66].	15
2.8	Esquema para o modelo de Bryers [25].	16
2.9	Esquema para o modelo de Mosey [94].	17
2.10	Esquema para o modelo de Costello <i>et al.</i> [42, 43].	18
3.1	Esquema para o processo de decomposição anaeróbia. <i>Fonte: adaptada de [99].</i>	26
5.1	Solução analítica do problema de valor inicial dado em (5.16) e aproximações obtidas pelos métodos de Adomian clássico e modificado.	62
5.2	Erros obtidos pela diferença entre as soluções com dois e três termos de Adomian para as concentrações de biogás e celulose.	69
5.3	Solução analítica simplificada e solução via decomposição de Adomian para as concentrações de biogás e celulose.	70
6.1	Representação da função $Q(\alpha)$ em espaços de parâmetro bidimensional e de parâmetro de várias dimensões.	82
7.1	Erros da solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelo método de RK44.	90
7.2	Erros da solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelos métodos numéricos de RK44 e RK simplificado, para a concentração de biogás.	90
7.3	Solução numérica para a produção de biogás (Modelo 1 e Modelo 2).	92

7.4	Solução numérica das concentrações de substrato e espécies químicas intermediárias para o Modelo 1.	92
7.5	Solução numérica das concentrações de substrato e espécies químicas intermediárias para o Modelo 2.	93
7.6	Solução numérica obtida via Rosenbrock para produção de biogás, considerando o Modelo 4.	94
7.7	Valor do pH obtido via Modelo 4, para o processo de digestão anaeróbia.	95
7.8	Coefficientes de sensibilidade normalizados para o Modelo 4 do processo de digestão anaeróbia.	97
7.9	Biogás produzido pelos modelos original e reduzido.	100

Lista de Tabelas

2.1	Composição média do biogás.	8
3.1	Reações relacionadas à fase de metanogênese.	25
3.2	Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 1.	32
3.3	Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 2.	32
3.4	Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 3.	33
3.5	Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 4.	33
3.6	Compostos químicos e respectivas fórmulas químicas.	34
4.1	Coefficientes para o método de Rosenbrock de segunda ordem e dois estágios [26].	46
4.2	Coefficientes para o método de Rosenbrock de terceira ordem e três estágios [26].	47
4.3	Coefficientes para o método de Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios [26].	48
5.1	Valores das constantes utilizadas para obtenção da solução analítica.	54
5.2	Erros E_{∞}^B e E_{∞}^1	69
7.1	Coefficientes cinéticos de reação dos Modelos 1, 2, e 4.	85
7.2	Índice de convergência da malha para RK44.	87
7.3	Índice de convergência da malha para RK simplificado.	87
7.4	Erros entre a solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelos métodos numéricos de RK44 e RK simplificado.	89
7.5	Autovalores e reações correspondentes para o mecanismo de reação original.	98
7.6	Conjunto reduzido de reações químicas do processo de digestão anaeróbia.	99

9.1	Valores da Energia livre de Gibbs para temperatura de 25°C.	122
-----	---	-----

LISTA SIGLAS

Lista de Siglas

AD - Anaerobic Digestion

EDO - Equações Diferenciais Ordinárias

GCI - Grid Convergence Index

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

GN - Gás Natural

GNV - Gás Natural Veicular

VFA - Volatile Fatty Acids

ADM - Adomian Decomposition Method

RESUMO

O processo de transformação da biomassa em biogás, conhecido como *Digestão Anaeróbia*, tem se tornado uma importante fonte de pesquisa nos últimos anos. Uma das vantagens deste processo é a transformação de lixo em energia utilizável, reduzindo a emissão de gases tóxicos na atmosfera. O processo de digestão anaeróbia é complexo, formado por várias etapas de interações metabólicas, que ocorrem na ausência de oxigênio, realizado por populações bacterianas. Estas etapas fornecem um conjunto de reações químicas, as cujas espécies são utilizadas para formar o sistema de equações diferenciais ordinárias que descreve a cinética química do modelo. Em geral, este sistema é acoplado e não linear, sendo necessários métodos numéricos para resolvê-lo.

Neste trabalho, apresenta-se a modelagem química e matemática do processo de digestão anaeróbia. São propostas modelagens para este processo a partir de quatro conjuntos de reações químicas, para cada um deles considera-se a celulose como substrato. Resolve-se numericamente o sistema cinético de equações diferenciais ordinárias dos modelos. O nível de independência da malha é avaliado através do cálculo do índice de convergência de malha. Obtém-se também soluções analíticas do problema: via simplificações das equações diferenciais ordinárias e pelo método da decomposição de Adomian, com o tempo discretizado. Os resultados obtidos com a solução analítica são comparados com resultados numéricos e verifica-se que há concordância entre estas soluções. Além disso, é realizada uma análise de sensibilidade para verificar a importância das reações e espécies envolvidas no mecanismo de reação do modelo considerado.

ABSTRACT

The process of transformation of biomass into biogas, called Anaerobic Digestion, has been a research topic of increasing importance in recent years. One of the advantages of this process is the transformation of waste into usable energy, reducing the amount of toxic gases released in the atmosphere. The anaerobic digestion process is complex, consists of several stages that occurs in the absence of oxygen, performed by bacterial populations. These steps provide a set of chemical reactions, whose species are used to form the system of ordinary differential equations that describes the chemical kinetics of the model. In general, this system is coupled and nonlinear, requiring numerical methods to solve it.

In this work, we present the chemical and mathematical modeling of the anaerobic digestion process. We propose modeling for this process from four sets of chemical reactions, considering the cellulose as substrate. We simulated, numerically solving the kinetic system of ordinary differential equations of the models. The grid independence level was evaluated from the Grid Convergence Index. We obtain the analytical solution of the problem in two ways, in the first of them the equations were simplified and in the second by the use of the Adomian decomposition method, applied to the time variable. The results obtained with the analytical solution were compared to the numerical results and it was verified agreement between these solutions. In addition, a sensitivity analysis is performed to verify the importance of the reactions and species involved in the reaction mechanism of the model.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o aumento do custo do petróleo e com suas reservas mundiais se esgotando, a necessidade de fontes de energia alternativa a partir de recursos locais vem aumentando rapidamente. Um dos recursos disponíveis e que tem grande possibilidade de desenvolvimento e viabilidade é a *biomassa* [47, 87]. De modo geral, a biomassa é a matéria-prima mais abundante do mundo, constituída por substâncias de origem orgânica (vegetal, animal e microorganismos) e, ao contrário das fontes fósseis de energia, como o petróleo e o carvão mineral, a biomassa é renovável em curto intervalo de tempo [14, 40, 44].

Através de processos termoquímicos e bioquímicos [88, 112], tais como, gaseificação [8, 58, 65, 104, 133, 143] e digestão anaeróbia [82, 131, 144], respectivamente, obtém-se um gás de grande relevância para a geração de energia, conhecido como *metano*, representado pela fórmula química CH_4 . O grande interesse nestes processos deve-se ao fato da transformação da biomassa em metano apresentar vantagens para a natureza e, conseqüentemente, para o ser humano. Uma das vantagens é a transformação de lixo em algo produtivo, que diminui a quantidade de gases tóxicos lançados na atmosfera e ainda gera energia utilizável. O metano é o principal componente do biogás, fonte de energia renovável [127], classificado como biocombustível que pode auxiliar o ser humano a se emancipar da dependência dos combustíveis fósseis.

A principal intenção no uso do biogás é substituir os gases de origem mineral como o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), usado no gás de cozinha, GN (Gás Natural) usado em equipamentos domésticos, e GNV (Gás Natural Veicular), ambos extraídos de reservas minerais. Ele pode ser empregado nos mais variados tipos de produtos, como em fogões domésticos, lampiões, motores de combustão interna (automóveis), geladeiras, chocadeiras, secadores de grãos ou secadores diversos

e aquecedores. Por exemplo, na produção rural, o biogás é utilizado no aquecimento de instalações para animais muito sensíveis ao frio ou no aquecimento de estufas de produção vegetal [77]. Além disso, pode ser usado na geração de energia elétrica, através de geradores elétricos acoplados a motores de explosão adaptados ao consumo de gás.

Uma das vantagens de utilizar o biogás como fonte de energia é a redução da poluição atmosférica, desacelerando o aquecimento global.

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste estudo é modelar e simular o processo de transformação da biomassa em biogás, sugerindo possíveis melhorias no processo de sua transformação.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Modelar a cinética química do processo de digestão anaeróbia para produção de biogás.
- Estimar a concentração de biogás em função do tempo, resolvendo numericamente as equações diferenciais ordinárias que regem o problema.
- Desenvolver soluções analíticas para o sistema de equações diferenciais ordinárias que regem o problema.
- Comparar as soluções analíticas com as soluções numéricas.
- Fazer uma análise de sensibilidade para reconhecer as principais reações e espécies envolvidas no modelo.

1.2 Organização da tese

A fim de alcançar os objetivos descritos anteriormente, este trabalho está organizado da seguinte maneira:

Capítulo 2: Apresentam-se as fontes de biomassa e como elas são constituídas. Também são apresentadas informações sobre o biogás, mostrando sua composição e o seu principal uso. Além disso, apresenta-se uma revisão da literatura sobre o biogás e o desenvolvimento do processo de digestão anaeróbia, incluindo modelos existentes, desde 1600 até os últimos anos.

Capítulo 3: Descreve-se a modelagem química e matemática do processo de digestão anaeróbia. Em seguida, são propostos quatro conjuntos de reações químicas que modelam o problema. Por fim, para cada modelo é apresentado seu respectivo sistema cinético de equações diferenciais ordinárias.

Capítulo 4: Faz-se uma revisão de métodos numéricos explícitos (mais especificamente os métodos Runge-Kutta) e apresenta-se um método semi-implícito, chamado Rosenbrock, que pode ser usado para resolver sistemas de equações rígidas. Ambos os métodos são utilizados para simular os modelos propostos para processo de produção de biogás. Ainda no capítulo 4, é realizado um estudo sobre a estimativa de erro através da extrapolação de Richardson para obter o índice de convergência da malha (*Grid Convergence Index* - GCI).

Capítulo 5: Apresentam-se formas analíticas para resolução do problema. A primeira delas é via simplificações das equações do modelo, e a segunda é através de um método conhecido como decomposição de Adomian (*Adomian Decomposition Method* - ADM). Verifica-se que quando utilizado o método da decomposição de Adomian com o tempo discretizado ocorre convergência para a solução. Além disso, para comprovar esta convergência é realizada uma análise de convergência, obtendo-se estimativas de erros para soluções aproximadas pelo ADM, para um sis-

tema de EDO's de primeira ordem acoplado e não linear. O resultado é aplicado ao primeiro modelo proposto e, assim, garante-se a convergência para a solução.

Capítulo 6: Desenvolve-se a teoria sobre análise de sensibilidade, a qual tem a finalidade de verificar a importância das reações e espécies envolvidas no mecanismo de reação proposto. Neste estudo encontram-se a análise de sensibilidade de concentração e a análise de componente principal.

Capítulo 7: Apresentam-se as simulações, resultados e discussões. Entre os resultados, mostram-se os valores do GCI ao utilizar os métodos de Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios e o método de Runge-Kutta simplificado. Além disso, através de estimativas de erros, compara-se a solução obtida pelo método de Adomian modificado com os resultados obtidos pelos métodos numéricos citados anteriormente. Resultados da análise de sensibilidade de concentração também são discutidos, mostrando o principal envolvimento de cada espécie em cada reação. E a partir da análise de componente principal reações menos importantes são eliminadas do modelo em questão.

Capítulo 8: Apresentam-se as conclusões.

Após o Capítulo 8 encontram-se as Referências Bibliográficas e por fim os Apêndices, como segue:

Apêndice 9.1: Mostra-se uma descrição sobre a energia livre de Gibbs.

Apêndice 9.2: Apresentam-se algumas considerações técnicas da plataforma computacional e softwares utilizados no desenvolvimento do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pelo menos desde o final do século XX, o aproveitamento da biomassa para a geração de biocombustíveis tem motivado diversos estudos. Além disso, com o recente avanço da capacidade computacional, com o desenvolvimento de novas técnicas numéricas e novos modelos para descrever os complexos processos físicos e químicos, verifica-se um aumento do número de trabalhos publicados sobre a simulação numérica envolvendo as rotas termoquímica e bioquímica de conversão da biomassa.

Um dos processos para geração de fontes renováveis que tem recebido muita atenção é a Digestão Anaeróbia (*Anaerobic Digestion* - AD) [83], processo bioquímico de conversão da biomassa, a partir do qual a matéria orgânica é decomposta em um ambiente anaeróbio (sem a presença de ar), produzindo o biogás.

A seguir, é feita uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento do processo de digestão anaeróbia, destacando sua história e o uso do biogás ao longo dos anos.

2.1 Biomassa

A biomassa, fonte de energia renovável, tem papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico [64, 132]. As fontes de biomassa incluem vegetais não-lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e também os biolíquidos [41, 32]. A Figura 2.1 mostra as fontes de biomassa e alguns exemplos de onde estas fontes podem ser obtidas.

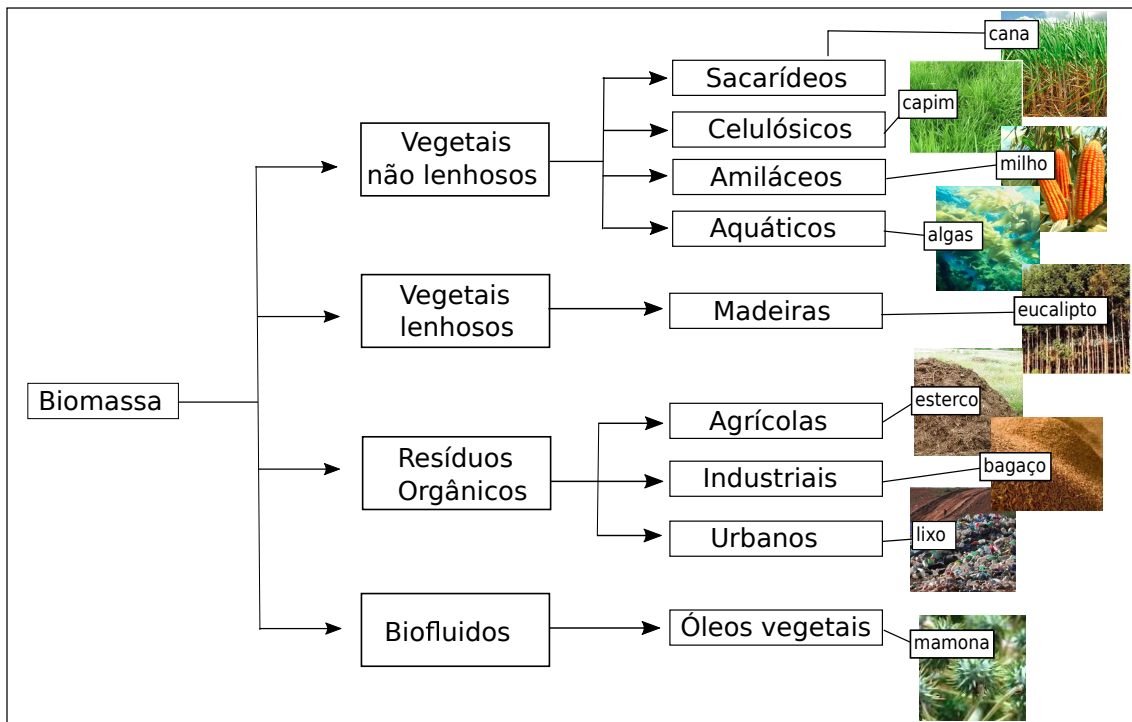


Figura 2.1: Fontes de biomassa.

A biomassa consiste de elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e pequenas proporções de enxofre. Além disso, alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas de espécies inorgânicas. No entanto, a maior parte de biomassa é ligno-celulósica, que é a parte fibrosa das plantas, sendo os seus principais constituintes moleculares a celulose, hemicelulose e lignina [14].

A celulose, representada pela fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o material orgânico mais encontrado na natureza, podendo ser considerada um polímero de glucose de cadeia longa com elevado grau de polimerização. A hemicelulose, representada pela fórmula química $(C_5H_8O_4)_n$, é uma mistura de polissacarídeos de cadeias menores com estrutura ramificada, e sua composição química depende do tipo de biomassa. A lignina é um complexo polímero de fenil-propano altamente ramificado, que atua como uma matriz polimérica, sendo responsável pela ligação entre as fibras de celulose adjacentes [120].

A Figura 2.2 mostra as moléculas de celulose conectadas, formando microfibrilas de maior escala, que são cabos muito longos de alguns microns de diâmetro. As microfibrilas asseguram a resistência da estrutura, são misturadas com resina lisa de hemicelulose e lignina, onde as moléculas de lignina conectam as fibras de celulose, e as moléculas de hemicelulose conectam a lignina à celulose [120].

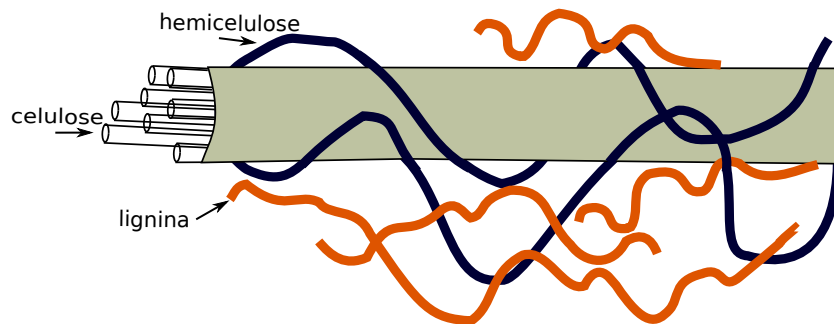


Figura 2.2: Microestrutura de fibras de madeira.

Mais detalhes sobre a composição química da biomassa e algumas investigações a respeito da mesma podem ser encontrados nos trabalhos de Loo *et al.* [81] e Vassilev *et al.* [130].

2.2 Biogás

O biogás é uma mistura de gases produzido pela decomposição biológica da matéria orgânica na ausência de oxigênio (processo de digestão anaeróbia). Sua composição depende do tipo de matéria-prima sujeita ao processo de digestão e do método de realização deste processo. Normalmente, consiste em uma mistura gasosa composta principalmente de gás metano (CH_4), gás carbônico (CO_2) e pequenas quantidades de outros gases, como mostra a Tabela 2.1, segundo Ziemiński e Frac [144].

Tabela 2.1: Composição média do biogás.

Componente	Concentração (em volume)
Metano (CH_4)	50% - 75%
Dióxido de carbono (CO_2)	25% - 45%
Água (H_2O)	2% - 7%
Sulfeto de hidrogênio (H_2S)	menor que 1%
Nitrogênio (N_2)	menor que 2%
Oxigênio (O_2)	menor que 2%
Hidrogênio (H_2)	menor que 1%

Dados retirados de Ziemiński e Frac [144].

A produção de biogás ocorre naturalmente por meio da ação de bactérias na biomassa em qualquer local submerso em que o oxigênio atmosférico não consiga penetrar, como em pântanos, no fundo de botijões d'água, intestino de animais, entre outros [34]. Ele também pode ser produzido de forma antrópica (ação realizada pelo homem) como em aterros sanitários e usinas de biogás através de biodigestores anaeróbios (reatores químicos que produzem reações químicas de origem biológica) [15, 38].

De acordo com os registros existentes, os primeiros estudos sobre o biogás foram realizados em meados de 1600, quando foi observado por Van Helmont que a decomposição do material orgânico produzia gases inflamáveis.

Em 1776, o físico italiano Alessandro Volta percebeu que havia uma conexão direta entre a quantidade de material orgânico utilizado e a quantidade de gás produzido. Durante os anos de 1804 a 1808 foi estabelecido pelas pesquisas de John Dalton e Humphrey Davy que este gás combustível é o metano (CH_4) [3].

Béchamp, em 1868, relatou que a formação de metano durante a decomposição da matéria orgânica ocorria através de um processo microbiológico. Ome-

lianski, na década de 1890, concluiu que micróbios isolados eram responsáveis pela liberação de hidrogênio, ácido acético e ácido butírico durante a fermentação de metano. Ele também relatou que o metano talvez tenha se formado devido à reação mediada por microrganismos entre hidrogênio e dióxido de carbono [3].

Mais tarde, em 1910, Sohngen apoiou os resultados de Omelianski, afirmando que a fermentação de materiais complexos ocorria através de reações de oxidação-redução para formar hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético. Ele demonstrou que o hidrogênio reage com o dióxido de carbono para formar metano e também assumiu que o ácido acético através da descarboxilação forma metano [3].

Até 1920, a maioria dos processos de digestão ocorria em lagoas anaeróbias. À medida que a compreensão e o controle dos benefícios do processo AD evoluíram, emergiram equipamentos mais sofisticados e técnicas operacionais melhoradas. Os resultados foram o uso de tanques fechados, equipamentos de aquecimento e mistura para otimizar o processo. Sendo que, inicialmente, o processo foi aplicado para o tratamento de águas residuais domésticas, utilizando filtros anaeróbicos e processos híbridos que ainda hoje interessam [86].

Em 1939, foi desenvolvido pelo Instituto Indiano de Pesquisa Agrícola, em Kanpur, na Índia, a primeira usina de gás de esterco. Em 1950 foi fundado o *Gobar Gas Institute* (Instituto de Gás de Esterco). Tais pesquisas resultaram em grande difusão da metodologia de biodigestores como forma de tratar os dejetos animais, obter biogás e ainda conservar o efeito fertilizante do produto final. Foi esse trabalho pioneiro, realizado na região de Ajitmal (Norte da Índia), que permitiu a construção de quase meio milhão de unidades de biodigestores no interior daquele país [10].

Durante o desenvolvimento desta tecnologia, o aumento do conhecimento sobre toxicidade e biodegradabilidade permitiu que aplicações incluíssem

efluentes contendo compostos tóxicos e recalcitrantes das indústrias química, petroquímica e de celulose/papel [140].

Atualmente, o processo é aplicado em vários tipos de matérias-primas [23, 74, 108]. Por exemplo, em Zaher e Pandey [141] foi formulado um modelo AD simples, aplicado à digestão de estrume de gado leiteiro. Em [72] foi utilizado um método chamado Potencial de Metano Bioquímico (*Biochemical Methane Potential* - BMP) para medir a quantidade de metano produzido, considerando uma espécie de capim (*Phalaris canariensis*) como substrato para o processo de digestão.

O estudo apresentado por Holm-Nielsen *et al.* [68], no ano de 2009, informou que a maioria das energias renováveis será originária da agricultura e da silvicultura europeias e que pelo menos 25% de toda a bioenergia no futuro pode ser obtida pelo biogás produzido a partir de materiais orgânicos úmidos, como estrume de animal, silagem de colheita, resíduos de ração, etc. Em 2015, Nguyen *et al.* [95] forneceu uma visão crítica das tecnologias de controle automático disponíveis que podem ser implementadas em processos AD em diferentes escalas.

Em Boe [20] e Tafdrup [123] são apresentados vários benefícios ambientais no que diz respeito à digestão anaeróbia, entre eles destacam-se: redução da poluição, produção de energia renovável usando CO_2 e melhoria das práticas agrícolas através da reciclagem de nutrientes das plantas. Além disso, numerosos autores têm desenvolvido trabalhos nesta área, entre eles, destacam-se [54, 84, 85, 113].

A China tem o maior programa de biogás do mundo. Mais de vinte e cinco milhões de famílias na China usam o biogás, o que representa mais de 10% de todas as famílias rurais. No final de 2005, existiam 2.492 digestores de biogás de média e grande escala em explorações pecuárias e avícolas, enquanto 137.000 digestores de biogás foram construídos para a purificação de efluentes domésticos. Somente na Província de Sichuan, perto de cinco milhões de usinas de biogás domésticas foram construídas até 2010. O processo de desenvolvimento e o status atual do

biogás doméstico, especificamente as oportunidades e restrições do biogás doméstico na China rural, são discutidos nos artigos de Chen *et al.* [37] e Qu *et al.* [103].

No Brasil, o primeiro ciclo de utilização do biogás começou com a crise do petróleo da década de 70. Na época foram instalados cerca de 7 mil biodigestores em propriedades rurais, nas regiões sul, sudeste e centro-oeste [98]. No entanto, problemas operacionais relacionados em especial à falta de informações e treinamento tornaram o sistema de baixa eficiência, fazendo com que muitos produtores abandonassem a tecnologia [46]. O segundo ciclo dos biodigestores no Brasil teve início no ano 2000 com o advento do mercado de créditos de carbono que mobilizou recursos para a construção de biodigestores, em especial nas propriedades rurais com criação de suínos de médio e grande porte, visando à coleta e combustão do biogás. Estima-se que entre 2005 e 2013 foram instalados no Brasil cerca de 1.000 biodigestores, considerando os incentivos financeiros dos créditos de carbono.

A instalação de biodigestores e o uso de biogás é uma tecnologia bastante avançada, desenvolvida e com grande potencial de aplicação no mundo. Em especial no Brasil, país cuja identidade é o agronegócio, o qual ainda possui um pequeno número de unidades instaladas quando comparado com a China e Índia.

2.3 Alguns modelos de digestão anaeróbia existentes na literatura

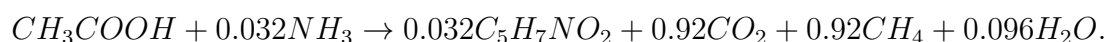
A descrição dos modelos realizada nesta seção é baseada no artigo de Lyberatos e Skiadas [83], onde eles apresentam uma breve história do desenvolvimento dos modelos para o processo de digestão anaeróbia, seguindo abordagens de diferentes pesquisadores.

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico de produção de biogás que envolve várias etapas realizadas pela ação de muitas bactérias. Normalmente,

este processo contém uma etapa particular, a chamada etapa limitadora de taxa ou determinante de taxa, que é a mais lenta [67].

Devido a ampla gama de condições de operação, a etapa de limitação nem sempre é a mesma, podendo depender das características do substrato, do valor de pH, da temperatura, etc. [119]. Por exemplo, Andrews [11, 12] considerou a fase de metanogênese acetoclástica como limitante, já por O'Rourke [96] foi considerada a conversão de ácidos graxos em biogás como limitante, e Eastman e Ferguson [53] assumiu como limitante a hidrólise de sólidos biodegradáveis.

O modelo proposto por Graef e Andrews [59] considera a conversão de ácidos graxos em biogás como a fase limitante e envolve apenas bactérias metanogênicas acetoclásticas para a formação de biogás. A reação global, de acordo com este modelo, pode ser representada da seguinte forma:



Além disso, Graef e Andrews consideram a cinética de Monod com inibição pelo substrato [11]. De acordo com este modelo, pode ocorrer falha no processo sempre que, por alguma razão, a concentração de ácidos graxos aumenta. Isto provoca queda no valor do pH e aumento na concentração de ácido acético. Isso, por sua vez, causa queda na taxa de crescimento da população de bactérias metanogênicas, até que elas sejam eliminadas, se a situação se prolongar por longo período de tempo.

Outros modelos que também assumem a cinética de Monod inibida pelo substrato são descritos como segue:

- Hill e Barth [67]: consideraram as etapas de hidrólise, acidogênese e inibição da amônia. A Figura 2.3 mostra as etapas esquematizadas para a produção de biogás, considerando este modelo de Hill e Barth.

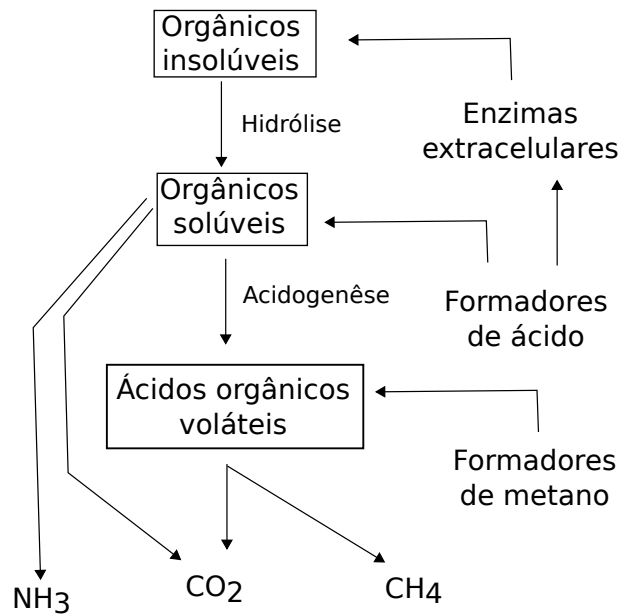


Figura 2.3: Esquema para o modelo de Hill e Barth [67].

- Kleinstreuer e Powegha [75]: o modelo envolve as etapas de hidrólise de sólidos biodegradáveis, acetogênese e metanogênese, como mostra a Figura 2.4.

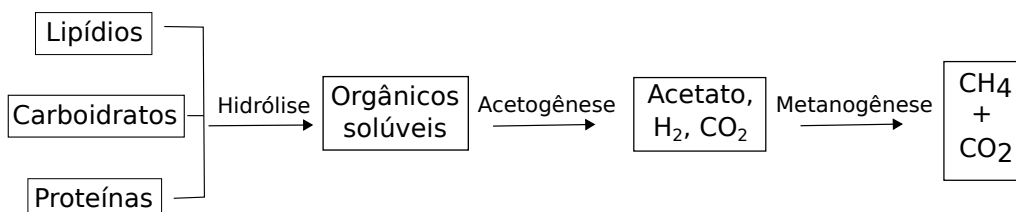


Figura 2.4: Esquema para o modelo de Kleinstreuer e Powegha [75].

- Moletta *et al.* [92]: o modelo envolve uma etapa de acidogênese, que produz acetato e uma etapa de acetogênese, formando CH_4 (veja Figura 2.5).

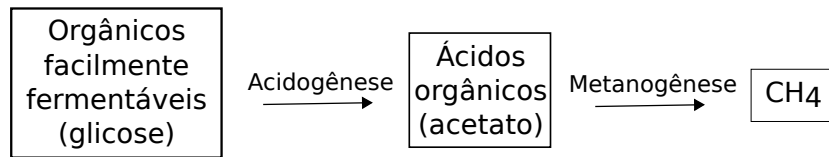


Figura 2.5: Esquema para o modelo de Moletta *et al.* [92].

- Smith *et al.* [118]: o modelo, esquematizado na Figura 2.6 é formado pela fase de hidrólise (degradando lentamente e rapidamente a biomassa) e pelas fases de acidogênese dos intermediários solúveis e pela metanogênese.

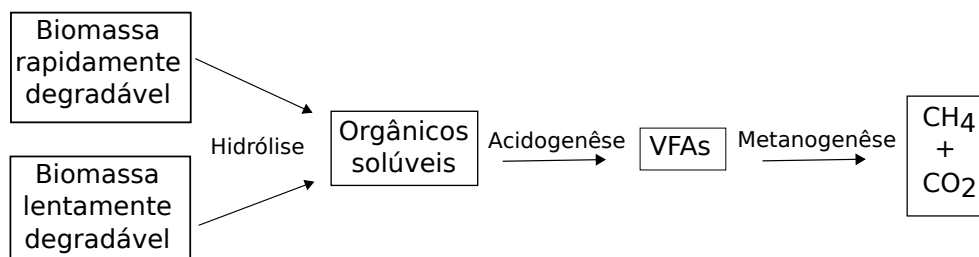


Figura 2.6: Esquema para o modelo de Smith *et al.* [118].

- Hill [66]: este modelo foi desenvolvido especialmente para descrever a digestão de estrume de animais. Os seguintes grupos bacterianos participam no processo global de digestão deste modelo:

- (a) *Acidogênicos*: crescem em glicose (considerados como orgânicos dissolvidos menos os ácidos graxos voláteis) e formam uma mistura de ácidos acético, propiônico e butírico;
- (b) *Hidrogenotróficos*: têm taxa de crescimento lenta, convertem ácido propiônico e butírico em ácido acético e H_2 ;
- (c) *Homoacetogênicos*: produzem acetato, H_2 e CO_2 ;

- (d) *H₂-metanogênicos*: reduzem CO_2 em CH_4 ;
- (e) *Acetato- metanogênicos*: convertem ácido acético em biogás (CH_4 e CO_2).

O esquema da Figura 2.7 mostra as etapas descritas em (a), (b), (c), (d) e (e) para o modelo de digestão anaeróbia proposto por Hill [66].

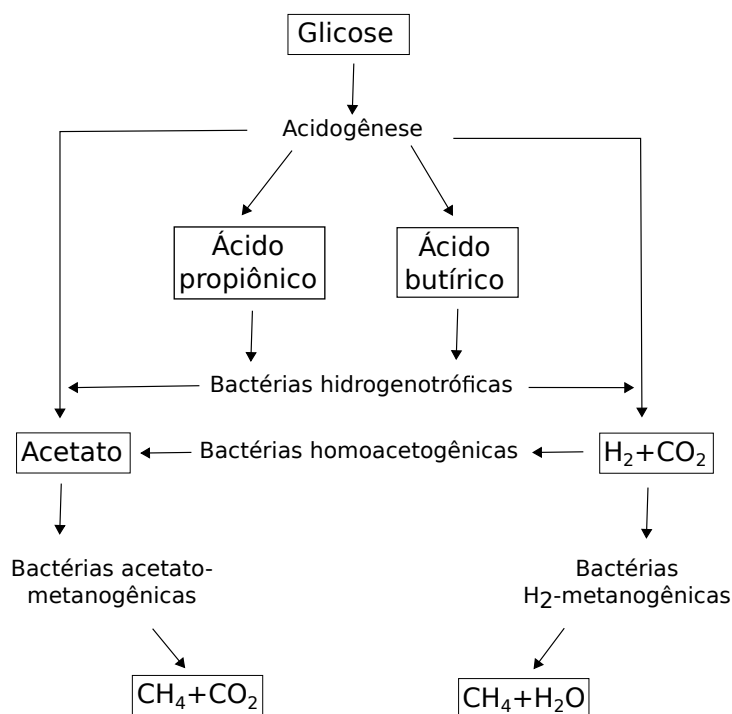


Figura 2.7: Esquema para o modelo de Hill [66].

As cinco etapas descritas anteriormente são inibidas por alta concentração de ácidos graxos. Esta inibição é expressa tanto na taxa de crescimento como na taxa de decaimento bacteriano. De acordo com esse modelo, a produção de biogás é interrompida, sempre que ocorre acúmulo de ácidos graxos voláteis (*Volatile Fatty Acids* - VFA). Em particular, a inibição causa diminuição na taxa de consumo de VFA, levando ao acúmulo de ácido. Acima de certa concentração crítica de VFA,

o processo falha independentemente do valor do pH. Outro modelo, que também considera a concentração total de ácidos graxos voláteis como um parâmetro-chave é o modelo de Bryers [25], cujo esquema para a produção de biogás está representado na Figura 2.8.

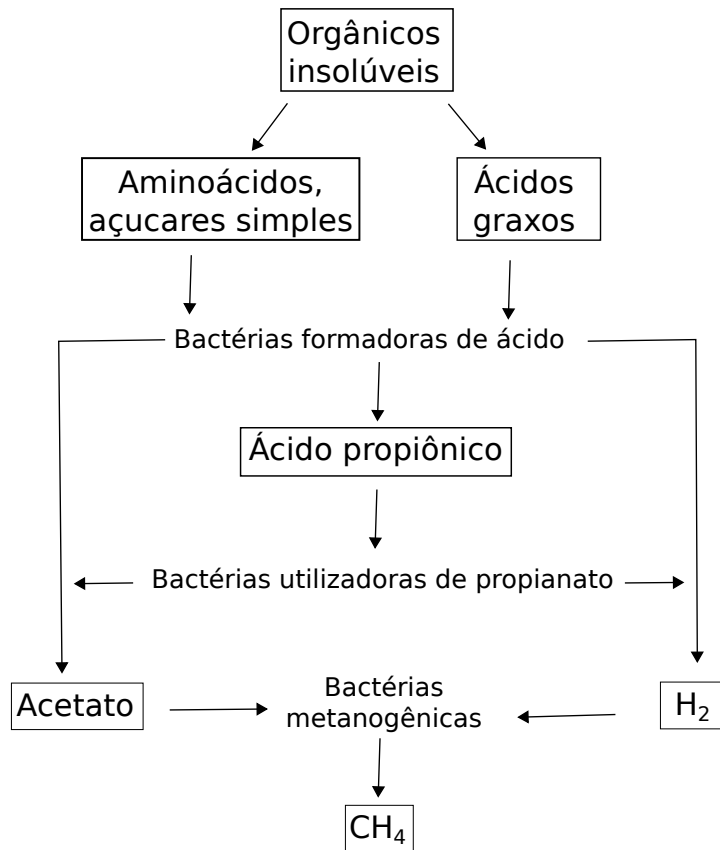


Figura 2.8: Esquema para o modelo de Bryers [25].

Mosey [94] considerou a pressão parcial de hidrogênio como o principal parâmetro regulatório da digestão anaeróbia da glicose. O modelo considera que quatro grupos bacterianos participam da conversão de glicose em CO_2 e CH_4 , são eles:

- a) *Bactérias formadoras de ácido*: são de rápido crescimento e fermentam glicose para produzir uma mistura de acetato, propionato e butirato;

- b) *Bactérias acetogênicas*: convertem o propionato e o butirato em acetato;
- c) *Bactérias metanogênicas acetoclásticas*: convertem o acetato em CO_2 e CH_4 ;
- d) *Bactérias metanogênicas hidrogenotróficas*: utilizam o hidrogênio como agente redutor, reduzindo o CO_2 para CH_4 .

A Figura 2.9 mostra o esquema para o processo de produção de biogás considerado o modelo de Mosey.

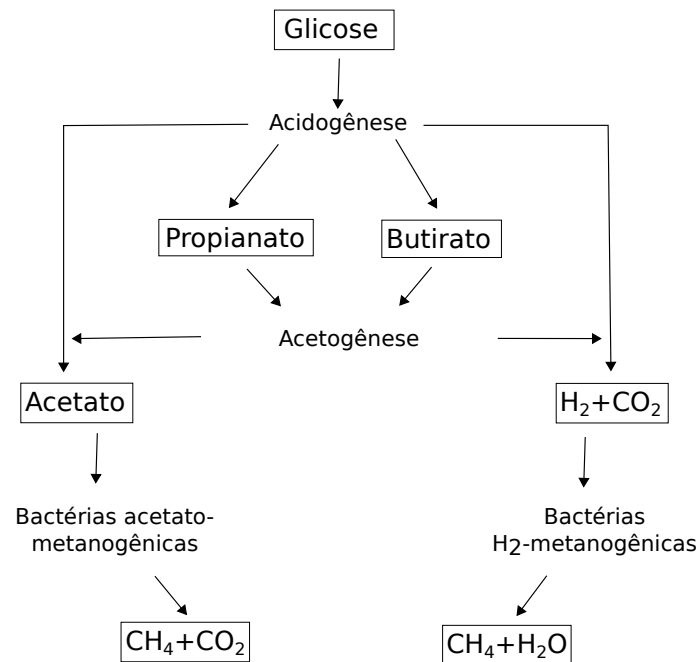


Figura 2.9: Esquema para o modelo de Mosey [94].

Baseado no trabalho de Mosey surgiram os modelos de Pullammanappallil *et al.* [101] e Costello *et al.* [42, 43]. Pullammanappallil *et al.* descreveram a fase gasosa e a inibição acetoclástica por ácidos graxos não associados. Costello *et al.* assumiram que a glicose é primeiro convertida em ácidos acético, butírico e láctico, seguida pela conversão de lactato em propionato e acetato.

A Figura 2.10 mostra o esquema das relações de cada grupo de bactérias envolvidas no modelo de Costello *et al.* para o processo de digestão anaeróbia.

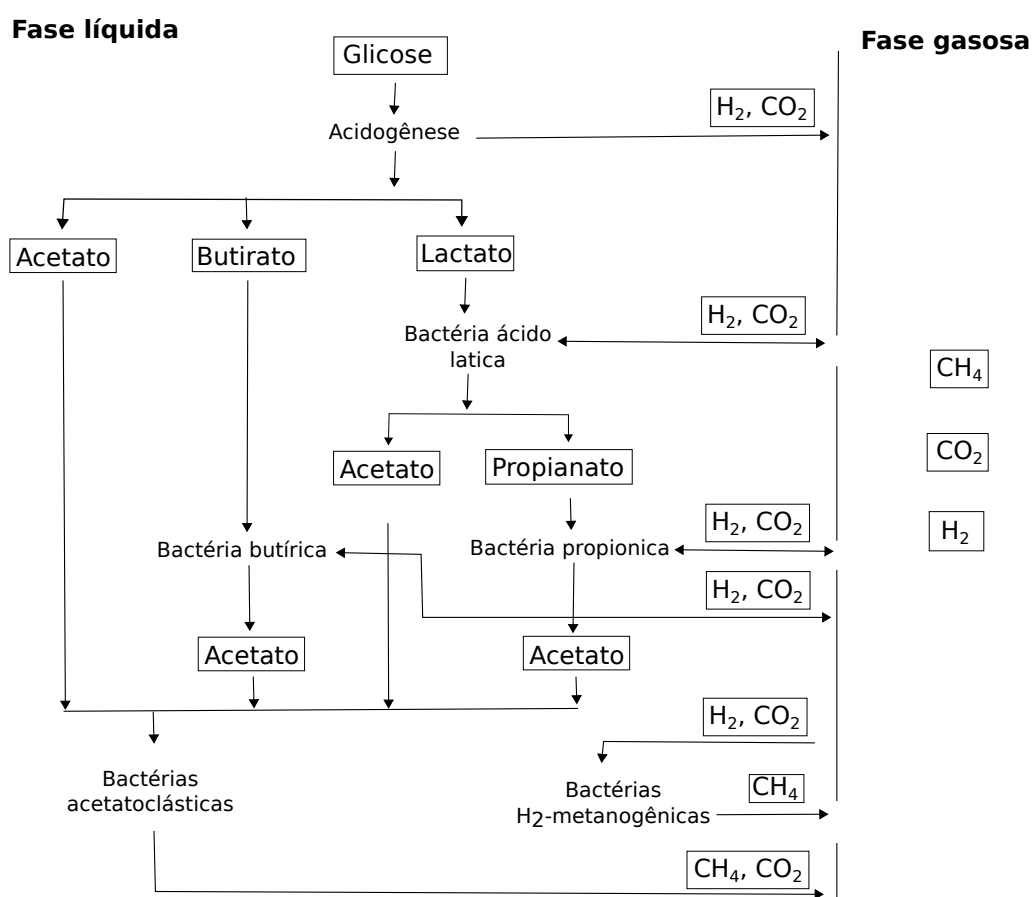


Figura 2.10: Esquema para o modelo de Costello *et al.* [42, 43].

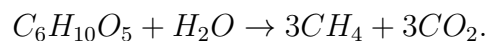
Todos os modelos descritos anteriormente consideram a matéria orgânica como um todo e não levaram em conta a natureza das macromoléculas orgânicas na composição. Uma abordagem que leva em conta a composição complexa de alimentos (decomposição de carboidratos, proteínas, VFAs e outros orgânicos) foi proposta por Gavala e Skiadas [56]. Assim, sabia-se que os lipídios são os primeiros a serem hidrolisados, em glicerol e ácidos graxos de cadeia longa (LCFA). Os LCFAs

são ainda degradados em acetato e hidrogênio [135]. O acetato e o hidrogênio são finalmente convertidos em biogás [24].

O modelo de Gavala *et al.* [56] descreve o processo de co-digestão de águas residuárias agroindustriais. Assume-se que as águas residuais consistem em carboidratos e proteínas (não dissolvidas e dissolvidas) e outras matérias orgânicas dissolvidas. A conversão de matéria orgânica em biogás é realizada em quatro etapas: (a) *hidrólise*: os carboidratos não dissolvidos e as proteínas são hidrolisadas para carboidratos e proteínas dissolvidas, respectivamente; (b) *acidogênese*: os carboidratos dissolvidos, proteínas e outras matérias orgânicas são convertidos em acetato e propionato; (c) *acetogênese*: etapa em que o ácido propiônico é convertido em acetato; (d) *metanogênese acetoclástica*: o metano é produzido por bactérias metanogênicas acetoclásticas. Supõe-se que a hidrólise de proteínas não dissolvidas e carboidratos prossiga com cinética de primeira ordem, enquanto a cinética de Monod é assumida para as etapas de acidogênese, acetogênese e metanogênese. O consumo de propionato e acetato ocorre sob inibição do substrato.

Os modelos desenvolvidos até o momento abordam vários aspectos particularmente importantes para descrever o processo de digestão anaeróbia e todos eles utilizam a cinética de Monod como parte da modelagem.

Os modelos propostos nesta tese têm a celulose como substrato e apresentam a seguinte reação global para a produção de biogás:



Além disso, são consideradas as seguintes etapas para a formação dos modelos: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese (acetoclástica e hidrogenotrófica). Pode haver mais do que uma reação intermediária para determinada fase.

No próximo capítulo descreve-se cada etapa envolvida nos modelos propostos neste trabalho, bem como o processo de modelagem matemática para a formação dos sistemas que devem ser resolvidos para obter o biogás.

3 MODELAGEM QUÍMICA E MATEMÁTICA DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos necessários para a formação do sistema de equações diferenciais ordinárias que descreve a cinética a partir de informações estequiométricas e das taxas de reação elementares.

Consideram-se quatro conjuntos de reações químicas que modelam o problema de digestão anaeróbia e obtém-se seus respectivos sistemas cinéticos de equações diferenciais ordinárias.

3.1 Modelagem Química

O processo de digestão anaeróbia é complexo, formado por várias etapas de interações metabólicas realizado por uma comunidade de populações microbianas. Na degradação anaeróbia, a maior parte da energia no substrato é retida. Geralmente, 90% da energia é retida no metano, 5% é perdido como calor e apenas 5% está disponível para manutenção e crescimento celular [19]. Alguns grupos microbianos têm crescimento lento devido à baixa energia disponível durante a degradação anaeróbia, tornando-os vulneráveis e sensíveis a mudanças nas condições operacionais. Isto pode causar problemas de instabilidade durante o processo. Desta maneira, para tornar a formação de biogás mais atraente do ponto de vista comercial e para facilitar uma maior integração nos sistemas de abastecimento de energia, estes problemas de instabilidade devem ser superados de forma economicamente viável.

A digestão anaeróbia é dividida em quatro fases de biodegradação: (I) hidrólise, (II) acidogênese, (III) acetogênese e (IV) metanogênese. A hidrólise é um processo extracelular em que as bactérias hidrolíticas e fermentativas excretam

enzimas para catalisar a decomposição de materiais orgânicos complexos em unidades menores. Na acidogênese os substratos hidrolisados são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples, os quais são então excretados. Produtos de fermentação tais como acetato, hidrogênio e dióxido de carbono podem ser diretamente utilizados por microrganismos metanogênicos produzindo metano e dióxido de carbono, enquanto outros produtos mais reduzidos, tais como álcoois e ácidos graxos voláteis mais elevados são ainda oxidados por bactérias acetogênicas.

A seguir, seguem mais detalhes sobre cada uma das etapas do processo de digestão anaeróbia.

3.1.1 Etapas da digestão anaeróbia

(I) Hidrólise

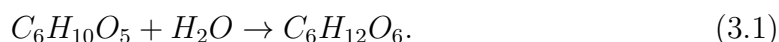
A degradação anaeróbia começa com a fase de hidrólise, na qual moléculas complexas, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos são decompostas em monômeros e oligômeros solúveis. A hidrólise é catalisada por enzimas excretadas a partir de bactérias [20], tais como:

- *celulase*: responsável por degradar os hidratos de carbono em açúcares simples (monossacarídeos).
- *protease*: responsável por degradar as proteínas em aminoácidos.
- *lipase*: responsável por degradar os lipídeos em glicerol e ácidos graxos de cadeia longa.

Assim, atuam neste estágio bactérias hidrolíticas cujas enzimas liberadas decompõem o material por meio de reações bioquímicas, cujos produtos finais

são os açúcares solúveis, aminoácidos, glicerol e ácidos carboxílicos de cadeia longa [107].

Uma reação de hidrólise em que o resíduo orgânico é transformado em açúcar (glicose) pode ser representada pela Equação (3.1).



(II) Acidogênese

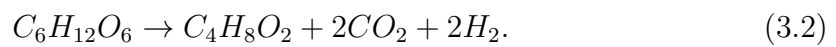
A etapa subsequente à hidrólise é conhecida como acidogênese (também denominada fermentação). Nesta etapa as bactérias fermentativas acidogênicas transformam os açúcares, ácidos graxos de cadeia longa e aminoácidos resultantes da hidrólise em produtos mais simples, tais como ácidos graxos voláteis (*Volatile Fatty Acids* - VFA), ácido propiônico ($C_3H_6O_2$), ácido butírico ($C_4H_8O_2$), ácido acético ($C_2H_4O_2$), cetonas (por exemplo, glicerol, acetona) e álcoois (por exemplo, etanol, metanol), além de novas células bacterianas. Como os VFA são os principais produtos dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados por bactérias fermentativas acidogênicas (por exemplo, as espécies dos gêneros *Clostridium* e *Bacteroids*).

As concentrações específicas dos produtos formados nesta fase variam de acordo com o tipo de bactéria e também com as condições de cultura, tais como concentração de substrato, temperatura e valor do pH. Por exemplo, para valores de pH mais elevados (maiores que 5) a produção de VFA aumenta, já para valores de pH baixo (menores que 5) ocorre aumento na produção de etanol e se o valor do pH for menor que quatro todos os processos podem cessar [19, 20, 97].

Além disso, a pressão parcial de hidrogênio foi relatada como tendo a maior influência na via de fermentação. Observa-se isto em um sistema no qual os organismos que utilizam hidrogênio (tais como metanogênicos) mantêm baixa pressão parcial de hidrogênio. A via de fermentação para acetato e hidrogênio

contribui com o fluxo principal de carbono, para a formação de metano. No entanto, VFA e álcoois superiores ainda são produzidos continuamente pela degradação de lipídios e aminoácidos [20]. Estes produtos não podem ser utilizados diretamente pelas bactérias metanogênicas e devem ser ainda mais degradados num processo subsequente, chamado de acetogênese [19].

A Equação (3.2) mostra um produto (ácido butírico), obtido na fase de acidogênese.

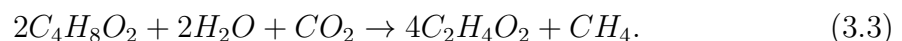


A acidogênese é frequentemente o passo mais rápido na conversão anaeróbia de matéria orgânica complexa. Assim, a falha do processo na digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa, devido à influência de vários componentes tóxicos ou inibitórios, pode causar interrupção da produção de metano e acúmulo de ácidos graxos de cadeia longa e curta.

(III) Acetogênese

A acetogênese ocorre através da fermentação de hidratos de carbono e resulta em combinação de etilo, CO_2 e H_2 . O papel do hidrogênio como intermediário é de importância fundamental para as reações do processo de digestão anaeróbia. Ácidos graxos de cadeia longa, formados a partir da hidrólise de lípidos, são oxidados para acetato ou propionato e gás hidrogênio [108].

Mostra-se, na Equação (3.3), uma das principais reações que ocorre na fase de acetogênese.



Por razões de cunho energético, concentrações de hidrogênio muito elevadas impedem a conversão dos compostos intermediários da acidogênese. A consequência é o acúmulo de ácidos orgânicos que inibem a metanogênese, tais como

o ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido isovalérico e ácido capróico. Por essa razão, as bactérias acetogênicas (produtoras de hidrogênio) têm de estar estreitamente associadas as arqueas metanogênicas (bactérias que vivem em meios estritamente anaeróbios e que obtêm energia através da produção de metano). Durante a formação do metano, as arqueas consomem hidrogênio e dióxido de carbono (transferência interespecífica de hidrogênio), garantindo o meio propício para as bactérias acetogênicas.

(IV) Metanogênese

A metanogênese é o último estágio da decomposição anaeróbia, fase em que o metano é produzido. Este passo é realizado por microorganismos metanogênicos que são estritamente anaeróbios (não necessitam de oxigênio para o crescimento) [100].

Neste estágio, as arqueas metanogênicas convertem principalmente o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono em metano. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais:

- *Metanogênicas acetoclásticas*: formam metano a partir do ácido acético ou metanol. São os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia, responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* (formato de cocos) e *Methanosaeta* (formato de filamentos).
- *Metanogênicas hidrogenotróficas*: produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Essas bactérias, usam dióxido de carbono (CO_2) como fonte de carbono e hidrogênio como agente redutor.

Além das reações metanogênicas, a inter-conversão entre hidrogênio e acetato, catalisado por bactérias homoacetogênicas, também desempenha papel

importante na via de formação de metano. Os homoacetógenos podem oxidar ou sintetizar acetato dependendo da concentração externa de hidrogênio. Isto o torna capaz de competir com vários micróbios diferentes, incluindo metanogênicos [20].

Reações relacionadas à fase de metanogênese são apresentadas na Tabela 3.1, a seguir.

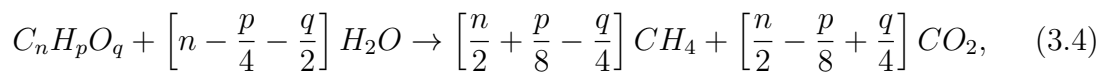
Tabela 3.1: Reações relacionadas à fase de metanogênese.

Nomenclatura	Reações
Metanogênese hidrogenotrófica	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Metanogênese acetoclástica	$C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$
Oxidação do acetato	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$
Homoacetogênese	$4H_2 + CO_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2H_2O$

A metanogênese hidrogenotrófica funciona melhor sob alta pressão parcial de hidrogênio, enquanto que a metanogênese acetoclástica é independente da pressão parcial do hidrogênio [114].

A metanogênese é afetada pelas condições de operação do reator, como temperatura, taxa de carga hidráulica, taxa de carregamento orgânico e composição da alimentação. Pesquisas também apresentam evidências de que a transferência interespecífica de hidrogênio determina a taxa de formação do metano [48].

Se a composição do substrato é conhecida, e ocorre a conversão deste em biogás, o rendimento teórico de CH_4 e CO_2 pode ser estimado a partir da reação química [28, 121] dada por



sendo $C_nH_pO_q$ a matéria orgânica, e p , q , e n coeficientes. Por exemplo, para $n = 6$, $p = 12$ e $q = 6$ obtém-se $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$, a qual representa globalmente a decomposição anaeróbia da glucose como produto da celulose.

A Figura 3.1 apresenta um esquema para o processo de geração do biogás.

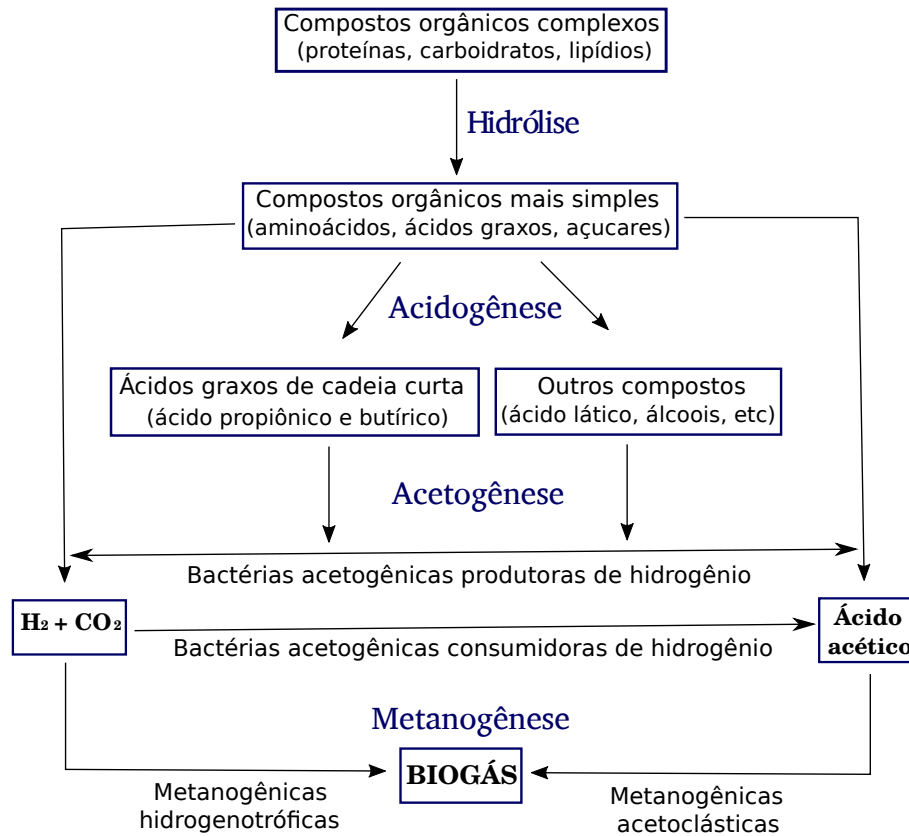


Figura 3.1: Esquema para o processo de decomposição anaeróbia. *Fonte: adaptada de [99].*

3.1.2 Valor do pH

Um parâmetro importante no processo de digestão anaeróbia é o valor do pH, calculado pela seguinte expressão:

$$pH = -\log [H], \quad (3.5)$$

sendo $[H]$ a concentração de hidrogênio.

Cada um dos grupos bacterianos envolvidos nas reações tem uma faixa específica de pH para o crescimento ideal. O controle do pH é essencial para a manutenção do crescimento bacteriano, durante conversão da biomassa em biogás.

O pH ideal para bactérias acidogênicas é de aproximadamente 6, enquanto a formação de metano ocorre entre 6,5 a 8,5 com uma faixa ótima de 7,0 a 8,0. O processo é severamente inibido se o pH diminuir abaixo de 6,0 ou subir acima de 8,5 [140]. O crescimento excessivo de bactérias acidogênicas pode resultar em acúmulo de ácidos orgânicos, inibição da metanogênese e falha do processo [93].

Um estudo da fermentação da glicose, apresentado por Horiuchi *et al.* em [69], mostra que valores de pH entre 5 e 7 resultam em ácido acético e ácido butírico, enquanto o pH 8 resulta em ácidos acético e propiônico. Assim, as concentrações dos ácidos acético, propiônico e butírico são consideradas os melhores indicadores do estado metabólico dos grupos bacterianos mais sensíveis no sistema anaeróbio e são, portanto, monitores de processo [9].

3.2 Modelagem matemática

O modelo matemático do processo de digestão anaeróbia é obtido de acordo com as reações químicas do mecanismo, composto pelas fases de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Esta modelagem fornece um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

Nesta seção, inicialmente, são explicados e definidos os conceitos básicos necessários para a formação do sistema de equações diferenciais ordinárias a partir de informações estequiométricas e das taxas de reação elementares. Em seguida, são construídos os sistemas para quatro diferentes conjuntos de reações que modelam o processo de digestão anaeróbia.

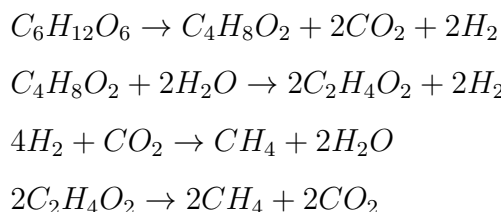
3.2.1 Estequiometria

A estequiometria é uma área da química que permite relacionar quantidades de reagentes e produtos participantes de uma reação química, com o auxílio das equações correspondentes. Os reagentes são exibidos no lado esquerdo da reação e os produtos são mostrados à direita. Dessa forma, a equação estequiométrica, também chamada de *equação de reação global* [126], pode ser definida de maneira similar a uma equação matemática, da seguinte forma:

$$\sum_{j=1}^{N_s} \nu_j Y_j = 0, \quad (3.6)$$

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

Os sistemas químicos reais que correspondem a uma única reação química são muito raros. Na maioria dos casos, a reação dos reagentes produz intermediários, estes intermediários reagem entre si e com os reagentes, e produtos finais são formados após muitas etapas de reações acopladas. Cada uma destas etapas individuais é chamada de *reação elementar* [126]. Por exemplo, para a formação de metano CH_4 e dióxido de carbono CO_2 a partir da glicose $C_6H_{12}O_6$, tem-se várias espécies intermediárias, entre elas, $C_4H_8O_4$, $C_2H_4O_2$, H_2O e H_2 . Assim, o processo de formação do metano e dióxido de carbono pode ser composto pelos seguintes passos de reação:



O número de reações elementares dentro de um mecanismo de reações consecutivas pode variar dependendo do processo químico, das condições de reação e precisão requeridos no modelo de cinética química. Cada passo de reação elementar i é caracterizado pela seguinte equação estequiométrica



em que ν_{ij}^L e ν_{ij}^R são os coeficientes estequiométricos do lado esquerdo e direito de um passo de reação elementar, respectivamente.

3.2.2 Taxas de reação elementares e sistema de EDO's que descreve a cinética química

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

$$r_i = k_i \prod_j^{N_s^L} Y_j^{\nu_{ij}^L}, \quad (3.8)$$

sendo Y_j a concentração molar das espécies j , N_s^L o número de espécies do lado esquerdo de cada reação elementar considerada e k_i o constante cinética do passo de reação i , que pode ser calculado usando a energia livre de Gibbs (ΔG°) (a definição de ΔG° encontra-se no Apêndice 9.1) de cada reação [80] por

$$k_i = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad (3.9)$$

sendo $R=8,3144$ J/K mol a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta (em Kelvin).

A partir das taxas de produção das espécies e das taxas de reação r_i escreve-se o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) que descreve a cinética química, da seguinte maneira:

$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_i^{N_R} \nu_{ij} r_i, \quad j = 1, \dots, N_s, \quad (3.10)$$

sendo N_R o número de vezes que a espécie Y_j aparece nas reações elementares.

Assumindo \mathbf{Y} o vetor das concentrações, ν a matriz dos coeficientes estequiométricos e \mathbf{r} o vetor das taxas de reação, a Equação (3.10) pode ser escrita de forma mais simples por

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \nu\mathbf{r}. \quad (3.11)$$

A partir da Equação (3.11) nota-se que o número de equações cinéticas no sistema de equações diferenciais ordinárias é igual ao número de espécies no mecanismo de reação.

O sistema de EDO's e os valores iniciais fornecem o seguinte problema de valor inicial (PVI):

$$\begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} = f(Y(t)), t > t_0 \\ Y(t_0) = Y_0 \end{cases}, \quad (3.12)$$

em que $t \in \mathbb{R}$, $Y \in \mathbb{R}^m$, $Y_0 \in \mathbb{R}^m$ e $f : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ é analítica na vizinhança de Y_0 .

O sistema de EDO's que descreve a cinética química é de primeira ordem e geralmente não linear, uma vez que contém derivadas de primeira ordem em relação ao tempo e a derivada temporal é usualmente uma função não linear das concentrações. Em geral, cada espécie participa de várias reações, as taxas de produção das espécies são acopladas e, portanto, as equações só podem ser resolvidas simultaneamente.

São necessários grandes esforços, mesmo em laboratório, para se obter a distribuição de concentrações, temperatura e pressão de um sistema. Fora dos limites do laboratório, os processos químicos ocorrem sempre em condições espacialmente não-homogêneas, na qual a distribuição espacial das concentrações e temperatura não é uniforme. Portanto, as simulações cinéticas de reação frequentemente incluem a solução de equações diferenciais parciais que descrevem o efeito de reações químicas, difusão de material, difusão térmica, convecção e possivelmente turbulência como mostrado na literatura [89, 136, 137, 138]. Nestas equações dife-

renciais parciais, o termo f definido no lado direito da Equação (3.12) é chamado de *termo fonte*. No decorrer do trabalho, trata-se da análise deste termo em vez do sistema completo das equações do modelo.

3.3 Modelos para o processo de Digestão Anaeróbia (AD)

A escolha de modelos para o processo de digestão anaeróbia não é uma tarefa fácil. O modelo deve produzir a quantidade esperada de biogás e, além disso, satisfazer a faixa adequada do valor do pH. Para isso, a formação dos modelos propostos neste trabalho é realizada de modo que a reação global para a produção de biogás seja satisfeita. Também observa-se o valor da energia livre de Gibbs de cada reação, escolhendo de preferência reações espontâneas.

Propõe-se, a seguir, quatro modelos para o processo de digestão anaeróbia, cada um com características distintas. Dessa forma, o trabalho desenvolvido trata da análise desses modelos, a fim de verificar quais métodos numéricos são adequados para obter a solução esperada e quais reações e espécies são mais importantes para o modelo.

Apresentam-se nas Tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 quatro diferentes conjuntos de reações que modelam o processo de digestão anaeróbia: Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3 e Modelo 4, respectivamente. Em cada Tabela, na primeira coluna, encontram-se os números referente a fase considerada, na coluna 2 as reações da fase e na coluna 3 o respectivo valor da energia livre de Gibbs, ΔG° , de cada reação. Segue a descrição de cada modelo.

MODELO 1: Neste modelo tem-se cinco reações químicas e oito espécies. Observa-se que a reação da fase (III) é a única que possui ΔG° positivo.

MODELO 2: Este modelo também é formado por cinco reações e oito espécies. Porém, a diferença entre ele e o Modelo 1 é a fase (III), que neste caso

possui ΔG° negativo. Assim, para este modelo, todas as reações são espontâneas ($\Delta G^\circ < 0$).

Tabela 3.2: Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 1.

Fases	Reações	ΔG° (KJ/mol)
(I)	R1 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	-
(II)	R2 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	-264,19
(III)	R3 $C_4H_8O_2 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2H_2$	48,00
(IV)	R4 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131,0
(IV)	R5 $2C_2H_4O_2 \rightarrow 2CH_4 + 2CO_2$	-72,00

Tabela 3.3: Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 2.

Fases	Reações	ΔG° (KJ/mol)
(I)	R1 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	-
(II)	R2 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	-264,19
(III)	R3 $C_4H_8O_2 + H_2O + \frac{1}{2}CO_2 \rightarrow 2C_2H_4O_2 + \frac{1}{2}CH_4$	-17,50
(IV)	R4 $\frac{1}{2}CO_2 + 2H_2 \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + H_2O$	-65,50
(IV)	R5 $2C_2H_4O_2 \rightarrow 2CH_4 + 2CO_2$	-72,00

MODELO 3: Este modelo é composto por seis reações químicas e oito espécies. Observa-se que **R4**, **R5** e **R6** são reações da fase de metanogênese.

MODELO 4: Este modelo é o maior analisado, formado por sete reações químicas e nove espécies. Observa-se que as reações **R3** e **R5** são as que diferenciam este modelo do Modelo 1. A diferença dos coeficientes estequiométricos

das demais reações, entre esses modelos, é devido ao balanceamento que deve ser feito para obter a reação global para a produção de biogás.

Tabela 3.4: Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 3.

Fases	Reações	ΔG° (KJ/mol)
(I)	R1 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	-
(II)	R2 $\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6 \rightarrow \frac{1}{2}C_4H_8O_2 + CO_2 + H_2$	-132,1
(III)	R3 $\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6 \rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + \frac{1}{2}CH_4 + C_2H_4O_2$	-153,9
(IV)	R4 $\frac{1}{2}C_4H_8O_2 + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2$	64,25
(IV)	R5 $\frac{1}{2}CO_2 + 2H_2 \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + H_2O$	-65,50
(IV)	R6 $C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-36,00

Tabela 3.5: Conjunto de reações químicas do processo de digestão para o Modelo 4.

Fases	Reações	ΔG° (KJ/mol)
(I)	R1 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	-
(II)	R2 $\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6 \rightarrow \frac{1}{2}C_4H_8O_2 + CO_2 + H_2$	-132,1
(II)	R3 $\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH + CO_2$	-111,1
(III)	R4 $\frac{1}{2}C_4H_8O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + H_2$	24,00
(IV)	R5 $C_2H_5OH + \frac{1}{2}CO_2 \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + C_2H_4O_2$	-58,15
(IV)	R6 $\frac{1}{2}CO_2 + 2H_2 \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + H_2O$	-65,50
(IV)	R7 $2C_2H_4O_2 \rightarrow 2CH_4 + 2CO_2$	-72,00

3.3.1 Sistema de EDO's dos modelos para o processo AD

A seguir, constrói-se o sistema de EDO's para cada um dos Modelos apresentados anteriormente. Estes sistemas baseiam-se no mecanismo considerando as reações químicas das fases: (I) hidrólise, (II) acidogênese, (III) acetogênese, (IV) metanogênese (hidrogenotrófica e acetoclástica).

A Tabela 3.6 apresenta os compostos químicos utilizados nos modelos. Cada composto químico está associado a sua fórmula química e a sua respectiva abreviação.

Tabela 3.6: Compostos químicos e respectivas fórmulas químicas.

j	Composto químico	Fórmula química	Y_j
1	Celulose	$C_6H_{10}O_5$	Y_1
2	Glucose	$C_6H_{12}O_6$	Y_2
3	Ácido butírico	$C_4H_8O_2$	Y_3
4	Ácido acético	$C_2H_4O_2$	Y_4
5	Metano	CH_4	Y_5
6	Dióxido de carbono	CO_2	Y_6
7	Hidrogênio	H_2	Y_7
8	Água	H_2O	Y_8
9	Etanol	C_2H_5OH	Y_9

Utilizando a lei de ação das massas, as taxas r_i dos passos de reação são calculadas a partir das concentrações das espécies e dos coeficientes de velocidade pela Equação (3.8). O cálculo da produção das concentrações baseia-se na Equação (3.10). Por exemplo, no Modelo 1, o dióxido de carbono é produzido nos passos de reação 1 ($\nu_{16} = +2$) e 4 ($\nu_{46} = +2$) e é consumido em 3 ($\nu_{36} = -1$). Então, a

equação do sistema de EDO's, correspondente à produção de CO_2 é

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{dY_6}{dt} = +2r_1 - 1r_3 + 2r_4 \quad (3.13)$$

ou

$$\frac{dY_6}{dt} = 2k_1[C_6H_{12}O_6] - k_3[CO_2][H_2]^4 + 2k_4[C_2H_4O_2]^2. \quad (3.14)$$

Para o Modelo 2, o dióxido de carbono é produzido nos passos de reação 1 ($\nu_{16} = +2$) e 4 ($\nu_{46} = +2$), e é consumido em 2 ($\nu_{26} = -1/2$) e 3 ($\nu_{36} = -1/2$). Assim, a equação correspondente à produção de CO_2 é dada por

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{dY_6}{dt} = +2r_1 - \frac{1}{2}r_2 - \frac{1}{2}r_3 + 2r_4 \quad (3.15)$$

ou

$$\frac{dY_6}{dt} = 2k_1Y_2 - \frac{1}{2}k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} - \frac{1}{2}k_3Y_6^{1/2}Y_7^2 + 2k_4Y_4^2. \quad (3.16)$$

Procedendo da mesma forma para as demais espécies, o sistema de EDO's para cada um dos quatro modelos são formados por equações diferenciais ordinárias de primeira ordem não lineares e acopladas, como segue.

Modelo 1: Sistema de EDO's formado por oito espécies (equações).

- 1) $\frac{dY_1}{dt} = -k_0Y_1Y_8$
- 2) $\frac{dY_2}{dt} = k_0Y_1Y_8 - k_1Y_2$
- 3) $\frac{dY_3}{dt} = k_1Y_2 - k_2Y_3Y_8^2$
- 4) $\frac{dY_4}{dt} = 2k_2Y_3Y_8^2 - 2k_4Y_4^2$
- 5) $\frac{dY_5}{dt} = k_3Y_6Y_7^4 + 2k_4Y_4^2$

$$6) \frac{dY_6}{dt} = 2k_1Y_2 - k_3Y_6Y_7^4 + 2k_4Y_4^2$$

$$7) \frac{dY_7}{dt} = 2k_1Y_2 + 2k_2Y_3Y_8^2 - 4k_3Y_6Y_7^4$$

$$8) \frac{dY_8}{dt} = -k_0Y_1Y_8 - 2k_2Y_3Y_8^2 + 2k_3Y_6Y_7^4$$

Modelo 2: Sistema de EDO's formado por oito espécies.

$$1) \frac{dY_1}{dt} = -k_0Y_1Y_8$$

$$2) \frac{dY_2}{dt} = k_0Y_1Y_8 - k_1Y_2$$

$$3) \frac{dY_3}{dt} = k_1Y_2 - k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2}$$

$$4) \frac{dY_4}{dt} = 2k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} - 2k_4Y_4^2$$

$$5) \frac{dY_5}{dt} = \frac{1}{2}k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} + \frac{1}{2}k_3Y_6^{1/2}Y_7^2 + 2k_4Y_4^2$$

$$6) \frac{dY_6}{dt} = 2k_1Y_2 - \frac{1}{2}k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} - \frac{1}{2}k_3Y_6^{1/2}Y_7^2 + 2k_4Y_4^2$$

$$7) \frac{dY_7}{dt} = 2k_1Y_2 - 2k_3Y_6^{1/2}Y_7^2$$

$$8) \frac{dY_8}{dt} = -k_0Y_1Y_8 - k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} + k_3Y_6^{1/2}Y_7^2$$

Modelo 3: Sistema de EDO's formado por oito espécies.

$$1) \frac{dY_1}{dt} = -k_0Y_1Y_8$$

$$\begin{aligned}
2) \quad \frac{dY_2}{dt} &= k_0 Y_1 Y_8 - \frac{1}{2} k_1 Y_2^{1/2} - \frac{1}{2} k_2 Y_2^{1/2} \\
3) \quad \frac{dY_3}{dt} &= \frac{1}{2} k_1 Y_2^{1/2} - \frac{1}{2} k_3 Y_3^{1/2} Y_8 \\
4) \quad \frac{dY_4}{dt} &= k_2 Y_2^{1/2} Y_8 - k_5 Y_4 \\
5) \quad \frac{dY_5}{dt} &= \frac{1}{2} k_2 Y_2^{1/2} + k_3 Y_3^{1/2} Y_8 + \frac{1}{2} k_4 Y_6^{1/2} Y_7^2 + k_5 Y_4 \\
6) \quad \frac{dY_6}{dt} &= k_1 Y_2^{1/2} + \frac{1}{2} k_2 Y_2^{1/2} + k_3 Y_3^{1/2} Y_8 + k_5 Y_4 \\
7) \quad \frac{dY_7}{dt} &= k_1 Y_2^{1/2} + k_3 Y_3^{1/2} Y_8 - 2k_4 Y_6^{1/2} Y_7^2 \\
8) \quad \frac{dY_8}{dt} &= -k_0 Y_1 Y_8 - k_3 Y_3^{1/2} Y_8 + k_4 Y_6^{1/2} Y_7^2
\end{aligned}$$

Modelo 4: Sistema de EDO's formado por nove espécies.

$$\begin{aligned}
1) \quad \frac{dY_1}{dt} &= -k_0 Y_1 Y_8 \\
2) \quad \frac{dY_2}{dt} &= k_0 Y_1 Y_8 - \frac{1}{2} k_1 Y_2^{1/2} - \frac{1}{2} k_2 Y_2^{1/2} \\
3) \quad \frac{dY_3}{dt} &= \frac{1}{2} k_1 Y_2^{1/2} - \frac{1}{2} k_3 Y_3^{1/2} Y_8 \\
4) \quad \frac{dY_4}{dt} &= k_3 Y_3^{1/2} Y_8 + 2k_4 Y_6^{1/2} Y_9 \\
5) \quad \frac{dY_5}{dt} &= \frac{1}{2} k_4 Y_6^{1/2} Y_9 + \frac{1}{2} k_5 Y_6^{1/2} Y_7^2 \\
6) \quad \frac{dY_6}{dt} &= k_1 Y_2^{1/2} + k_2 Y_2^{1/2} - \frac{1}{2} k_4 Y_6^{1/2} Y_9 - \frac{1}{2} k_5 Y_6^{1/2} Y_7^2 + 2k_6 Y_4^2 \\
7) \quad \frac{dY_7}{dt} &= k_1 Y_2^{1/2} + k_3 Y_3^{1/2} Y_8 - 2k_5 Y_6^{1/2} Y_7^2
\end{aligned}$$

$$8) \frac{dY_8}{dt} = -k_0 Y_1 Y_8 - k_3 Y_3^{1/2} Y_8 + k_5 Y_6^{1/2} Y_7^2$$

$$9) \frac{dY_9}{dt} = k_2 Y_2^{1/2} - k_4 Y_6^{1/2} Y_9$$

4 MÉTODOS NUMÉRICOS PARA SOLUÇÃO DE SISTEMAS DE EDO'S

Para resolver um problema computacionalmente, o domínio físico é transformado em um domínio discreto no mesmo intervalo. O conjunto de pontos do domínio discreto é chamado de malha e seus pontos, de nós. A distância entre dois nós consecutivos é denotada por h e definida como espaçamento da malha. O seu refinamento significa que o número de nós aumenta e, conseqüentemente, o tamanho do passo h diminui. Dessa maneira, para definir os métodos numéricos para a solução de um sistema de EDO's, inicialmente considera-se a seguinte partição homogênea do intervalo $[a, b]$,

$$a = t_0 < t_1 < \dots < t_n = b, \quad t_{k+1} = t_k + h, \quad k = 0, \dots, n-1, \quad h = \frac{b-a}{n}.$$

Os métodos numéricos usados para a obtenção das aproximações das soluções de sistemas de equações diferenciais podem ser explícitos ou implícitos.

Métodos explícitos calculam o estado do sistema em um tempo posterior ao estado atual do sistema, enquanto que métodos implícitos encontram a solução resolvendo uma equação que envolve ambos estados atual e posterior do sistema.

Os métodos implícitos são empregados em problemas em que o uso de um método explícito exige passos muito pequenos para manter os erros limitados. Por exemplo, para problemas rígidos Curtiss e Hirschfelder [45] fazem a seguinte observação:

Observação 4.1. *Equações diferenciais que descrevem um problema rígido impõem dificuldades às técnicas numéricas explícitas normalmente utilizadas.*

Para atingir a precisão desejada em tais problemas, o tempo computacional é menor quando um método implícito é usado. Eles geralmente são incondi-

cionalmente estáveis, o que significa ser possível fornecer grandes valores ao passo de tempo para que a solução possa ser encontrada mais rapidamente.

No estudo de sistemas de equações diferenciais de elevada rigidez existem várias ideias intuitivas sobre o que é rigidez (do inglês, *stiff*). Além disso, diversos resultados teóricos fornecem fundamentação às técnicas propostas para resolução numérica destes sistemas.

Na literatura, a rigidez do sistema de EDO's é frequentemente definida em função da magnitude dos autovalores associados à matriz jacobiana do sistema. No caso do sistema cinético em (3.12), as taxas de reações elementares podem ser de diferentes ordens de magnitude, tornando o problema *stiff*, que pode ser definido como segue:

Definição 4.1. [26] *O sistema de equações diferenciais (3.12) é chamado stiff em um intervalo I , se $\forall t \in I$ os autovalores $\lambda_i(t)$, $i = 1, \dots, m$ da matriz Jacobiana $J_{ij}(Y_1, \dots, Y_m) = \frac{\partial f_i}{\partial Y_j}$ ($i, j = 1, \dots, m$) satisfazem as seguintes condições:*

$$i) \operatorname{Re}(\lambda_i(t)) < 0;$$

$$ii) S = \frac{\max\{|\operatorname{Re}(\lambda_i(t))|\}}{\min\{|\operatorname{Re}(\lambda_i(t))|\}} \gg 1.$$

Esta definição significa que a solução do sistema possui algumas componentes que decaem muito mais rápido que outras.

Exemplos numéricos analisados por Lambert [78] mostram que para aplicar métodos explícitos para resolver um sistema de EDO's composto por equações *stiff*, é necessário utilizar passos bem pequenos para garantir a estabilidade. Consequentemente, a solução é obtida após um número elevado de iterações, tornando o método muito caro computacionalmente. Outros problemas que exemplificam esta ideia podem ser encontrados no capítulo 4 do livro de Hairer e Wanner [62] e no capítulo 1 do livro de Miranker [90]. Para tais problemas rígidos é necessário o con-

trole do passo de integração em função do comportamento das soluções, cuja escala de decaimento pode variar muito. Assim, é importante deixar claro que a rigidez é uma característica do próprio problema e das equações diferenciais que o descrevem, e não do método numérico utilizado para sua resolução.

4.1 Métodos de Runge-Kutta

Os métodos de Runge-Kutta [61, 91, 115] formam uma família importante de métodos iterativos implícitos e explícitos para a resolução numérica de equações diferenciais ordinárias. Estas técnicas foram desenvolvidas por volta de 1900 pelos matemáticos C. Runge e M. W. Kutta [31].

A seguir, o objetivo é estudar métodos de Runge-Kutta explícitos que podem ser utilizados para resolver o problema de valor inicial (PVI) dado por:

$$\begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} = Y'(t) = f(t, Y(t)), & t \in [a, b] \\ Y(a) = Y(t_0) \end{cases}, \quad (4.1)$$

sendo

$$Y'(t) = \begin{bmatrix} Y'_1(t) \\ Y'_2(t) \\ \vdots \\ Y'_m(t) \end{bmatrix}, \quad f(t, Y(t)) = \begin{bmatrix} f_1(t, Y(t)) \\ f_2(t, Y(t)) \\ \vdots \\ f_m(t, Y(t)) \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} Y_1(t_0) = Y_1^0 \\ Y_2(t_0) = Y_2^0 \\ \vdots \\ Y_m(t_0) = Y_m^0 \end{bmatrix}.$$

Um método pertence à classe dos métodos de Runge-Kutta explícitos se:

1. for um método de passo simples, ou seja, para calcular Y^{k+1} usa-se apenas Y^k ;
2. substituir as derivadas de $f(t, Y)$ por avaliações de $f(t, Y)$;

3. concordar com o polinômio de Taylor até o termo de p -ésima ordem.

O número de avaliações da função $f(t, Y)$ em cada passo de tamanho h é denominado de *estágio* do método e denotado por R . Assim, os métodos RK explícitos com R -estágios têm a forma

$$\begin{cases} Y_j^0 = Y_j(t_0) \\ Y_j^{k+1} = Y_j^k + h\Phi(t_k, Y_j^k, h) \end{cases}, \quad (4.2)$$

sendo k o número de iterações do método e

$$\Phi(t_k, Y_j^k, h) = \sum_{r=1}^R c_r \kappa_r, \quad (4.3)$$

com

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= f(t_k, Y_j^k) \\ \kappa_2 &= f(t_k + ha_2, Y_j^k + hb_{21}\kappa_1) \\ \kappa_3 &= f(t_k + ha_3, Y_j^k + hb_{31}\kappa_1 + hb_{32}\kappa_2) \\ &\vdots \\ \kappa_r &= f\left(t_k + ha_r, Y_j^k + h \sum_{s=1}^{r-1} b_{rs}\kappa_s\right), \quad 2 \leq r \leq R. \end{aligned}$$

Os parâmetros a_r , b_{rs} e c_r satisfazem as relações

$$\sum_{r=1}^R c_r = 1 \quad (4.4)$$

e

$$a_r = \sum_{s=1}^{r-1} b_{rs}, \quad 2 \leq r \leq R. \quad (4.5)$$

Para obter um método de Runge-Kutta de ordem p , expande-se a segunda equação de (4.2) em série de Taylor até o termo de ordem p desejada e iguala-se a expansão com a série de Taylor da solução exata correspondente ao PVI. Os cálculos detalhados do desenvolvimento de um método de Runge-Kutta podem ser encontrados em [61, 78, 52].

Notação: Os métodos de Runge-Kutta de ordem p e R estágios são denotados por RK_pR .

Observação 4.2. *A ordem de um método mede a rapidez que este converge para a solução analítica quando o passo de integração numérica diminui [30]. No entanto, erros de arredondamento podem crescer quando o tamanho do passo é reduzido, podendo ocorrer divergência ou até mesmo valores errados. Assim, uma forma de resolver este problema é utilizar métodos numéricos de ordem mais alta. Por exemplo, ao invés de utilizar o método de Runge-Kutta de ordem dois, utiliza-se o de ordem quatro.*

Observação 4.3. *Nos métodos de Runge-Kutta, ao aumentar a ordem, o número de vezes que a função deve ser avaliada também aumenta. Por este motivo, geralmente os problemas encontrados na literatura são resolvidos com métodos de Runge-Kutta de ordem menor ou igual a quatro [30].*

4.1.1 Método de Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios (RK44)

O método Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios (RK44) [27, 30] é um dos métodos mais precisos para obter soluções aproximadas para o problema de valor inicial do tipo dado em (4.1).

A partir das equações (4.3) - (4.5), para o método de RK44 têm-se

$$\Phi(t_k, Y_j^k, h) = c_1\kappa_1 + c_2\kappa_2 + c_3\kappa_3 + c_4\kappa_4,$$

em que

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= f(t_k, Y_j^k) \\ \kappa_2 &= f(t_k + ha_2, Y_j^k + hb_{21}\kappa_1) \\ \kappa_3 &= f(t_k + ha_3, Y_j^k + hb_{31}\kappa_1 + hb_{32}\kappa_2) \\ \kappa_4 &= f(t_k + ha_4, Y_j^k + hb_{41}\kappa_1 + hb_{42}\kappa_2 + hb_{43}\kappa_3).\end{aligned}$$

O método apresenta a forma

$$\begin{cases} Y_j^0 = Y_j(t_0) \\ Y_j^{k+1} = Y_j^k + h\Phi(t_k, Y_j^k, h) \end{cases}, \quad (4.6)$$

sendo, o mais popular dado por

$$\Phi(t_k, Y_j^k, h) = \frac{1}{6} (\kappa_1 + 2\kappa_2 + 2\kappa_3 + \kappa_4),$$

com

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= f(t_k, Y_j^k), \\ \kappa_2 &= f\left(t_k + \frac{h}{2}, Y_j^k + \frac{h}{2}\kappa_1\right), \\ \kappa_3 &= f\left(t_k + \frac{h}{2}, Y_j^k + \frac{h}{2}\kappa_2\right), \\ \kappa_4 &= f(t_k + h, Y_j^k + h\kappa_3). \end{aligned}$$

O maior esforço computacional requerido pelos métodos de Runge-Kutta é o número de avaliações da função f . O número de avaliações é contrabalançado pelo tamanho do passo h necessário para se atingir uma precisão determinada e, conseqüentemente, um menor número de cálculos.

4.1.2 Método de Runge-Kutta Simplificado (RKsimp)

Um método Runge-Kutta que é caracterizado pelo pequeno número de operações e pela possibilidade de escolha de seus coeficientes para obter soluções de acurácia elevada é conhecido por Runge-Kutta Simplificado [21]. Este método foi proposto inicialmente por Jameson *et al.* [71], em 1985. Em geral, utilizam-se mais de dois estágios para estender a região de estabilidade do método.

O método de Runge-Kutta simplificado de segunda ordem e três estágios é dado por

$$\begin{cases} Y_j^0 = Y_j^k \\ Y_j^r = Y_j^0 + \alpha_r h f_j(t_{r-1}, Y^{r-1}), \quad r = 1, 2, 3 \\ Y_j^{k+1} = Y_j^r \end{cases} \quad (4.7)$$

em que k é o índice que representa as iterações do método e os coeficientes α_1 , α_2 , α_3 são dados por: $\alpha_1 = 0,1918$, $\alpha_2 = 0,4929$ and $\alpha_3 = 1$.

4.2 Método de Rosenbrock

Um sistema de equações diferenciais não lineares pode ser representado por

$$Y'(t) = f(Y(t)), \quad Y(t_0) = Y_0, \quad (4.8)$$

com $Y(t) \in \mathbb{R}^m$, $t \in [t_0, +\infty[$ e $f : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ uma função não linear.

A solução do sistema (4.8) muitas vezes implica na necessidade de utilização de métodos não explícitos. Entre esses métodos, inclui-se o método Rosenbrock.

Os métodos de Rosenbrock surgiram em torno de 1963, quando Rosenbrock propôs uma solução numérica para equações *stiff*. Estes métodos foram uma alternativa para resolver equações de forma implícita, que geralmente eram solucionadas com processos iterativos. A ideia é substituir a solução de sistemas não lineares por uma sequência de sistemas lineares, facilitando a implementação do algoritmo.

Os métodos de Rosenbrock também podem ser encontrados na literatura como métodos de Runge-Kutta linearmente implícitos (ou de Runge-Kutta semi-implícitos) ou apenas como extensões dos métodos de Runge-Kutta [57, 62], que podem ter ordem 2, 3, 4 ou superior.

Definição 4.2. Um método de Rosenbrock de s -estágios aplicado ao sistema (4.8), é dado pelas fórmulas:

$$\begin{aligned} Y_{n+1} &= Y_n + h \sum_{i=1}^s w_i \kappa_i, \\ \kappa_i &= hf \left(Y_n + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} \kappa_j \right) + dhJ \left(Y_n + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} \kappa_j \right) \kappa_i, \quad i = 1, \dots, s, \end{aligned} \quad (4.9)$$

sendo a_{ij} , b_{ij} e w_i coeficientes determinados de acordo com a ordem de consistência e estabilidade, h é o passo de integração e $J = J_f(Y_n)$ é a matriz Jacobiana do sistema dado em (4.8).

4.2.1 Rosenbrock de segunda ordem e dois estágios

O método de Rosenbrock de segunda ordem e dois estágios é definido como segue

$$\begin{aligned} Y_{n+1} &= Y_n + h\kappa_2, \\ \kappa_1 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n), \\ \kappa_2 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + ha_{21}\kappa_1), \end{aligned} \quad (4.10)$$

sendo $[A(Y_n)]^{-1} = [I - dhJ_f(Y_n)]$, I = matriz identidade. Os coeficientes são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Coeficientes para o método de Rosenbrock de segunda ordem e dois estágios [26].

Parâmetro	Valor
w_1	0
w_2	1
d	$1 - \sqrt{2}/2$
a_{21}	$(\sqrt{2} - 1)/2$

4.2.2 Rosenbrock de terceira ordem e três estágios

O método de Rosenbrock de terceira ordem e três estágios é definido por

$$\begin{aligned}
 Y_{n+1} &= Y_n + \frac{1}{2}h(\kappa_2 + \kappa_3), \\
 \kappa_1 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n), \\
 \kappa_2 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + ha_{21}\kappa_1), \\
 \kappa_3 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + ha_{31}\kappa_1 + ha_{32}\kappa_2),
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

sendo $[A(Y_n)]^{-1} = [I - dhJ_f(Y_n)]$, I = matriz identidade, $b_{ij} = 0$, $\forall i, j$ e os demais coeficientes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Coeficientes para o método de Rosenbrock de terceira ordem e três estágios [26].

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
w_1	0	a_{21}	-0,5096
w_2	0,5	a_{31}	0,3270
w_3	0,5	a_{32}	0,3109
d	0,4359		

4.2.3 Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios

Segue o método de Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios,

$$\begin{aligned}
 Y_{n+1} &= Y_n + h \sum_{i=1}^4 w_i \kappa_i, \\
 \kappa_1 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n), \\
 \kappa_2 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + ha_{21}\kappa_1), \\
 \kappa_3 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + ha_{31}\kappa_1 + ha_{32}\kappa_2), \\
 \kappa_4 &= [A(Y_n)]^{-1} f(Y_n + h(a_{41}\kappa_1 + a_{42}\kappa_2 + a_{43}\kappa_3)),
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

sendo $[A(Y_n)]^{-1} = [I - dhJ_f(Y_n)]$, I = matriz identidade, $b_{ij} = 0$, $\forall i, j$ e os demais coeficientes encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Coeficientes para o método de Rosenbrock de quarta ordem e quatro estágios [26].

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
w_1	0,9452	a_{21}	-0,5000
w_2	0,3413	a_{31}	-0,1012
w_3	0,5655	a_{32}	0,9762
w_4	-0,8519	a_{41}	-0,3922
d	0,5728	a_{42}	0,7151
		a_{43}	0,1430

Os métodos de Rosenbrock também são atrativos por sua fórmula de passo simples facilitar o controle do tamanho do passo h , com seu ajuste feito de maneira automática para alcançar a tolerância desejada para o erro local.

O erro local de truncamento é dado por

$$E_{n+1} = \frac{\|Y_{n+1}^* - Y_{n+1}\|}{2^p - 1}, \quad (4.13)$$

sendo p a ordem do método Rosenbrock implementado, Y_{n+1} e Y_{n+1}^* as aproximações calculadas com tamanhos de passos h e $h/2$, respectivamente. A norma $\|\cdot\|$ é dada por

$$\|Y\| = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{Y_{n+1}^i}{Y_{\max}^i}\right)^2}, \quad (4.14)$$

sendo Y_{\max}^i o máximo valor em módulo da i -ésima componente e m a dimensão do sistema de EDO's.

Considere uma tolerância ϵ para o erro local. A seguir apresenta-se a estratégia utilizada para a escolha do passo h variável [21]:

- 1) Se $E_{n+1} > \epsilon$, o passo é rejeitado e h é reduzido.
- 2) Se $3\epsilon/4 < E_{n+1} \leq \epsilon$, o passo é aceito, mas h é reduzido.
- 3) Se $\epsilon/10 < E_{n+1} \leq 3\epsilon/4$, o passo é aceito e h é aceito.
- 4) Se $E_{n+1} \leq \epsilon/10$ o passo é aceito e h aumentado.

A estimativa para o novo h é calculada a cada iteração pela seguinte fórmula [62, 142],

$$h_{new} = h \min \left[fac_{max}, \max \left(fac_{min}, \frac{0,9}{err^{(\frac{1}{\tilde{p}+1})}} \right) \right], \quad (4.15)$$

sendo err calculado pela norma dada na Equação (4.14) e $\tilde{p} = p - 1$. Os fatores fac_{max} e fac_{min} são limitantes dependendo da ordem do método, em que os valores usuais são $fac_{max} = 10$ e $fac_{min} = 0,1$ [142].

Seguem algumas restrições:

- O passo h é limitado por um h_{min} e um h_{max} .
- O passo h inicial deve ser suficientemente pequeno para que o erro nos primeiros passos não domine a solução.
- No primeiro passo depois de uma rejeição, o fator de crescimento máximo fac_{max} é reduzido.

4.3 Análise de convergência: índice de convergência da malha (GCI)

Durante a conversão das equações que regem os modelos definidos em um domínio contínuo para o domínio discreto, comete-se um erro, chamado de *erro de discretização*. Este é um dos tópicos que gera preocupação durante a solução numérica de problemas.

O erro de discretização E_h pode ser formalmente definido como a diferença entre a solução numérica e a solução exata do modelo, como segue [55]:

$$E_h = Y - Y_h \quad (4.16)$$

sendo Y_h a solução numérica obtida com malha de espaçamento h e Y a solução exata do modelo matemático.

O erro é reduzido e a acurácia dos cálculos é aumentada quando o parâmetro de malha h tende ao contínuo devido à solução numérica ser sensível a este espaçamento. Portanto, ao utilizar um método numérico espera-se que, à medida em que a malha é refinada, a solução calculada se aproxime de um valor assintótico (ou seja, a solução numérica verdadeira). No entanto, este procedimento de redução do erro de discretização é inversamente proporcional ao custo computacional, isto é, quanto menor h , maior é a acurácia e maior será o custo computacional.

Uma ferramenta capaz de estimar os erros de discretização das soluções numéricas foi proposta por Roache [110]. Este forneceu uma metodologia para o estudo do refinamento da malha, chamado de Índice de Convergência da Malha (*Grid Convergence Index* - GCI). O GCI é baseado em um estimador de erro de refinamento de malha, derivado da teoria da extrapolação de Richardson generalizada. O objetivo é fornecer uma medida de incerteza da convergência da malha, fornecendo uma porcentagem do quanto o valor aproximado está longe do valor numérico assintótico.

A extrapolação de Richardson é feita a partir dos resultados de pelo menos duas soluções numéricas obtidas em malhas diferentes. Roache [109] generalizou a extrapolação de Richardson introduzindo os métodos de ordem p , como segue

$$f_{exact} \approx f_1 + \left[\frac{f_1 - f_2}{r^p - 1} \right] \quad (4.17)$$

sendo f_1, f_2 soluções numéricas obtidas com as malhas fina e grossa, cujos espaçamentos são h_1 e h_2 , respectivamente; p é a ordem assintótica do erro de discretização e r é a taxa de refinamento das malhas, dada por $r = \frac{h_2}{h_1}$.

A partir da Equação (4.17), o valor extrapolado varia dependendo da ordem p de precisão do método. A ordem de precisão pode ser estimada pela seguinte equação [35]

$$p = \frac{\ln(\varepsilon_{32}/\varepsilon_{21})}{\ln(r)}, \quad (4.18)$$

sendo $r = \frac{h_2}{h_1} = \frac{h_3}{h_2}$, ε_{21} o erro relativo da solução f_1 em relação à solução f_2 e ε_{32} o erro relativo da solução f_2 com a solução f_3 , dados por

$$\varepsilon_{21} = \left| \frac{f_2 - f_1}{f_1} \right| \text{ e } \varepsilon_{32} = \left| \frac{f_3 - f_2}{f_2} \right|. \quad (4.19)$$

O GCI é uma medida do erro relativo de discretização, dado por

$$\text{GCI} = \left| \frac{f_{exact} - f_{num}}{f_{num}} \right|, \quad (4.20)$$

sendo f_{num} a solução numérica. Então, o cálculo do GCI utilizado neste trabalho, para três malhas, é dado por

$$\text{GCI}_{21} = F_s \frac{\varepsilon_{21}}{r^p - 1} \text{ e } \text{GCI}_{32} = F_s \frac{\varepsilon_{32}}{r^p - 1}, \quad (4.21)$$

sendo $F_s = 3$ o fator de segurança, baseado na experiência da aplicação do GCI em muitas situações [109].

5 MÉTODO ANALÍTICO DE RESOLUÇÃO

O modelo que descreve o processo de digestão anaeróbia é complexo, pois envolve equações fortemente acopladas entre si. Por este motivo, a obtenção de uma solução analítica para o sistema de equações deste problema torna-se atrativa, uma vez que o modelo analítico aproximado pode capturar a essência do processo, pelo menos para determinados intervalos de parâmetros. Além disso, soluções analíticas de modelos simplificados podem ser usadas para os cálculos numéricos e vice-versa.

Neste capítulo, apresentam-se duas maneiras de obter as soluções analíticas (aproximadas) simplificadas do sistema de equações diferenciais ordinárias do processo de digestão anaeróbia:

- 1) via simplificações das equações do sistema;
- 2) pelo método da decomposição de Adomian.

5.1 Solução analítica via simplificações

A fim de obter a solução analítica dos sistemas de EDO's obtidos para o processo de digestão anaeróbia, apresentados no Capítulo 3, faz-se uma linearização dos sistemas, considerando valores constantes para as concentrações de algumas espécies químicas presentes no modelo. A escolha dos valores das concentrações se baseia no fato que algumas quantidades decaem muito rapidamente e após são conservadas (conforme resultados apresentados na literatura), ou seja, permanecem invariantes com o decorrer do tempo, permitindo-nos fazer as simplificações necessárias [116].

Mostra-se a seguir o procedimento utilizado para os Modelos 1 e 2.

Considere

$$Y_3 = d, Y_4 = a, Y_7 = b, Y_8 = c,$$

sendo a, b, c e d dados por:

Modelo 1: $a = 0,01, b = 0,1$ e $c = 0,1$.

Modelo 2: $a = 0,01, b = 0,1, c = 0,1$ e $d = 0,01$.

São obtidos os seguintes sistemas simplificados:

Modelo 1

$$Y_1' = -k_0cY_1$$

$$Y_2' = k_0cY_1 - k_1Y_2$$

$$Y_3' = k_1Y_2 - k_2c^2Y_3$$

$$Y_4' = 0$$

$$Y_5' = k_3Y_6b^4 + 2k_4a^2$$

$$Y_6' = 2k_1Y_2 - k_3b^4Y_6 + 2k_4a^2$$

$$Y_7' = 0$$

$$Y_8' = 0$$

Modelo 2

$$Y_1'(t) = -k_0cY_1$$

$$Y_2'(t) = k_0cY_1 - k_1Y_2$$

$$Y_3' = 0$$

$$Y_4' = 0$$

$$Y_5'(t) = \frac{1}{2}k_2cdY_6 + \frac{1}{2}k_3b^2Y_6$$

$$Y_6'(t) = 2k_1Y_2 - \frac{1}{2}k_2cdY_6 - \frac{1}{2}k_3b^2Y_6 + 2k_4a^2$$

$$Y_7' = 0$$

$$Y_8' = 0$$

Observação 5.1. a) *As espécies escolhidas para terem concentrações constantes tornam o sistema não acoplado o que facilita os cálculos necessários.*

b) *O substrato Y_1 e o produto Y_2 obtido a partir da hidrólise devem ser consumidos durante o processo o que torna não coerente considerá-los constantes.*

c) *A concentração das espécies Y_5 e Y_6 não pode assumir valores constantes, pois são as que formam o biogás e, conseqüentemente, as que devem ser obtidas.*

d) *Os valores escolhidos para as concentrações das espécies Y_3, Y_4, Y_7 e Y_8 são baseados em dados observados na literatura.*

A partir da teoria de equações diferenciais [111, 124], a solução para um sistema de equações diferenciais ordinárias lineares de primeira ordem com coeficientes constantes de dimensão m é dada em função dos autovalores $\lambda_i \in \mathbb{C}$, $i = 1, \dots, m$ associados à matriz dos coeficientes $A_{m \times m}$ e seus respectivos autovetores $\mathbf{v}_i \in \mathbb{C}^m$, $i = 1, \dots, m$. Ou seja, a solução para cada sistema de EDO's apresentado anteriormente é dada por

$$Y(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} \mathbf{v}_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} \mathbf{v}_2 + c_3 e^{\lambda_3 t} \mathbf{v}_3 + c_5 e^{\lambda_5 t} \mathbf{v}_5 + c_6 e^{\lambda_6 t} \mathbf{v}_6, \quad (5.1)$$

sendo c_i constantes obtidas a partir das condições iniciais, λ_i e \mathbf{v}_i são respectivamente os autovalores e autovetores reais das matrizes dos sistemas. No Modelo 2, o terceiro termo da soma na Equação (5.1) não aparece.

Os valores para as constantes k_0 , k_1 , k_2 , k_3 e k_4 foram obtidos pela Equação (3.9) e são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores das constantes utilizadas para obtenção da solução analítica.

Constantes	Modelo 1	Modelo 2
k_0	1,0000	1,0000
k_1	1,1125	1,1125
k_2	0,9808	1,0142
k_3	1,0542	1,1460
k_4	1,0146	1,0146

São obtidos os seguintes valores para os autovalores e autovetores dos modelos.

Modelo 1: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -0,00011$, $\lambda_3 = -0,0098$, $\lambda_5 = -1,1$ e $\lambda_6 = -0,1$.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_1}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -0,70711 \\ 0,70711 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_2}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_3}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0,40454 \\ -0,41189 \\ 0,00008 \\ -0,81651 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_5}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0,36605 \\ 0,0366 \\ -0,45046 \\ 0,00086 \\ -0,81348 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_6}.$$

Modelo 2: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -0,00578$, $\lambda_5 = -1,11$ e $\lambda_6 = -0,1$.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_1}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -0,70711 \\ 0,70711 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_2}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0,44534 \\ 0,00466 \\ -0,89535 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_5}, \underbrace{\begin{bmatrix} 0,39315 \\ 0,03893 \\ 0,05298 \\ -0,91712 \end{bmatrix}}_{\mathbf{v}_6}.$$

Assume-se as seguintes condições iniciais para ambos os casos:

$$Y_1(0) = 1, Y_2(0) = 0, Y_3(0) = 0, Y_5(0) = 0, Y_6(0) = 0.$$

Após algumas manipulações algébricas e simplificações (números da ordem de 10^{-4} ou menores são considerados zero), as seguintes soluções analíticas $Y_1(t)$ (substrato inicial - Equação (5.2)) e $Y_B(t) = 3[Y_5(t) + Y_6(t)]$ (biogás - Equação (5.3) e Equação (5.4)) são obtidas para os dois modelos:

Modelo 1 e Modelo 2:

$$Y_1(t) = e^{-0,1t}. \quad (5.2)$$

Modelo 1:

$$Y_B(t) = 6,000 + 0,5941e^{-1,11t} - 6.594e^{-0,1t}. \quad (5.3)$$

Modelo 2:

$$Y_B(t) = 5,997 + 0,5941e^{-1,11t} - 6,594e^{-0,1t}. \quad (5.4)$$

5.2 Solução analítica via método da decomposição de Adomian (ADM)

O método de decomposição de Adomian (*Adomian Decomposition Method* - ADM) foi introduzido na década de 1980 pelo americano George Adomian. Este método decompõe cada equação em uma parte linear, uma parte não linear e mais o termo não homogêneo. A partir desta decomposição, a solução é obtida com base em um somatório de termos, os chamados termos de Adomian. Além disso, um ponto fundamental da técnica é a representação da parte não linear da equação por um somatório de polinômios conhecidos como polinômios de Adomian.

Adomian [6] demonstra que através do ADM é possível resolver problemas de equações diferenciais lineares e não lineares, obtendo soluções contínuas. O fato do método resolver problemas de equações diferenciais lineares e não lineares sem a necessidade de qualquer linearização, torna sua solução mais realista quando comparada à solução de métodos que simplificam o problema. A dificuldade do método da decomposição de Adomian consiste no cálculo dos polinômios que constituem a aproximação da solução e na prova da sua convergência.

Atualmente, o ADM vem sendo utilizado por muitos autores, em diversas áreas, para resolver problemas de equações diferenciais lineares e não-lineares envolvendo problemas de valor inicial ou de condições de contorno [7, 18, 70, 73, 102]. Por exemplo, Wazwaz [134] usa o ADM para resolver a equação de Laplace com condições de fronteira especificadas. Além disso, o ADM pode ser usado para resolver sistemas de equações diferenciais não lineares e também para encontrar a solução de equações diferenciais de ordem superior [17, 60]. Alguns pesquisadores introdu-

ziram modificações no ADM [2, 36]. Por exemplo, Younker [139] utiliza o ADM com o tempo discretizado para a resolução de um sistema de equações diferenciais acopladas que descrevem taxas de reação química. A técnica é comparada com o método clássico de Runge-Kutta, apresentando desempenho superior.

A seguir, é apresentado o método de decomposição de Adomian clássico, bem como a modificação proposta por Younker [139].

5.2.1 Método da decomposição de Adomian Clássico

Um problema de valor inicial formado por m equações diferenciais ordinárias de primeira ordem pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dY_1(t)}{dt} = f_1(t, Y_1, \dots, Y_m), \quad Y_1(0) = Y_{1,0} \\ \frac{dY_2(t)}{dt} = f_2(t, Y_1, \dots, Y_m), \quad Y_2(0) = Y_{2,0} \\ \vdots \\ \frac{dY_m(t)}{dt} = f_m(t, Y_1, \dots, Y_m), \quad Y_m(0) = Y_{m,0} \end{array} \right., \quad (5.5)$$

sendo $f_k(t, Y_1, \dots, Y_m)$, $k = 1, 2, \dots, m$ funções lineares e/ou não-lineares e $Y_k(0) = Y_{k,0}$, $k = 1, \dots, m$ condições iniciais.

Pode-se representar o sistema (5.5) pela k -ésima equação como

$$LY_k = f_k(t, Y_1, \dots, Y_m), \quad k = 1, \dots, m, \quad (5.6)$$

em que L é um operador linear, neste caso, a derivada temporal $\frac{d}{dt}$, cujo operador inverso é dado por $L^{-1} = \int_0^t [] dt$.

O método da decomposição de Adomian consiste em separar cada função f_k em uma parte linear e uma parte não linear, podendo a Equação (5.6) ser escrita da seguinte forma:

$$LY_k = R_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m) + N_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m), \quad (5.7)$$

sendo $R_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m)$ a parte linear da equação e $N_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m)$ a parte não linear.

Aplicando o operador inverso L^{-1} em ambos os lados da equação (5.7), chega-se à seguinte equação:

$$Y_k = Y_k(0) + L^{-1} [R_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m) + N_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m)], \quad (5.8)$$

sendo $Y_k(0)$ o valor de Y_k em $t = 0$.

Com base no ADM [1, 4, 5, 106], busca-se a solução $\{Y_1, \dots, Y_m\}$ conforme o somatório infinito de termos:

$$Y_k = \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{Y}_{k,N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N Y_{k,n}, \quad (5.9)$$

em que os componentes da solução são calculados a partir do seguinte esquema de recursão

$$\begin{aligned} Y_{k,0} &= Y_k(0) \\ Y_{k,n+1} &= L^{-1} (R_k + A_{k,n}), \quad n \geq 0. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Assume-se que os termos não lineares $N_k(t, Y_{1,n}, Y_{2,n}, \dots, Y_{m,n}), k = 1, \dots, m$ são funções analíticas que podem ser expressas pela série infinita, dada por

$$N_k(t, Y_{1,n}, Y_{2,n}, \dots, Y_{m,n}) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{k,n}, \quad k = 1, \dots, m, \quad (5.11)$$

em que $A_{k,n}$ são os chamados *Polinômios de Adomian* calculados pela fórmula:

$$A_{k,n} = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} N_k \left(t, \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{1,i}, \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{2,i}, \dots, \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{m,i} \right) \right]_{\lambda=0}, \quad n = 0, 1, \dots,$$

sendo λ um parâmetro introduzido por conveniência.

Na prática, não há como calcular todos os termos da Equação (5.9), por isso utiliza-se uma aproximação da solução por uma série truncada. Então, calcula-se os $n + 1$ primeiros termos da n -ésima aproximação de $Y_k, k = 1, \dots, m$ por

$$\tilde{Y}_{k,n} = \sum_{i=0}^n Y_{k,i}, \quad n \geq 0 \quad (5.12)$$

ou

$$\tilde{Y}_{k,n} = Y_{k,0} + \sum_{i=1}^n Y_{k,i}, \quad n \geq 0. \quad (5.13)$$

Substituindo o esquema de recursão (Equação (5.10)) na Equação (5.13) obtém-se

$$\tilde{Y}_{k,n} = Y_{k,0} + L^{-1} \left[R_k(t, Y_1, Y_2, \dots, Y_m) + \sum_{i=1}^n A_{k,i-1} \right], \quad k = 1, \dots, m.$$

Então,

$$\tilde{Y}_{k,n} = Y_{k,0} + L^{-1} f_k(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \tilde{Y}_{2,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}), \quad k = 1, \dots, m.$$

Assim, a solução do sistema (5.5) pelo ADM é dado por

$$\tilde{Y}_{k,n} = Y_{k,0} + Y_{k,1} + \dots + Y_{k,n}, \quad k = 1, \dots, m$$

tal que

$$\begin{aligned} Y_{k,0} &= Y_k(0), \quad k = 1, 2, \dots, m \\ \tilde{Y}_{k,n} &= Y_{k,0} + L^{-1} f_k(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \tilde{Y}_{2,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}), \quad k = 1, 2, \dots, m \text{ and } n \geq 1. \end{aligned} \quad (5.14)$$

5.2.2 Método da decomposição de Adomian modificado

Funções polinomiais possuem o problema de divergir rapidamente à medida que a variável independente (no caso, o tempo t) cresce. Para resolver este problema, é utilizada uma modificação da decomposição de Adomian, proposta por Younker [139], em que o eixo do tempo é discretizado, de maneira que o valor inicial de cada intervalo é dado pela solução final do intervalo anterior. Para isso, define-se a malha

$$t_j = t_0 + jh, \quad j = 0, \dots, n_f,$$

sendo h o tamanho de cada intervalo, dado por $h = \frac{t_{n_f} - t_0}{n_f}$.

Assim, a solução dada pela equação (5.14) é válida dentro de um intervalo de tempo, conforme:

$$\tilde{Y}_{k,n}^{j+1} = Y_k(t_j) + L^{-1} f_k(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \tilde{Y}_{2,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}), \quad k = 1, \dots, m. \quad (5.15)$$

Exemplo: Considere o seguinte problema de valor inicial

$$\begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} = -Y(t)^2 \\ Y(0) = 1 \end{cases}. \quad (5.16)$$

Observe que esta equação é formada apenas por um termo não linear $N(Y) = -Y(t)^2$. Então, os polinômios de Adomian que compõem esta parte são dados pela seguinte equação

$$A_n = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(- \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i Y_i \right)^2 \right) \right]_{\lambda=0}. \quad (5.17)$$

O primeiro termo para a aproximação da solução do problema é dado pela condição inicial $Y_0 = Y(0)$. Em seguida, o segundo termo da aproximação (Y_1) é calculado por:

$$Y_1 = L^{-1}(A_0) = \int_0^t A_0 dt, \quad (5.18)$$

sendo o polinômio de Adomian A_0 calculado utilizando a equação (5.17), o que resulta em

$$A_0 = \frac{1}{0!} \left[\frac{d^0}{d\lambda^0} \left(- \left(\sum_{i=0}^0 \lambda^i Y_i \right)^2 \right) \right]_{\lambda=0} = -Y_0^2, \quad (5.19)$$

então

$$Y_1 = \int_0^t A_0 dt = -Y_0^2 t, \quad (5.20)$$

e com esta nova aproximação, o próximo polinômio de Adomian é calculado

$$A_1 = \frac{1}{1!} \left[\frac{d^1}{d\lambda^1} \left(- \left(\sum_{i=0}^1 \lambda^i Y_i \right)^2 \right) \right]_{\lambda=0} = \frac{d^1}{d\lambda^1} (-(\lambda^0 Y_0 + \lambda^1 Y_1)^2) = 2Y_0^3 t. \quad (5.21)$$

Assim, a aproximação Y_2 é dada por

$$Y_2 = L^{-1}(A_1) = \int_0^t A_1 dt = \int_0^t 2Y_0^3 t dt = Y_0^3 t^2. \quad (5.22)$$

Este procedimento é feito até que seja calculado o número de termos de Adomian desejado para aproximar a solução. Por exemplo, utilizando 5 termos, obtém-se a

seguinte solução:

$$\tilde{Y} = Y_0 + Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 = Y(0) - Y(0)^2 t + Y(0)^3 t^2 - Y(0)^4 t^3 + Y(0)^5 t^4. \quad (5.23)$$

Substituindo o valor de $Y(0)$ na Equação (5.23), tem-se

$$\tilde{Y} = 1 - t + t^2 - t^3 + t^4. \quad (5.24)$$

A Equação (5.24) foi obtida pelo método clássico da decomposição de Adomian. Esta equação é uma aproximação para a solução do PVI dado em (5.16), cuja solução analítica é dada por

$$Y(t) = \frac{1}{t+1}. \quad (5.25)$$

A Figura 5.1 mostra a solução analítica do PVI (5.16), as aproximações obtidas através do ADM clássico com 5 termos, com 6 termos e a aproximação utilizando o ADM modificado com 3 termos. O intervalo de integração foi dividido em 20 subintervalos de espaçamento $h = 0,1$.

Observa-se, na Figura 5.1, que o método clássico de Adomian apresenta inconvenientes, pois ao aumentar o número de termos de Adomian ocorre apenas um retardo da divergência da solução. Dessa maneira, é necessário um número muito elevado de termos para obter uma solução aceitável. Já a técnica modificada, proposta por Younker [139], resolveu o problema com apenas 3 termos de Adomian e com intervalo de $h = 0,1$.

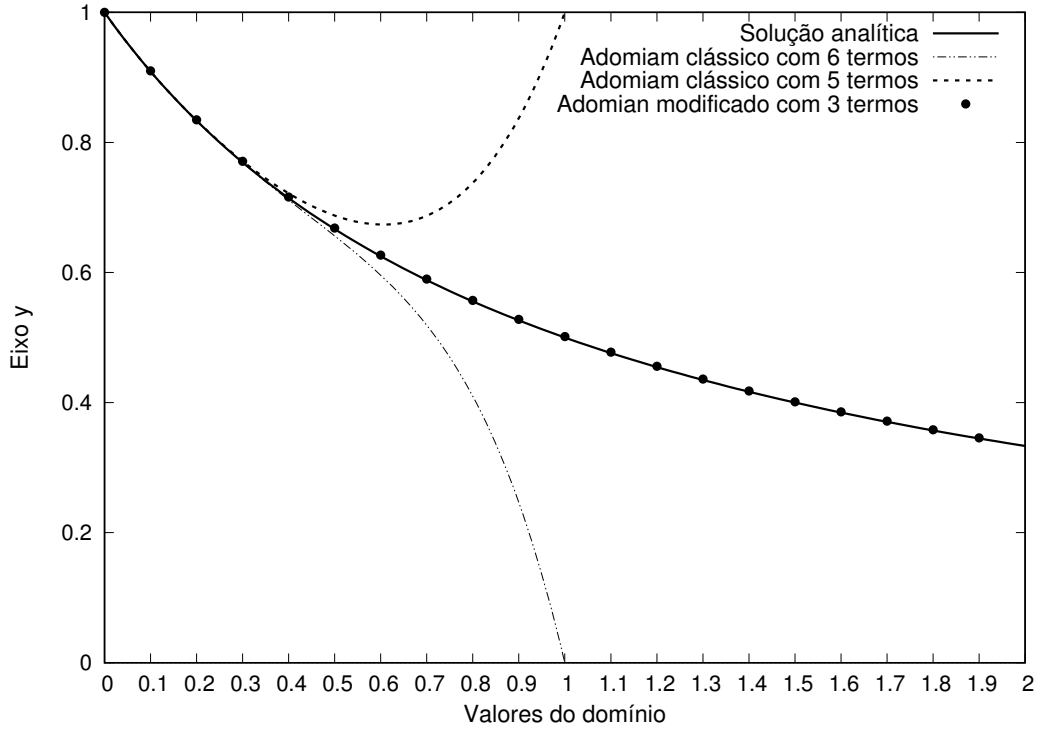


Figura 5.1: Solução analítica do problema de valor inicial dado em (5.16) e aproximações obtidas pelos métodos de Adomian clássico e modificado.

5.2.3 Solução do problema de AD pelo método de Adomian modificado

Deseja-se resolver o seguinte problema de valor inicial, obtido a partir do Modelo 2, do processo de digestão anaeróbia.

$$\frac{dY_1}{dt} = -k_0 Y_1 Y_8, \quad Y_1(0) = Y_{1,0} = 1$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_0 Y_1 Y_8 - k_1 Y_2, \quad Y_2(0) = Y_{2,0} = 0$$

$$\frac{dY_3}{dt} = k_1 Y_2 - k_2 Y_3 Y_8 Y_6^{1/2}, \quad Y_3(0) = Y_{3,0} = 0$$

$$\frac{dY_4}{dt} = 2k_2 Y_3 Y_8 Y_6^{1/2} - 2k_4 Y_4^2, \quad Y_4(0) = Y_{4,0} = 0$$

$$\frac{dY_5}{dt} = \frac{1}{2} k_2 Y_3 Y_8 Y_6^{1/2} + \frac{1}{2} k_3 Y_6^{1/2} Y_7^2 + 2k_4 Y_4^2, \quad Y_5(0) = Y_{5,0} = 0$$

$$\begin{aligned}
\frac{dY_6}{dt} &= 2k_1Y_2 - \frac{1}{2}k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} - \frac{1}{2}k_3Y_6^{1/2}Y_7^2 + 2k_4Y_4^2, & Y_6(0) &= Y_{6,0} = 0 \\
\frac{dY_7}{dt} &= 2k_1Y_2 - 2k_3Y_6^{1/2}Y_7^2, & Y_7(0) &= Y_{7,0} = 0 \\
\frac{dY_8}{dt} &= -k_0Y_1Y_8 - k_2Y_3Y_8Y_6^{1/2} + k_3Y_6^{1/2}Y_7^2, & Y_8(0) &= Y_{8,0} = 1
\end{aligned} \quad (5.26)$$

Os polinômios de Adomian são calculados como segue:

$$\begin{aligned}
(1) \quad A_{1,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(-k_0 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{1,i} Y_{8,i} \right) \right]_{\lambda=0} \\
(2) \quad A_{2,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(k_0 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{1,i} Y_{8,i} \right) \right]_{\lambda=0} \\
(3) \quad A_{3,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(-k_2 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{3,i} Y_{8,i} \sqrt{Y_{6,i}} \right) \right]_{\lambda=0} \\
(4) \quad A_{4,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(k_2 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{3,i} Y_{8,i} \sqrt{Y_{6,i}} - 2k_4 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{4,i}^2 \right) \right]_{\lambda=0} \\
(5) \quad A_{5,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(\frac{1}{2}k_2 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{3,i} Y_{8,i} \sqrt{Y_{6,i}} + \frac{1}{2}k_3 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{7,i}^2 \sqrt{Y_{6,i}} + 2k_4 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{4,i}^2 \right) \right]_{\lambda=0} \\
(6) \quad A_{6,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(-\frac{1}{2}k_2 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{3,i} Y_{8,i} \sqrt{Y_{6,i}} - \frac{1}{2}k_3 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{7,i}^2 \sqrt{Y_{6,i}} + 2k_4 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{4,i}^2 \right) \right]_{\lambda=0} \\
(7) \quad A_{7,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(-2k_3 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{7,i}^2 \sqrt{Y_{6,i}} \right) \right]_{\lambda=0} \\
(8) \quad A_{8,n} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{d\lambda^n} \left(-k_0 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{1,i} Y_{8,i} - k_2 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{3,i} Y_{8,i} \sqrt{Y_{6,i}} + k_3 \sum_{i=0}^n \lambda^i Y_{7,i}^2 \sqrt{Y_{6,i}} \right) \right]_{\lambda=0}
\end{aligned}$$

A seguir, calcula-se o segundo e o terceiro termo do processo da decomposição de Adomian para cada equação do sistema.

Segundo termo:

Equação 1.

$$\begin{aligned}A_{1,0} &= -k_0 Y_{1,0} Y_{8,0} \\ Y_{1,1} &= \int_0^t A_{1,0} dt = A_{1,0} t\end{aligned}$$

Equação 2.

$$\begin{aligned}A_{2,0} &= k_0 Y_{1,0} Y_{8,0} \\ Y_{2,1} &= \int_0^t A_{2,0} dt - \int_0^t k_1 Y_{2,0} dt = (A_{2,0} - k_1 Y_{2,0}) t\end{aligned}$$

Equação 3.

$$\begin{aligned}A_{3,0} &= -k_2 Y_{3,0} Y_{8,0} \sqrt{Y_{6,0}} \\ Y_{3,1} &= \int_0^t A_{3,0} dt + \int_0^t k_1 Y_{2,0} dt = (A_{3,0} + k_1 Y_{2,0}) t\end{aligned}$$

Equação 4.

$$\begin{aligned}A_{4,0} &= 2k_2 Y_{3,0} Y_{8,0} \sqrt{Y_{6,0}} - 2k_4 Y_{4,0}^2 \\ Y_{4,1} &= \int_0^t A_{4,0} dt = A_{4,0} t\end{aligned}$$

Equação 5.

$$\begin{aligned}A_{5,0} &= \frac{1}{2} k_2 Y_{3,0} Y_{8,0} \sqrt{Y_{6,0}} + \frac{1}{2} k_3 \sqrt{Y_{6,0}} Y_{7,0}^2 + 2k_4 Y_{4,0}^2 \\ Y_{5,1} &= \int_0^t A_{5,0} dt = A_{5,0} t\end{aligned}$$

Equação 6.

$$\begin{aligned}A_{6,0} &= -\frac{1}{2} k_2 Y_{3,0} Y_{8,0} \sqrt{Y_{6,0}} - \frac{1}{2} k_3 \sqrt{Y_{6,0}} Y_{7,0}^2 + 2k_4 Y_{4,0}^2 \\ Y_{6,1} &= \int_0^t A_{6,0} dt + \int_0^t 2k_1 Y_{2,0} dt = (A_{6,0} + 2k_1 Y_{2,0}) t\end{aligned}$$

Equação 7.

$$\begin{aligned} A_{7,0} &= -2k_3\sqrt{Y_{6,0}}Y_{7,0}^2 \\ Y_{7,1} &= \int_0^t A_{7,0}dt + \int_0^t 2k_1Y_{2,0}dt = (A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})t \end{aligned}$$

Equação 8.

$$\begin{aligned} A_{8,0} &= -k_0Y_{1,0}Y_{8,0} - k_2Y_{3,0}Y_{8,0}\sqrt{Y_{6,0}} + k_3\sqrt{Y_{6,0}}Y_{7,0}^2 \\ Y_{8,1} &= \int_0^t A_{8,0}dt = A_{8,0}t \end{aligned}$$

Terceiro termo:

Equação 1.

$$\begin{aligned} A_{1,1} &= -k_0Y_{1,1}Y_{8,1} = -k_0(A_{1,0}t)(A_{8,0}t) \\ Y_{1,2} &= \int_0^t -k_0A_{1,0}A_{8,0}t^2dt = -k_0A_{1,0}A_{8,0}\frac{t^3}{3} \end{aligned}$$

Equação 2.

$$\begin{aligned} A_{2,1} &= k_0Y_{1,1}Y_{8,1} = k_0(A_{1,0}t)(A_{8,0}t) \\ Y_{2,2} &= \int_0^t A_{2,1}dt - \int_0^t k_1Y_{2,1}dt \\ &= \int_0^t k_0A_{1,0}A_{8,0}t^2dt - \int_0^t k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})tdt \\ &= k_0A_{1,0}A_{8,0}\frac{t^3}{3} - k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})\frac{t^2}{2} \end{aligned}$$

Equação 3.

$$\begin{aligned} A_{3,1} &= -k_2Y_{3,1}Y_{8,1}\sqrt{Y_{6,1}} = -k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}t^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t} \\ Y_{3,2} &= \int_0^t A_{3,1}dt + \int_0^t k_1Y_{2,1}dt \\ Y_{3,2} &= \int_0^t \left[-k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}t^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t} \right] dt \\ &\quad + \int_0^t k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})tdt \\ Y_{3,2} &= k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})\frac{t^2}{2} - \frac{2}{7}k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}t^3 \end{aligned}$$

Equação 4.

$$\begin{aligned}A_{4,1} &= 2k_2Y_{3,1}Y_{8,1}\sqrt{Y_{6,1}} - 2k_4Y_{4,1}^2 \\A_{4,1} &= 2k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}t^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t} - 2k_4A_{4,0}^2t^2 \\Y_{4,2} &= \int_0^t A_{4,1}dt \\Y_{4,2} &= \int_0^t \left[2k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}t^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t} - 2k_4A_{4,0}^2t^2 \right] dt \\Y_{4,2} &= \left[\frac{4}{7}k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t} - \frac{2}{3}k_4A_{4,0}^2 \right] t^3\end{aligned}$$

Equação 5.

$$\begin{aligned}A_{5,1} &= \frac{1}{2}k_2Y_{3,1}Y_{8,1}\sqrt{Y_{6,1}} + \frac{1}{2}k_3\sqrt{Y_{6,1}}Y_{7,1}^2 + 2k_4Y_{4,1}^2 \\A_{5,1} &= \frac{1}{2}k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}tt^2 \\&\quad + \frac{1}{2}k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}tt^2 + 2k_4A_{4,0}^2t^2 \\Y_{5,2} &= \int_0^t A_{5,1}dt \\Y_{5,2} &= \left[\frac{1}{7}k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}t \right. \\&\quad \left. + \frac{1}{7}k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}t + \frac{2}{3}k_4A_{4,0}^2 \right] t^3\end{aligned}$$

Equação 6.

$$\begin{aligned}A_{6,1} &= -\frac{1}{2}k_2Y_{3,1}Y_{8,1}\sqrt{Y_{6,1}} - \frac{1}{2}k_3\sqrt{Y_{6,1}}Y_{7,1}^2 + 2k_4Y_{4,1}^2 \\A_{6,1} &= -\frac{1}{2}k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}tt^2 \\&\quad - \frac{1}{2}k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}tt^2 + 2k_4A_{4,0}^2t^2 \\Y_{6,2} &= \int_0^t A_{6,1}dt + \int_0^t 2k_1Y_{2,1}dt \\Y_{6,2} &= \int_0^t A_{6,1}dt + \int_0^t 2k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})tdt \\Y_{6,2} &= k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})t^2 - \frac{1}{7}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})}t[k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}] \\&\quad + k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2] t^3 + \frac{2}{3}k_4A_{4,0}^2t^3\end{aligned}$$

Equação 7.

$$\begin{aligned}
 A_{7,1} &= -2k_3\sqrt{Y_{6,1}}Y_{7,1}^2 = -2k_3\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2t^2 \\
 Y_{7,2} &= \int_0^t A_{7,1}dt + \int_0^t 2k_1Y_{2,1}dt \\
 Y_{7,2} &= \int_0^t -2k_3\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2t^2dt \\
 &\quad + \int_0^t 2k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})tdt \\
 Y_{7,2} &= k_1(A_{2,0} - k_1Y_{2,0})t^2 - \frac{4}{7}k_3\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2t^3
 \end{aligned}$$

Equação 8.

$$\begin{aligned}
 A_{8,1} &= -k_0Y_{1,1}Y_{8,1} - k_2Y_{3,1}Y_{8,1}\sqrt{Y_{6,1}} + k_3\sqrt{Y_{6,1}}Y_{7,1}^2 \\
 A_{8,1} &= -k_0(A_{1,0}t)(A_{8,0}t) - k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0})A_{8,0}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}t^2 \\
 &\quad + k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}t^2 \\
 Y_{8,2} &= \int_0^t A_{8,1}dt \\
 Y_{8,2} &= -\frac{1}{3}k_0A_{1,0}A_{8,0}t^3 - \frac{2}{7}\sqrt{(A_{6,0} + 2k_1Y_{2,0})t}[k_2(A_{3,0} + k_1Y_{2,0}) \\
 &\quad - k_3(A_{7,0} + 2k_1Y_{2,0})^2]t^3
 \end{aligned}$$

Então, a solução do sistema (5.26) pela decomposição de Adomian usando dois e três termos, respectivamente, é dada por

Dois termos	Três termos
$\tilde{Y}_{1,1} = Y_{1,0} + Y_{1,1}$	$\tilde{Y}_{1,2} = Y_{1,0} + Y_{1,1} + Y_{1,2}$
$\tilde{Y}_{2,1} = Y_{2,0} + Y_{2,1}$	$\tilde{Y}_{2,2} = Y_{2,0} + Y_{2,1} + Y_{2,2}$
$\tilde{Y}_{3,1} = Y_{3,0} + Y_{3,1}$	$\tilde{Y}_{3,2} = Y_{3,0} + Y_{3,1} + Y_{3,2}$
$\tilde{Y}_{4,1} = Y_{4,0} + Y_{4,1}$	$\tilde{Y}_{4,2} = Y_{4,0} + Y_{4,1} + Y_{4,2}$
$\tilde{Y}_{5,1} = Y_{5,0} + Y_{5,1}$	$\tilde{Y}_{5,2} = Y_{5,0} + Y_{5,1} + Y_{5,2}$
$\tilde{Y}_{6,1} = Y_{6,0} + Y_{6,1}$	$\tilde{Y}_{6,2} = Y_{6,0} + Y_{6,1} + Y_{6,2}$
$\tilde{Y}_{7,1} = Y_{7,0} + Y_{7,1}$	$\tilde{Y}_{7,2} = Y_{7,0} + Y_{7,1} + Y_{7,2}$
$\tilde{Y}_{8,1} = Y_{8,0} + Y_{8,1}$	$\tilde{Y}_{8,2} = Y_{8,0} + Y_{8,1} + Y_{8,2}$

A fim de fazer a escolha adequada para o cálculo da solução, compara-se as aproximações obtidas com dois e três termos da decomposição de Adomian. Para isso, utilizam-se diferentes valores de h e calcula-se a diferença entre as aproximações obtidas, através dos erros:

$$E_{\infty}^1 = \max |\tilde{Y}_{1,1} - \tilde{Y}_{1,2}| \text{ e } E_{\infty}^B = \max |\tilde{Y}_{B,1} - \tilde{Y}_{B,2}|,$$

em que $\tilde{Y}_{B,1} = \tilde{Y}_{5,1} + \tilde{Y}_{6,1}$ e $\tilde{Y}_{B,2} = \tilde{Y}_{5,2} + \tilde{Y}_{6,2}$, sendo

$\tilde{Y}_{1,1}$ o vetor da concentração de celulose obtida ao utilizar dois termos do ADM;

$\tilde{Y}_{1,2}$ o vetor da concentração de celulose obtida ao utilizar três termos do ADM;

$\tilde{Y}_{B,1}$ o vetor da concentração de biogás obtida ao utilizar dois termos do ADM;

$\tilde{Y}_{B,2}$ o vetor da concentração de biogás obtida ao utilizar três termos do ADM.

A Tabela 5.2 mostra os erros E_{∞}^B e E_{∞}^1 para diferentes valores de h . Na primeira coluna tem-se o número de pontos da malha, na segunda e terceira os erros. Além disso, a Figura 5.2 mostra graficamente os erros da Tabela 5.2 para o biogás (representado pelos círculos) e para a celulose (representada pelos quadrados). No eixo das ordenadas encontra-se o número de pontos da malha e no eixo das abscissas os erros E_{∞}^B e E_{∞}^1 .

Tabela 5.2: Erros E_{∞}^B e E_{∞}^1 .

Nº. pontos da malha	E_{∞}^B	E_{∞}^1 .
500	0,028281399	0,00056389
1000	0,010565079	0,00023325
1500	0,006847000	0,00013702
2000	0,004665100	0,00010311
2500	0,004020610	0,00008271
3000	0,003331400	0,00006904
3500	0,002845559	0,00005930
4000	0,002482879	0,00005195
4500	0,002202160	0,00004624
5000	0,001978389	0,00004165

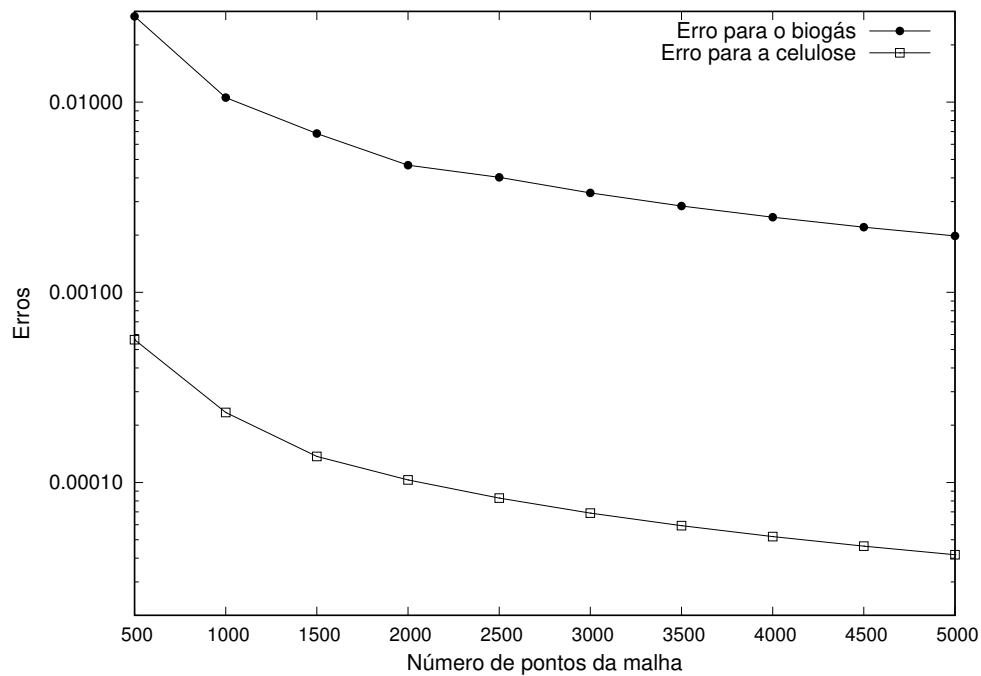


Figura 5.2: Erros obtidos pela diferença entre as soluções com dois e três termos de Adomian para as concentrações de biogás e celulose.

Inicialmente, observa-se um grande erro entre as duas soluções, porém, este erro torna-se constante à medida que se diminui o espaçamento entre os pontos da malha, mantendo-se em uma faixa de 10^{-3} para o biogás e 4×10^{-5} para a celulose.

Pela teoria sobre a convergência da decomposição de Adomian é sugerido o uso de mais que dois termos na série para obter a solução do problema. Pelos resultados numéricos anteriores, confirma-se a diferença em usar dois e três termos de Adomian.

A Figura 5.3 mostra a comparação entre as soluções analíticas aproximadas (Modelo 2 - Equação (5.4) e Modelo 2 - Equação (5.2)) obtidas via simplificações e a solução do PVI dado em (5.26) obtida pelo método de Adomian modificado com três termos e $h = 0.1$, para a produção de biogás e para o consumo de celulose (substrato), respectivamente.

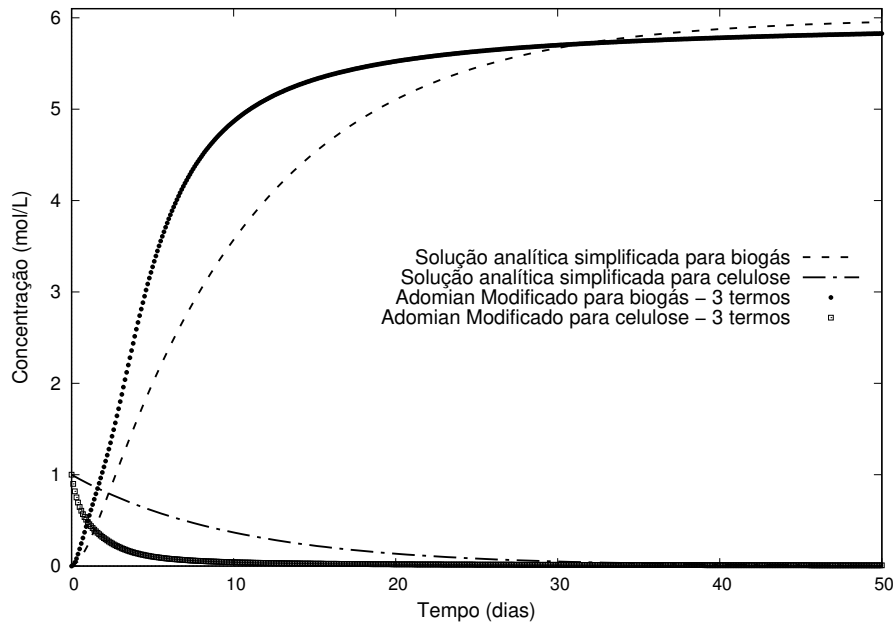


Figura 5.3: Solução analítica simplificada e solução via decomposição de Adomian para as concentrações de biogás e celulose.

Observa-se que a produção de biogás aumenta rapidamente nos primeiros dias do processo. Depois, a solução tende suavemente ao valor seis, indicando que a fase de metanogênese continua por cerca de 50 dias. A solução analítica via simplificações dada pela Equação (5.4) também mostra que isso ocorre. Além disso, observa-se que a concentração de celulose decai ao longo do tempo, tendendo a zero, o que mostra o consumo de todo o substrato. A fase de hidrólise é praticamente completada em menos de 20 dias. Na solução analítica via simplificações, dada na Equação (5.2), o decaimento ocorre devido à exponencial negativa.

Em geral, as duas soluções estão de acordo. Porém, tanto para o biogás quanto para a celulose a discrepância entre os resultados, no início do processo, ocorre devido as simplificações adotadas para obter esta solução.

5.3 Análise de convergência para o método de Adomian

O sistema de equações formado pela modelagem do processo de digestão anaeróbia é complexo, pois envolve um conjunto de equações acopladas. Foi visto anteriormente que este sistema pode ser resolvido pelo ADM. Dessa maneira, torna-se atraente fazer uma análise de convergência do método e assim garantir a convergência para a solução.

Nesta seção, sob certas condições (baseado em [22]), obtém-se resultados sobre estimativas de erros para soluções aproximadas pelo ADM para um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem acoplado e não linear.

O objetivo é desenvolver um teorema que mostra a estimativa de erro para a n -ésima aproximação obtida pelo ADM para a solução do sistema de EDO's, que será representado pela k -ésima equação como segue:

$$\frac{dY_k}{dt} = f_k(t, Y_1, \dots, Y_m), \quad Y_k(0) = Y_{k,0}, \quad k = 1, \dots, m, \quad (5.27)$$

sendo $f_k : [0, T] \times \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ operadores não lineares que satisfazem a condição de Lipschitz's:

$$\|f_k(t, Y_1^1, Y_2^1, \dots, Y_m^1) - f_k(t, Y_1^2, Y_2^2, \dots, Y_m^2)\| \leq L_{k,1}\|Y_1^1 - Y_1^2\| + \dots + L_{k,m}\|Y_m^1 - Y_m^2\|,$$

para todo $Y_k^1, Y_k^2 \in \mathcal{H}$, em que $L_{k,i} > 0$, $k, i = 1, \dots, m$ e $\|\cdot\|$ denota a norma no espaço de Hilbert \mathcal{H} .

Sejam $\{Y_1, \dots, Y_m\}$ as soluções analíticas para o sistema (5.27) e $\{\tilde{Y}_{1,n}, \dots, \tilde{Y}_{m,n}\}$ as aproximações obtidas a partir do ADM definido pelo esquema de recursão:

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_{i,0} &= Y_i(0) \\ \tilde{Y}_{i,n} &= \tilde{Y}_{i,0} + L_t^{-1} f_i(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}), \quad n \geq 1. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Assume-se que

$$\varepsilon_{i,n} = \tilde{Y}_{i,n} - Y_i, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.29)$$

Derivando a Equação (5.29) tem-se

$$\frac{d\varepsilon_{i,n}}{dt} = \frac{d(\tilde{Y}_{i,n} - Y_i)}{dt} = f_i(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}) - f_i(Y_1, \dots, Y_m), \quad i = 1, \dots, m, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.30)$$

Agora, considere o produto interno

$$\left\langle \frac{d\varepsilon_{i,n}}{dt}, \varepsilon_{i,n} \right\rangle_H = \left\langle f_i(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}) - f_i(Y_1, \dots, Y_m), \varepsilon_{i,n} \right\rangle_H \quad (5.31)$$

Aplicando a desigualdade de Young's: $2 | \langle a, b \rangle_H | \leq \frac{1}{\gamma} \|a\|^2 + \gamma \|b\|^2$, para todo $a, b \in H$ e $\gamma > 0$ tem-se:

$$\frac{d}{dt} \|\varepsilon_{i,n}\|^2 \leq \frac{1}{\gamma_i} \|f_i(t, \tilde{Y}_{1,n-1}, \dots, \tilde{Y}_{m,n-1}) - f_i(Y_1, \dots, Y_m)\|^2 + \gamma_i \|\varepsilon_{i,n}\|^2, \quad \gamma_i > 0. \quad (5.32)$$

Usando a condição de Lipschitz, obtém-se

$$\frac{d}{dt} \|\varepsilon_{i,n}\|^2 \leq \frac{L_{i,1}}{\gamma_i} \|\varepsilon_{1,n-1}\|^2 + \frac{L_{i,2}}{\gamma_i} \|\varepsilon_{2,n-1}\|^2 + \dots + \frac{L_{i,m}}{\gamma_i} \|\varepsilon_{m,n-1}\|^2 + \gamma_i \|\varepsilon_{i,n}\|^2 \quad (5.33)$$

Integrando em ambos os lados da desigualdade (5.33) de 0 a t , tem-se:

$$\|\varepsilon_{i,n}\|^2 \leq \frac{L_{i,1}}{\gamma_i} \int_0^t \|\varepsilon_{1,n-1}\|^2 dt + \frac{L_{i,2}}{\gamma_i} \int_0^t \|\varepsilon_{2,n-1}\|^2 dt + \dots + \frac{L_{i,m}}{\gamma_i} \int_0^t \|\varepsilon_{m,n-1}\|^2 dt + \gamma_i \int_0^t \|\varepsilon_{i,n}\|^2 dt. \quad (5.34)$$

Aplicando a desigualdade usual de Gronwall's [63], obtém-se:

$$\|\varepsilon_{i,n}\|^2 \leq \frac{e^{\gamma_i T} L_{i,1}}{\gamma_i} \int_0^T \|\varepsilon_{1,n-1}\|^2 dt + \frac{e^{\gamma_i T} L_{i,2}}{\gamma_i} \int_0^T \|\varepsilon_{2,n-1}\|^2 dt + \dots + \frac{e^{\gamma_i T} L_{i,m}}{\gamma_i} \int_0^T \|\varepsilon_{m,n-1}\|^2 dt. \quad (5.35)$$

Assim

$$W_n \leq K \int_0^T W_{n-1} dt, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (5.36)$$

sendo

$$W_n = \begin{bmatrix} \|\varepsilon_{1,n}\|^2 \\ \|\varepsilon_{2,n}\|^2 \\ \vdots \\ \|\varepsilon_{m,n}\|^2 \end{bmatrix} \quad (5.37)$$

e

$$K = \begin{bmatrix} \frac{e^{\gamma_1 T} L_{1,1}}{\gamma_1} & \frac{e^{\gamma_1 T} L_{1,2}}{\gamma_1} & \dots & \frac{e^{\gamma_1 T} L_{1,m}}{\gamma_1} \\ \frac{e^{\gamma_2 T} L_{2,1}}{\gamma_2} & \frac{e^{\gamma_2 T} L_{2,2}}{\gamma_2} & \dots & \frac{e^{\gamma_2 T} L_{2,m}}{\gamma_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{e^{\gamma_m T} L_{m,1}}{\gamma_m} & \frac{e^{\gamma_m T} L_{m,2}}{\gamma_m} & \dots & \frac{e^{\gamma_m T} L_{m,m}}{\gamma_m} \end{bmatrix}. \quad (5.38)$$

Dessa forma,

$$W_n \leq (TK)^n W_0, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (5.39)$$

sendo

$$W_0 = \max_{0 \leq t \leq T} \|W_0(t)\|. \quad (5.40)$$

Portanto, fica provado o seguinte teorema.

Teorema 5.1. *Assumindo que os operadores f_i , $i = 1, \dots, m$, satisfazem as condições de Lipschitz e*

$$\varepsilon_{i,n} = \tilde{Y}_{i,n} - Y_i, \quad i = 1, \dots, m, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.41)$$

sendo $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_m\}$ o conjunto solução dos sistema (5.27), então

$$W_n \leq (TK)^n W_0, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (5.42)$$

sendo (TK) a matriz que limita o erro e o raio espectral de (TK) é menor que um (condição para convergência).

5.3.1 Aplicação: convergência do método do ADM para o Modelo 1

O resultado visto anteriormente é aplicado no sistema de EDO's formado pelo processo de digestão anaeróbia, a partir do conjunto de reações do Modelo 1. Dessa forma, considere o seguinte problema de valor inicial:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dY_1}{dt} = -k_0 Y_1 Y_8, & Y_1(0) = 1 \\ \frac{dY_2}{dt} = k_0 Y_1 Y_8 - k_1 Y_2, & Y_2(0) = 0 \\ \frac{dY_3}{dt} = k_1 Y_2 - k_2 Y_3 Y_8^2, & Y_3(0) = 0 \\ \frac{dY_4}{dt} = 2k_2 Y_3 Y_8^2 - 2k_4 Y_4^2, & Y_4(0) = 0 \\ \frac{dY_5}{dt} = k_3 Y_6 Y_7^4 + 2k_4 Y_4^2, & Y_5(0) = 0 \\ \frac{dY_6}{dt} = 2k_1 Y_2 - k_3 Y_6 Y_7^4 + 2k_4 Y_4^2, & Y_6(0) = 0 \\ \frac{dY_7}{dt} = 2k_1 Y_2 + 2k_2 Y_3 Y_8^2 - 4k_3 Y_6 Y_7^4, & Y_7(0) = 0 \\ \frac{dY_8}{dt} = -k_0 Y_1 Y_8 - 2k_2 Y_3 Y_8^2 + 2k_3 Y_6 Y_7^4, & Y_8(0) = 1 \end{array} \right. \quad (5.43)$$

Assim, para o cálculo das constantes de Lipschitz, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\|f_1(Y_1^1, Y_8^1) - f_1(Y_1^2, Y_8^2)\| &\leq L_{1,1}\|Y_1^1 - Y_1^2\| + L_{1,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\| \\
\|f_2(Y_1^1, Y_2^1, Y_8^1) - f_2(Y_1^2, Y_2^2, Y_8^2)\| &\leq L_{2,1}\|Y_1^1 - Y_1^2\| + L_{2,2}\|Y_2^1 - Y_2^2\| + L_{2,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\| \\
\|f_3(Y_2^1, Y_3^1, Y_8^1) - f_3(Y_2^2, Y_3^2, Y_8^2)\| &\leq L_{3,2}\|Y_2^1 - Y_2^2\| + L_{3,3}\|Y_3^1 - Y_3^2\| + L_{3,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\| \\
\|f_4(Y_3^1, Y_4^1, Y_8^1) - f_4(Y_3^2, Y_4^2, Y_8^2)\| &\leq L_{4,3}\|Y_3^1 - Y_3^2\| + L_{4,4}\|Y_4^1 - Y_4^2\| + L_{4,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\| \\
\|f_5(Y_4^1, Y_6^1, Y_7^1) - f_5(Y_4^2, Y_6^2, Y_7^2)\| &\leq L_{5,4}\|Y_4^1 - Y_4^2\| + L_{5,6}\|Y_6^1 - Y_6^2\| + L_{5,7}\|Y_7^1 - Y_7^2\| \\
\|f_6(Y_2^1, Y_4^1, Y_6^1, Y_7^1) - f_6(Y_2^2, Y_4^2, Y_6^2, Y_7^2)\| &\leq L_{6,2}\|Y_2^1 - Y_2^2\| + L_{6,4}\|Y_4^1 - Y_4^2\| \\
&\quad + L_{6,6}\|Y_6^1 - Y_6^2\| + L_{6,7}\|Y_7^1 - Y_7^2\| \\
\|f_7(Y_2^1, Y_3^1, Y_6^1, Y_7^1, Y_8^1) - f_7(Y_2^2, Y_3^2, Y_6^2, Y_7^2, Y_8^2)\| &\leq L_{7,2}\|Y_2^1 - Y_2^2\| + L_{7,3}\|Y_3^1 - Y_3^2\| \\
&\quad + L_{7,6}\|Y_6^1 - Y_6^2\| + L_{7,7}\|Y_7^1 - Y_7^2\| + L_{7,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\| \\
\|f_8(Y_1^1, Y_3^1, Y_6^1, Y_7^1, Y_8^1) - f_8(Y_1^2, Y_3^2, Y_6^2, Y_7^2, Y_8^2)\| &\leq L_{8,1}\|Y_1^1 - Y_1^2\| + L_{8,3}\|Y_3^1 - Y_3^2\| \\
&\quad + L_{8,6}\|Y_6^1 - Y_6^2\| + L_{8,7}\|Y_7^1 - Y_7^2\| + L_{8,8}\|Y_8^1 - Y_8^2\|
\end{aligned}$$

Para calcular as constantes de Lipschitz note que

$$\begin{aligned}
\|f_1(Y_1^1, Y_8^1) - f_1(Y_1^2, Y_8^2)\| &= \| -k_0 Y_1^1 Y_8^1 - (-k_0 Y_1^2 Y_8^2) \| = \| k_0 Y_1^2 Y_8^2 - k_0 Y_1^1 Y_8^1 \| = \\
&= \| k_0 (Y_1^2 Y_8^2 - Y_1^1 Y_8^2 + Y_1^1 Y_8^2 - Y_1^1 Y_8^1) \| = \| k_0 [Y_8^2 (Y_1^2 - Y_1^1) + Y_1^1 (Y_8^2 - Y_8^1)] \| \leq \\
&k_0 \|Y_8^2\| \|Y_1^2 - Y_1^1\| + k_0 \|Y_1^1\| \|Y_8^2 - Y_8^1\|.
\end{aligned}$$

Como Y_1^1 and Y_8^2 são concentrações, considere $M = \max\{\|Y_1^1\|, \|Y_8^2\|\}$, então

$$\|f_1(Y_1^1, Y_8^1) - f_1(Y_1^2, Y_8^2)\| \leq k_0 M \|Y_1^2 - Y_1^1\| + k_0 M \|Y_8^2 - Y_8^1\|.$$

Assim, obtém-se as constantes de Lipschitz: $L_{1,1} = L_{1,8} = k_0 M$.

De maneira análoga, assume-se que

$M = \max\{\|Y_1^1\|, \|Y_3^2\|, \|Y_4^1\|, \|Y_4^2\|, \|Y_6^2\|, \|Y_7^1\|, \|Y_7^2\|, \|Y_8^1\|, \|Y_8^2\|\}$, então as constantes de Lipschitz são dadas por:

$$L_{1,1} = L_{1,8} = L_{2,1} = L_{2,8} = L_{8,1} = k_0 M,$$

$$L_{2,2} = L_{3,2} = k_1, \quad L_{6,2} = L_{7,2} = 2L_{2,2},$$

$$L_{3,3} = k_2 M, \quad L_{7,3} = L_{7,8} = L_{4,3} = L_{8,3} = 2L_{3,3}$$

$$L_{3,8} = 2k_2 M^2, \quad L_{4,8} = L_{8,8} = 2L_{3,8},$$

$$L_{5,6} = L_{6,6} = k_3 M, \quad L_{7,6} = 4L_{5,6}, \quad L_{8,6} = 2L_{5,6}$$

$$L_{5,7} = L_{6,7} = 4k_3 M^4, \quad L_{7,7} = 4L_{5,7}, \quad L_{8,7} = 2L_{5,7}, \text{ e}$$

$$L_{4,4} = L_{5,4} = L_{6,4} = 4k_4 M.$$

Logo, pelo Teorema 5.1, está provado que ocorre a convergência para a solução via ADM.

6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade revela a interdependência entre as concentrações das espécies e as mudanças nas taxas de reação. Os coeficientes de sensibilidade, definidos como as derivadas parciais das concentrações das espécies do modelo em relação aos parâmetros de entrada, podem ser usados para determinar as reações mais importantes do mecanismo [125]. Por exemplo, Cao *et al.* [33] usa análise de sensibilidade para reduzir os mecanismos de reação da destruição de ozônio na primavera ártica.

Ao longo dos anos, vários métodos para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade têm sido estudados. No método indireto (ou força bruta) [49, 129], uma perturbação nos coeficientes cinéticos de reação é aplicada por uma quantidade fixa e as equações do modelo são resolvidas para cada novo conjunto de valores dos parâmetros de entrada. Os coeficientes de sensibilidade são então calculados a partir de aproximações por diferenças finitas.

Desde a década de 1980, abordagens mais sistemáticas e econômicas para estimar os coeficientes sensibilidade têm sido propostas.

No método direto as equações do modelo são usadas para obter equações auxiliares, estas fornecem os coeficientes de sensibilidade. Em várias aplicações do método direto na cinética, as equações do modelo e as equações auxiliares são acopladas e resolvidas juntas [51, 117]. No entanto, para a maioria dos problemas, principalmente que envolvem equações rígidas, este procedimento tem limitações.

Dunker [51] compara três métodos de análise de sensibilidade aplicados a diferentes problemas. O primeiro método, é o método direto desacoplado (DDM), ou seja, pode-se desacoplar as equações auxiliares das equações do modelo com sucesso em problemas rígidos. O segundo é o método de Função de Green (GFM)

[76], que calcula a função de Green para as equações auxiliares usadas no método direto e, em seguida, obtém os coeficientes de sensibilidade via integrais sobre a função de Green. O terceiro é o método indireto, já mencionado anteriormente. Dunker concluiu que o método direto desacoplado possui vantagens como simplicidade, estabilidade, precisão, eficiência, armazenamento e tamanho do programa, em comparação com outros métodos, incluindo aqueles que usaram a função de Green.

Outros pesquisadores, tais como Dougherty *et al.* [50] e Turányi [125] tem discutido a análise de sensibilidade aplicada à química de combustão. Turányi and Bérces [122] aplicaram a técnica na química atmosférica e Rabitz *et al.* [105] focou principalmente na interpretação dos coeficientes de sensibilidade em sistemas de reação-difusão.

A seguir, aborda-se a técnica do DDM, a qual será aplicada em dois modelos de digestão anaeróbia, no próximo capítulo.

6.1 Análise de sensibilidade de concentração

O modelo considerado para o processo AD é descrito pelo sistema de equações diferenciais ordinárias caracterizado pelo seguinte problema de valor inicial

$$\begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} = f(Y(t), \mathbf{k}), t \in [a, b] \\ Y(t_0) = Y(a) = Y^0 \end{cases}, \quad (6.1)$$

sendo Y o vetor n_s -dimensional das concentrações, \mathbf{k} o vetor de dimensão n_p dos coeficientes cinéticos e Y^0 o vetor das concentrações iniciais, ou seja,

$$Y(t) = \begin{bmatrix} Y_1(t) \\ Y_2(t) \\ \vdots \\ Y_{n_s}(t) \end{bmatrix}, f(Y(t), \mathbf{k}) = \begin{bmatrix} f_1(Y(t), \mathbf{k}) \\ f_2(Y(t), \mathbf{k}) \\ \vdots \\ f_{n_s}(Y(t), \mathbf{k}) \end{bmatrix}, \mathbf{k} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ \vdots \\ k_{n_p} \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} Y_1(t_0) = Y_1^0 \\ Y_2(t_0) = Y_2^0 \\ \vdots \\ Y_{n_s}(t_0) = Y_{n_s}^0 \end{bmatrix}.$$

Os coeficientes de sensibilidade mostram como a solução Y_i sofre alterações devido a uma pequena perturbação no valor do parâmetro k_j .

Se o sistema cinético original (Eq. (6.1)) é diferenciado com relação a k_j , obtém-se o seguinte conjunto de equações diferenciais de sensibilidade.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial Y_i}{\partial k_j} = J_f(Y_1, \dots, Y_n) \frac{\partial Y_i}{\partial k_j} + \frac{\partial f_i}{\partial k_j}, \quad \frac{\partial Y_i}{\partial k_j}(t_0) = 0, \quad i = 1, \dots, n_s, \quad j = 1, \dots, n_p. \quad (6.2)$$

Fazemos $\frac{\partial Y_i}{\partial k_j} = S_{ij}$. Então,

$$\frac{d}{dt} S_{ij} = J_f(Y_1, \dots, Y_n) S_{ij} + \frac{\partial f_i}{\partial k_j}, \quad S_{ij}(t_0) = 0 \quad i = 1, \dots, n_s, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (6.3)$$

ou seja, os coeficientes de sensibilidade são obtidos a partir da solução de $j = 1, \dots, n_p$ sistemas, dados por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}(S_{1j}) = \frac{\partial f_1}{\partial Y_1} S_{1j} + \frac{\partial f_1}{\partial Y_2} S_{2j} + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial Y_n} S_{nj} + \frac{\partial f_1}{\partial k_j}, \quad S_{1j}(0) = 0 \\ \frac{d}{dt}(S_{2j}) = \frac{\partial f_2}{\partial Y_1} S_{1j} + \frac{\partial f_2}{\partial Y_2} S_{2j} + \dots + \frac{\partial f_2}{\partial Y_n} S_{nj} + \frac{\partial f_2}{\partial k_j}, \quad S_{2j}(0) = 0 \\ \vdots \\ \frac{d}{dt}(S_{n_s j}) = \frac{\partial f_{n_s}}{\partial Y_1} S_{1j} + \frac{\partial f_{n_s}}{\partial Y_2} S_{2j} + \dots + \frac{\partial f_{n_s}}{\partial Y_n} S_{n_s j} + \frac{\partial f_{n_s}}{\partial k_j}, \quad S_{n_s j}(0) = 0 \end{array} \right. \quad (6.4)$$

A matriz de sensibilidade $S_{ij} = \left[\frac{\partial Y_i}{\partial k_j} \right]_{n_s, n_p}$ é a matriz dos efeitos na solução do modelo quando os parâmetros são alterados. A Equação (6.3) mostra que a matriz de sensibilidade é determinada por dois efeitos. O segundo termo do lado direito da Equação (6.3) mostra que se o coeficiente cinético k_j é alterado, ocorre influência direta nas concentrações das espécies. Como resultado dessa variação direta na taxa de reação, o primeiro termo do lado direito da Equação (6.3) indica mudanças induzidas por efeitos indiretos nas concentrações de outras espécies.

O valor do coeficiente de sensibilidade depende das unidades usadas. É possível que as unidades de diferentes coeficientes de sensibilidade do mesmo modelo

sejam diferentes, tornando-as não comparáveis entre si [126]. Assim, os coeficientes de sensibilidade são normalizados aplicando a seguinte equação

$$\frac{k_j}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial k_j}. \quad (6.5)$$

Os coeficientes de sensibilidade normalizados são adimensionais; portanto, seus valores independem das unidades da solução e dos parâmetros do modelo. Eles mostram a variação percentual da solução do modelo devido à variação adotada de 1% no valor do parâmetro [126]. Se as soluções e parâmetros do modelo são positivos, então os coeficientes de sensibilidade normalizados podem ser escritos na forma

$$\frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln k_j},$$

sendo Y_i e k_j valores adimensionais.

6.2 Análise de componente principal

A análise de componente principal é um meio eficaz global para retirar reações de menor importância de um esquema de reação complexo, de modo que um mecanismo de reação tratável possa ser derivado. Esta análise foi sugerida por Vajda *et al.* [128] e baseia-se no cálculo de autovalores e autovetores da matriz $\tilde{S}^T S$, em que \tilde{S} é a matriz formada pelos coeficientes de sensibilidade normalizados, calculados em todo intervalo de tempo considerado.

Para compreender a análise de componente principal, primeiro considere os parâmetros de taxa normalizados, α , do qual a j -ésima componente pode ser expressa por

$$\alpha_j = \ln k_j, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (6.6)$$

sendo, n_p o número de reações químicas do modelo.

A definição dada pela Eq. (6.6) permite expressar a resposta do mecanismo de reação devido a variação nos coeficientes cinéticos, usando a seguinte função resposta

$$Q(\alpha) = \sum_{m=1}^{n_t} \sum_{i=1}^{n_s} \left[\frac{Y_{i,m}(\alpha) - Y_{i,m}(\alpha^0)}{Y_{i,m}(\alpha^0)} \right]^2, \quad (6.7)$$

sendo $Y_{i,m}(\alpha) = Y_i(t_m, \alpha)$ o valor da concentração da i -ésima espécie no m -ésimo tempo calculado pelo conjunto original de parâmetros e $Y_{i,m}(\alpha^0) = Y_i(t_m, \alpha^0)$ o valor correspondente calculado com o conjunto de parâmetros alterados.

A função $Q(\alpha)$ mostra o desvio relativo dos dois valores. A análise de componente principal investiga o efeito da mudança de parâmetros no valor da função resposta.

Expandido $Q(\alpha)$ em torno de α^0 em série de Taylor tem-se

$$Q(\alpha) = Q(\alpha^0) + G^T(\alpha^0)\Delta\alpha + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)^T H(\alpha^0)\Delta\alpha, \quad (6.8)$$

sendo

$$\Delta\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_1 - \alpha_1^0 \\ \alpha_2 - \alpha_2^0 \\ \vdots \\ \alpha_{n_p} - \alpha_{n_p}^0 \end{bmatrix}, \quad G = \begin{bmatrix} \frac{\partial Q}{\partial \alpha_1} \\ \frac{\partial Q}{\partial \alpha_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial Q}{\partial \alpha_{n_p}} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_1^2} & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_{n_p}} \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_2 \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_2 \partial \alpha_{n_p}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_{n_p} \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_{n_p} \partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha_{n_p}^2} \end{bmatrix}.$$

Um domínio dos parâmetros pode ser definido especificando que o valor da função resposta é menor que Q_1 . Ou seja, o desvio entre a solução do modelo com parâmetro modificado e o modelo original é limitado, sendo este desvio calculado usando a Eq. (6.7). A Figura 6.1 mostra que para um sistema de dois parâmetros, o valor da função resposta $Q(\alpha)$ é zero nos parâmetros originais e este valor aumenta para quaisquer mudanças nos parâmetros. Dessa forma, α^0 é um ponto de mínimo o que implica em $Q(\alpha^0) = 0$ e $G(\alpha^0) = 0$. Assim, a Equação (6.8) torna-se

$$Q(\alpha) = \frac{1}{2}(\Delta\alpha)^T H(\alpha^0)\Delta\alpha. \quad (6.9)$$

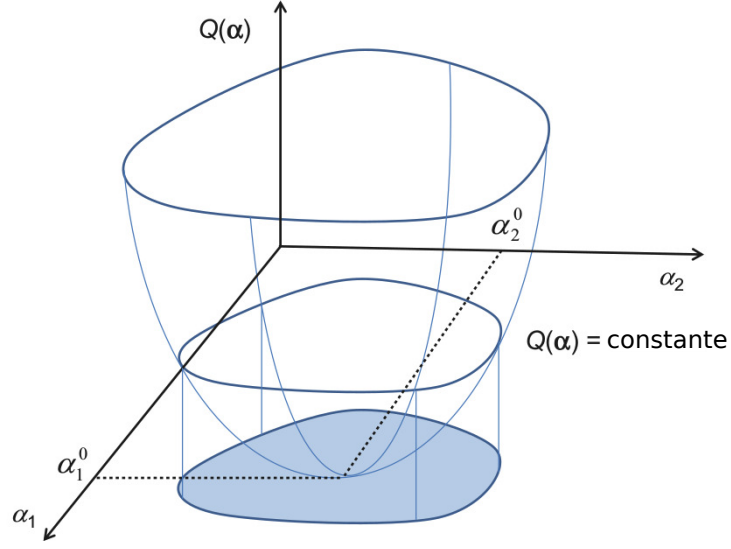


Figura 6.1: Representação da função $Q(\alpha)$ em espaços de parâmetro bidimensional e de parâmetro de várias dimensões.

Além disso, utilizando a aproximação de Gauss [13] na Equação (6.7), a função $Q(\alpha)$ é aproximada por

$$Q(\alpha) \approx \tilde{Q}(\alpha) = (\Delta\alpha)^T \tilde{S}^T \tilde{S} \Delta\alpha, \quad (6.10)$$

sendo \tilde{S} a matriz dos coeficientes de sensibilidade normalizados correspondente ao instante de tempo $t(m)$, $m = 1, \dots, n_t$. Ou seja, o m -ésimo elemento de \tilde{S} é dado por

$$\tilde{S}_m = \begin{bmatrix} \frac{\partial \ln Y_{1,m}}{\partial \ln k_1} & \frac{\partial \ln Y_{1,m}}{\partial \ln k_2} & \cdots & \frac{\partial \ln Y_{1,m}}{\partial \ln k_{n_p}} \\ \frac{\partial \ln Y_{2,m}}{\partial \ln k_1} & \frac{\partial \ln Y_{2,m}}{\partial \ln k_2} & \cdots & \frac{\partial \ln Y_{2,m}}{\partial \ln k_{n_p}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \ln Y_{n_s,m}}{\partial \ln k_1} & \frac{\partial \ln Y_{n_s,m}}{\partial \ln k_2} & \cdots & \frac{\partial \ln Y_{n_s,m}}{\partial \ln k_{n_p}} \end{bmatrix}, \quad (6.11)$$

A função $\tilde{Q}(\alpha)$ dada em (6.10) é utilizada para estudar os efeitos da variações nos parâmetros.

Fazendo a diagonalização da matriz $\tilde{S}^T \tilde{S}$, obtém-se

$$\tilde{S}^T \tilde{S} = U \Lambda U^T, \quad (6.12)$$

sendo U a matriz dos autovetores normalizados de $\tilde{S}^T \tilde{S}$ e Λ a matriz diagonal formada pelos autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n_p}$ de $\tilde{S}^T \tilde{S}$.

Substituindo a Equação (6.12) na Equação (6.10), obtém-se

$$\tilde{Q}(\alpha) = (\Delta\alpha)^T U \Lambda U^T \Delta\alpha. \quad (6.13)$$

Define-se a componente principal (como mostrado em Bard [13]) $\Psi = U^T \alpha$, então a variação da componente principal é dada por

$$\Delta\Psi = U^T(\Delta\alpha). \quad (6.14)$$

Como resultado da definição de componente principal a Equação (6.13) torna-se

$$\tilde{Q}(\alpha) = \tilde{Q}(\Psi) = \sum_{j=1}^{n_p} \lambda_j \|\Delta\Psi_j\|^2, \quad (6.15)$$

sendo $\|\Delta\Psi\|^2 = (\Delta\Psi_j)^T (\Delta\Psi_j)$.

A partir da equação (6.15), vê-se que o autovalor λ_j representa a significância de um grupo de reações para a mudança do sistema. $\Delta\Psi_j$ na Eq. (6.15) consiste em n_p elementos, que correspondem a reações de interações próximas, no sistema de reação complexo original. Isso mostra que as concentrações das espécies são influenciadas não apenas por uma reação individual separada, mas também por uma sequência de reações intimamente entrelaçadas. Além disso, a contribuição da reação individual ao seu grupo é também indicada pelo peso do elemento correspondente nos autovetores. Assim, realizando a análise de componente principal na matriz $\tilde{S}^T \tilde{S}$, as reações importantes podem ser indicadas se corresponderem a um elemento grande de um componente principal associado a um autovalor grande.

Geometricamente, o maior autovalor está relacionado ao eixo mais curto do elipsoide (ver Figura 6.1), enquanto o autovetor correspondente define a direção do eixo. Se um eixo do elipsoide é curto, e isso significa que, ao alterar os parâmetros nessa direção, uma grande mudança na função resposta pode ser obtida. Já, um au-

tovalor pequeno corresponde a um eixo longo, isso significa que alterar os parâmetros de acordo com a direção do eixo tem pouco efeito na solução do modelo [128].

Portanto, após obter o coeficiente de sensibilidade $\tilde{S}_{i,j}$ do mecanismo de reação, a análise de componente principal é realizada na matriz $\tilde{S}^T \tilde{S}$. Dessa forma, os n_p autovalores são obtidos e para derivar um mecanismo de reação reduzido, removem-se as reações pertencentes aos componentes principais com pequenos autovalores. Foi comprovado em estudos realizados por Vajda *et al.* [128] que se o autovalor λ_j for menor que $n_s \times n_t \times 10^{-4}$, a variação na concentração de cada espécie química no sistema é menor que 10% em cada instante de tempo. Além disso, nos componentes principais correspondentes aos grandes autovalores, os elementos com valores inferiores a 0,2 também são considerados sem importância e, portanto, podem ser removidos do mecanismo original. Estimou-se que esses elementos contribuem com menos de 4% para a variação total das concentrações.

Dessa forma, a análise de componente principal fornece uma maneira útil de interpretar informações complexas de sensibilidade e identificar grupos de parâmetros importantes que influenciam nas saídas.

7 SIMULAÇÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste Capítulo, simula-se o processo de digestão anaeróbia usando os conjuntos de reações químicas apresentados na Tabela 3.2 (Modelo 1), Tabela 3.3 (Modelo 2), Tabela 3.4 (Modelo 3) e Tabela 3.5 (Modelo 4), sendo a celulose o substrato inicial.

Considera-se $k_0 = 1$, baseado em [16], para temperatura de 35°C e calculam-se as constantes k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 para cada um dos modelos, usando a Equação (3.9), sendo $T = 25^\circ\text{C}$ (298,15K) e ΔG° a respectiva energia livre de Gibbs de cada reação específica.

Os valores obtidos para os coeficientes cinéticos de reação são apresentados na Tabela 7.1. Na primeira coluna estão os parâmetros e nas demais colunas, os valores para os Modelos 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 7.1: Coeficientes cinéticos de reação dos Modelos 1, 2, e 4.

Parâmetros	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
k_0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
k_1	1,1125	1,1125	1,0459	1,0547
k_2	0,9808	1,014	1,0640	1,0459
k_3	1,0542	1,146	0,9744	0,9904
k_4	1,0146	1,015	1,0267	1,0237
k_5	-	-	1,0146	1,0268
k_6	-	-	-	1,0295

Em cada modelo, são utilizadas as seguintes condições iniciais:

Modelo 1 e Modelo 2:

$$Y_1(t_0) = Y_1(0) = 1;$$

$$Y_8(t_0) = Y_8(0) = 1;$$

$$Y_i(t_0) = Y_i(0) = 0, i = 2, \dots, 7.$$

Modelo 3:

$$Y_1(t_0) = Y_1(0) = 1;$$

$$Y_8(t_0) = Y_8(0) = 0, 2;$$

$$Y_i(t_0) = Y_i(0) = 10^{-7}, i = 2, \dots, 7.$$

Modelo 4:

$$Y_1(t_0) = Y_1(0) = 9;$$

$$Y_8(t_0) = Y_8(0) = 0, 7;$$

$$Y_9(t_0) = Y_9(0) = 10^{-7};$$

$$Y_i(t_0) = Y_i(0) = 10^{-7}, i = 2, \dots, 7.$$

7.1 Cálculo do GCI para o Modelo 2

Considera-se o sistema do Modelo 2, no qual existe maior número de termos não lineares e acoplamento mais forte entre as equações, comparado ao Modelo 1. Inicialmente, verifica-se se o problema é *stiff*. Para isso, a fim de simplificar

o problema, considera-se constante a concentração de algumas espécies (como já comentado na Observação 5.1 - p.45), como segue: $Y_3 = 0,01$, $Y_4 = 0,01$, $Y_7 = 0,1$ e $Y_8 = 0,1$.

Tem-se os seguintes autovalores para a matriz Jacobiana do sistema:

$$\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -\frac{0,00025(k_2 + 10k_3)}{\sqrt{y_6}}, \lambda_3 = -0,1k_0 \text{ e } \lambda_4 = -k_1.$$

Observe que para $t \rightarrow \infty$, o índice de rigidez corresponde a $S = 667,01$, caracterizando a rigidez do sistema como não severa. Dessa maneira, o problema pode ser resolvido pelos métodos de Runge-Kutta explícito [21, 29, 31], estudados no Capítulo 4.

Mostra-se nas Tabelas 7.2 e 7.3 os valores para o índice de convergência da malha (GCI), para os métodos RK44 e RK simplificado, respectivamente. Os resultados foram obtidos considerando o Modelo 2 e a variável biogás com 3 malhas: $h_1 = 0,025$, $h_2 = 0,05$ e $h_3 = 0,1$. A ordem de precisão p é calculada usando a fórmula (4.18) e os erros são obtidos usando a fórmula (4.19), considerando a norma infinita dos valores.

Tabela 7.2: Índice de convergência da malha para RK44.

i	$\ \varepsilon_{i+1i} \ $	GCI_{i+1i}
2	0,000262158	0,0103%
1	0,000030277	0,0018%

Tabela 7.3: Índice de convergência da malha para RK simplificado.

i	$\ \varepsilon_{i+1i} \ $	GCI_{i+1i}
2	0,02992757	3,996%
1	0,00843467	1,466%

Conforme apresentado nas Tabelas 7.2 e 7.3, ocorre redução gradual no valor do GCI à medida que a malha é refinada ($GCI_{21} < GCI_{32}$). O GCI para a malha mais fina (GCI_{21}) é relativamente baixo se comparado à malha mais grosseira (GCI_{32}), indicando que a dependência da simulação numérica no tamanho da célula foi reduzida. Além disso, isto indica que o percentual de variação da malha grossa para a intermediária é maior que da intermediária para a mais fina.

Os resultados obtidos indicam que a malha fina é adequada para a análise da produção de biogás, pois os valores dos GCI's foram menores que 2% e 1%, para o RK44 e o RK simplificado, respectivamente. Dessa forma, pode-se afirmar que se a malha continuar sendo refinada a solução não irá variar significativamente.

7.2 Comparação entre os métodos ADM modificado e Runge-Kutta para os Modelos 1 e 2

Nesta seção, faz-se a comparação entre a solução obtida com três termos do método de Adomian modificado e as aproximações encontradas ao utilizar os métodos de RK44 e RK simplificado. Para isso, utiliza-se diferentes valores de h e calcula-se a diferença entre elas através do erro:

$$E_{\infty}^B = \max \|Y_B - \tilde{Y}_B\|,$$

sendo

Y_B o vetor da concentração de biogás obtida ao utilizar três termos da decomposição;

\tilde{Y}_B o vetor da concentração de biogás obtida ao utilizar um dos métodos numéricos.

A Tabela 7.4 mostra os erros E_{∞}^B ao comparar a solução via decomposição de Adomian modificado e a solução aproximada pelos métodos numéricos de RK44 e RK simplificado, para diferentes valores de h . Na primeira coluna tem-se

o número de pontos da malha, nas outras os erros para os Modelos 1 e 2 considerando cada método.

Tabela 7.4: Erros entre a solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelos métodos numéricos de RK44 e RK simplificado.

Nº de pontos da malha	RK44		RK simplificado	
	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1
500	0,078397706221	0,059723162232	0,07846178992014	0,06008704049081
1000	0,039206419134	0,029874752601	0,03931881359119	0,02998391958199
2000	0,019601389999	0,014936003537	0,01967696097204	0,01497178831545
4000	0,009797748192	0,007466465011	0,00984053159242	0,00747930026623
8000	0,004895813734	0,003731277101	0,00491841397488	0,00373648115948
16000	0,002444843594	0,001863646907	0,00245641968073	0,00186593224532
64000	0,000606654331	0,000462933406	0,00060955014600	0,00046342205501
128000	0,000300342135	0,000229499037	0,00030175817304	0,00022972048517
256000	0,000147271992	0,000112813128	0,00014794657543	0,00011290440164
1240000	0,000032947738	0,000025525461	0,00003307899351	0,00002552128471

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram graficamente os erros da Tabela 7.4 para o Modelo 1 (representado pelos círculos) e para o Modelo 2 (representada pelos quadrados), ao utilizar o método de RK44 e RK simplificado, respectivamente. No eixo das ordenadas encontra-se o número de pontos da malha e no eixo das abscissas os erros E_{∞}^B .

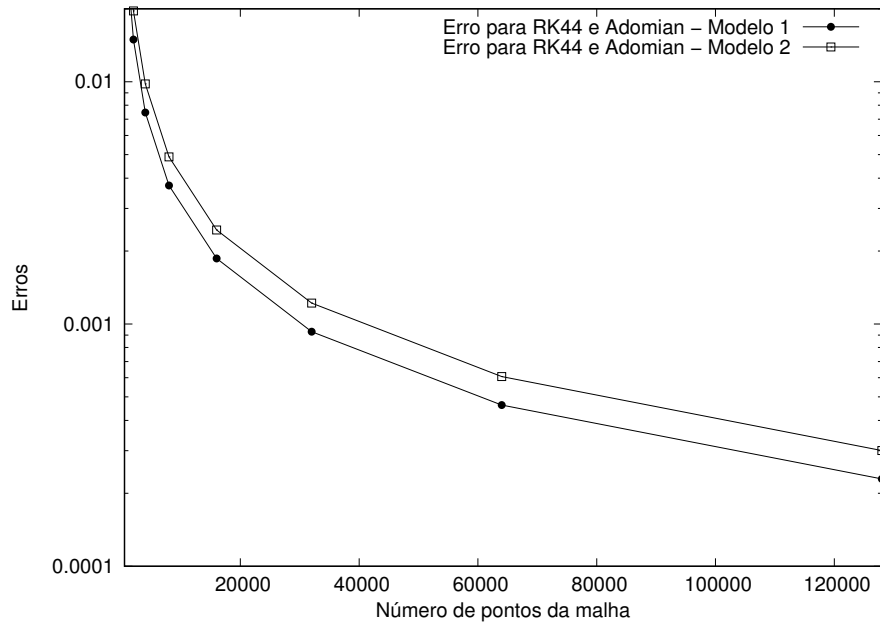


Figura 7.1: Erros da solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelo método de RK44.

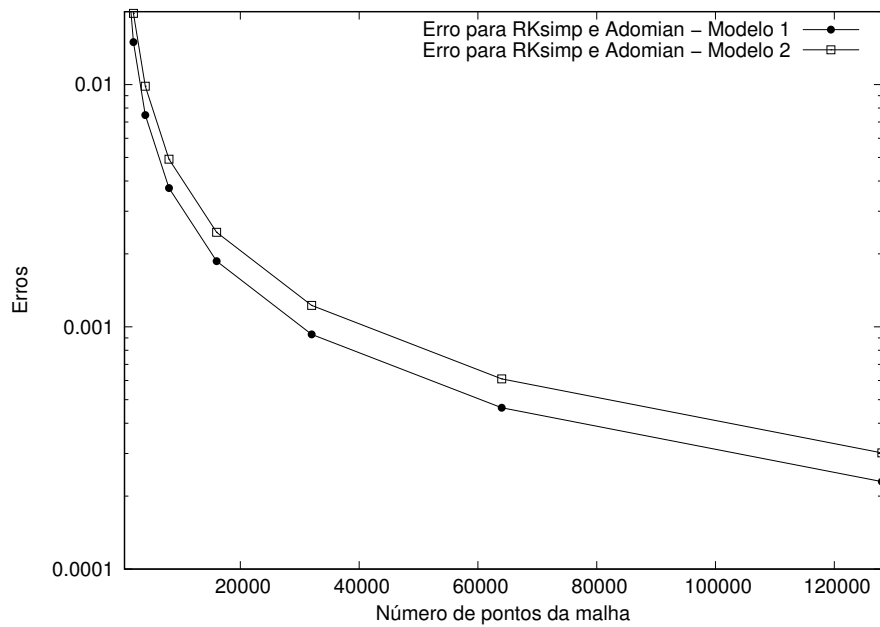


Figura 7.2: Erros da solução via decomposição de Adomian e solução aproximada pelos métodos numéricos de RK44 e RK simplificado, para a concentração de biogás.

Observa-se que, tanto para o RK44 quanto para o RK simplificado os erros diminuem à medida que a malha é refinada. Além disso, para o Modelo 1, os erros são menores, provavelmente pelo fato do sistema ser mais simples (conter menos termos não lineares e acoplados).

Outro fator interessante é a pequena diferença nos erros ao utilizar os métodos de RK44 e RK simplificado. Na resolução numérica de sistemas de EDO's que envolvam mais equações, torna-se conveniente utilizar o RK simplificado, já que este envolve um número menor de cálculos.

7.3 Simulações para o processo de digestão anaeróbia para os Modelos 1 e 2

Para obter a concentração de biogás e das demais espécies envolvidas no processo de digestão anaeróbia usa-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios (RK44), com $h = 0,01$. A Figura 7.3 mostra a produção de biogás para os Modelos 1 e 2, num período de 50 dias.

A produção de biogás aumenta rapidamente nos primeiros dias do processo. Depois, a solução tende suavemente ao valor seis, indicando que a fase de metanogênese continua por cerca de 50 dias. Porém, no Modelo 1 (representado por +) ocorre menor produção de biogás do que no Modelo 2 (representado por ●). Isto acontece devido à fase de acetogênese não ser espontânea ($\Delta G^\circ > 0$), no Modelo 1, assim o Modelo 2 é mais realístico.

As Figuras 7.4 e 7.5 mostram o consumo de celulose (substrato) e espécies intermediárias do processo de digestão anaeróbia, para o Modelo 1 e Modelo 2, respectivamente.

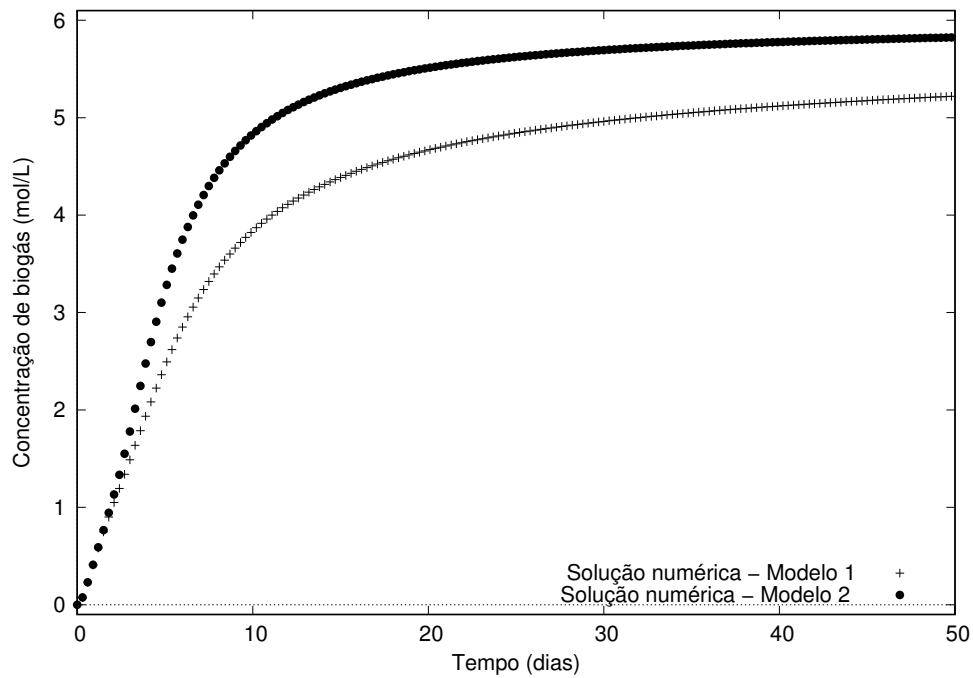


Figura 7.3: Solução numérica para a produção de biogás (Modelo 1 e Modelo 2).

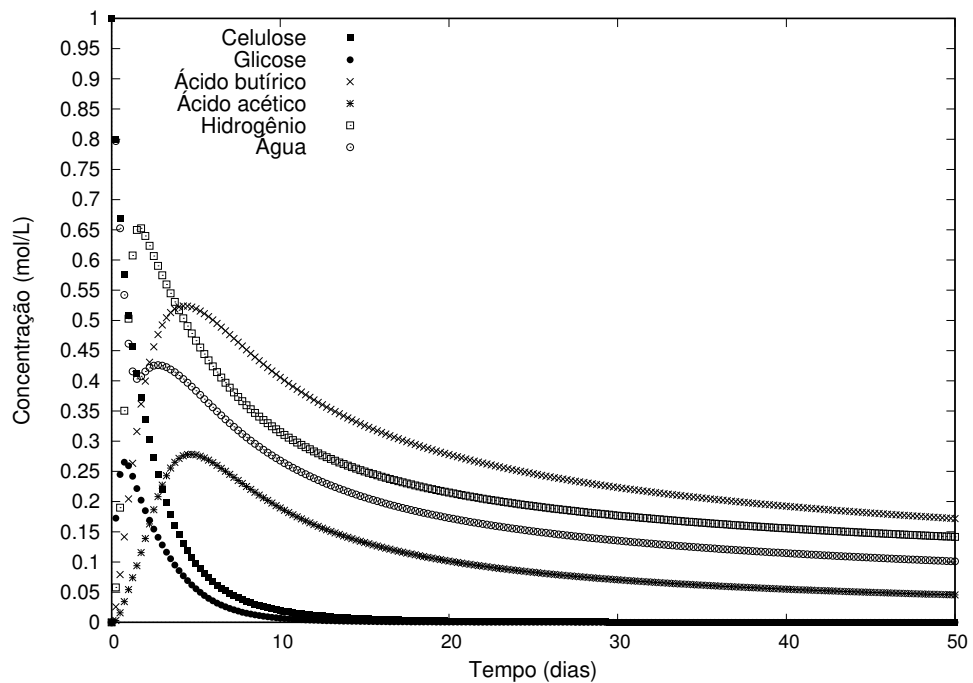


Figura 7.4: Solução numérica das concentrações de substrato e espécies químicas intermediárias para o Modelo 1.

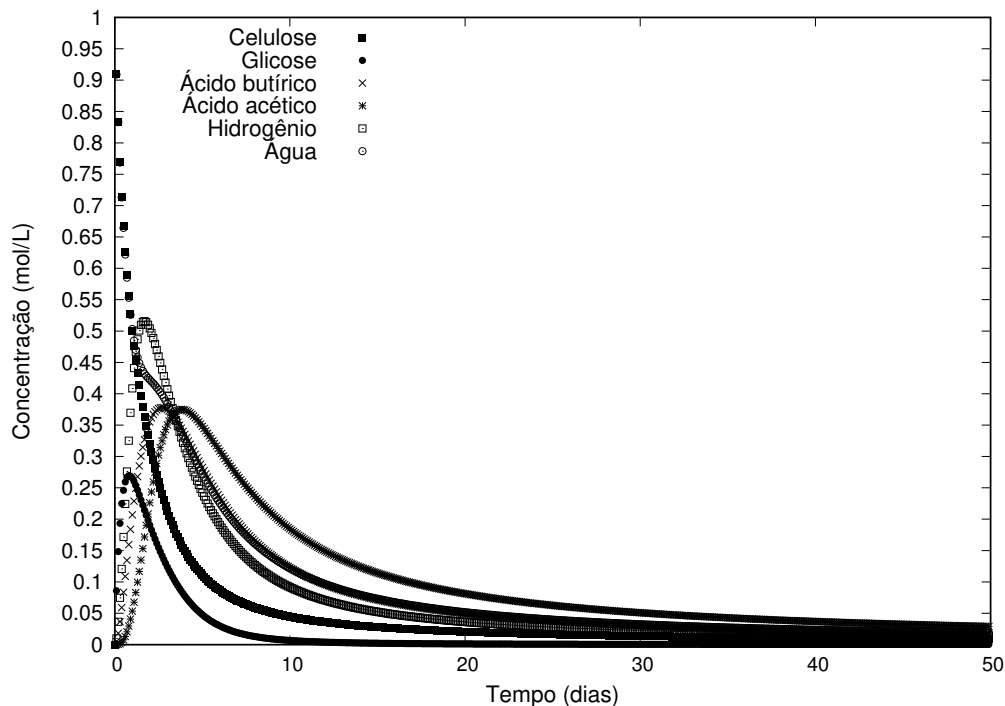


Figura 7.5: Solução numérica das concentrações de substrato e espécies químicas intermediárias para o Modelo 2.

Tanto para o Modelo 1 quanto para o Modelo 2, a concentração de celulose e de todas as espécies intermediárias decai ao longo do tempo. As concentrações de celulose e glicose tendem a zero, mostrando o consumo de todo o substrato. As fases de hidrólise e acidogênese são praticamente completadas em menos de 20 dias. A degradação do ácido butírico, ácido acético, hidrogênio e água ocorre em torno dos 50 dias.

A decomposição da glicose como produto da celulose é globalmente dada pela reação $C_6H_{12}O_6 = 3CH_4 + 3CO_2$. Isto mostra que com 1 kmol de 100% de glicose, podem ser obtidos 6 kmol's de biogás, o que está consistente com os resultados obtidos (analíticos e numéricos). Além disso, os resultados numéricos concordam com a solução analítica simplificada e com a solução obtida pela decomposição de Adomian, dando maior confiabilidade à implementação do código computacional.

7.4 Análise de sensibilidade de concentração para o Modelo 4

Para esta simulação considera-se o sistema formado a partir do Modelo 4 para o processo de produção de biogás e que o processo ocorre em trinta dias. A solução numérica para a concentração de biogás foi obtida via método de Rosenbrock de ordem quatro, considerando como tolerância $\epsilon = 10^{-7}$. As constantes cinéticas k_0, k_1, \dots, k_6 são as mesmas já calculadas para a temperatura de 25°C (Tabela 7.1). A Figura 7.6 mostra a solução obtida. Observa-se que a solução possui o mesmo comportamento dos resultados anteriores.

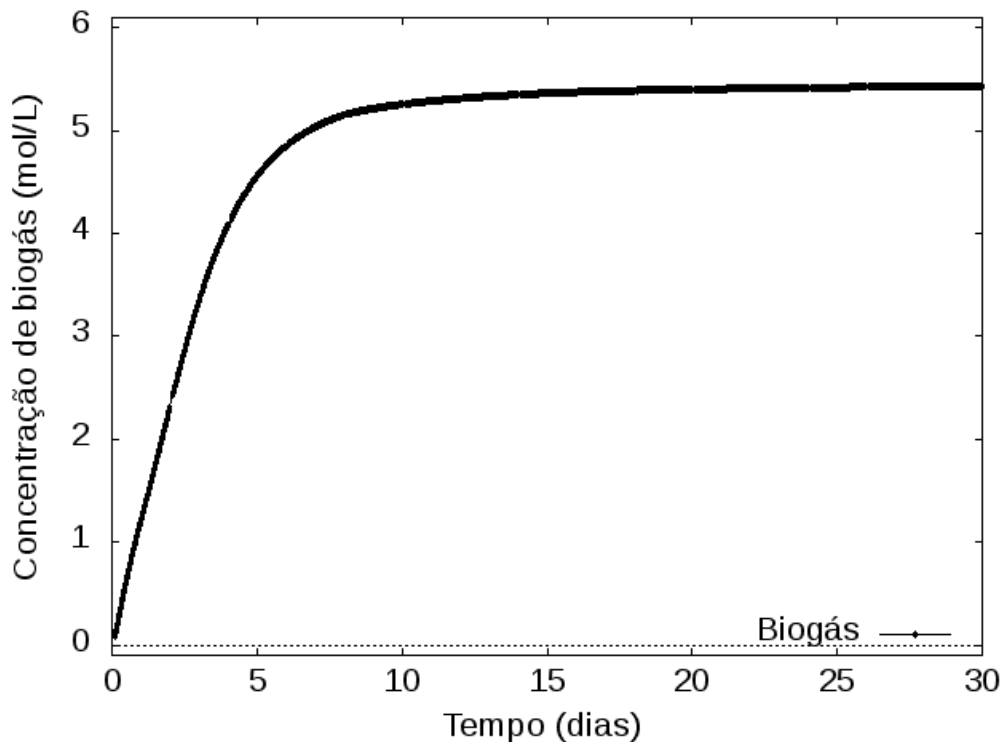


Figura 7.6: Solução numérica obtida via Rosenbrock para produção de biogás, considerando o Modelo 4.

A Figura 7.7 mostra o comportamento do pH durante os trinta dias do processo.

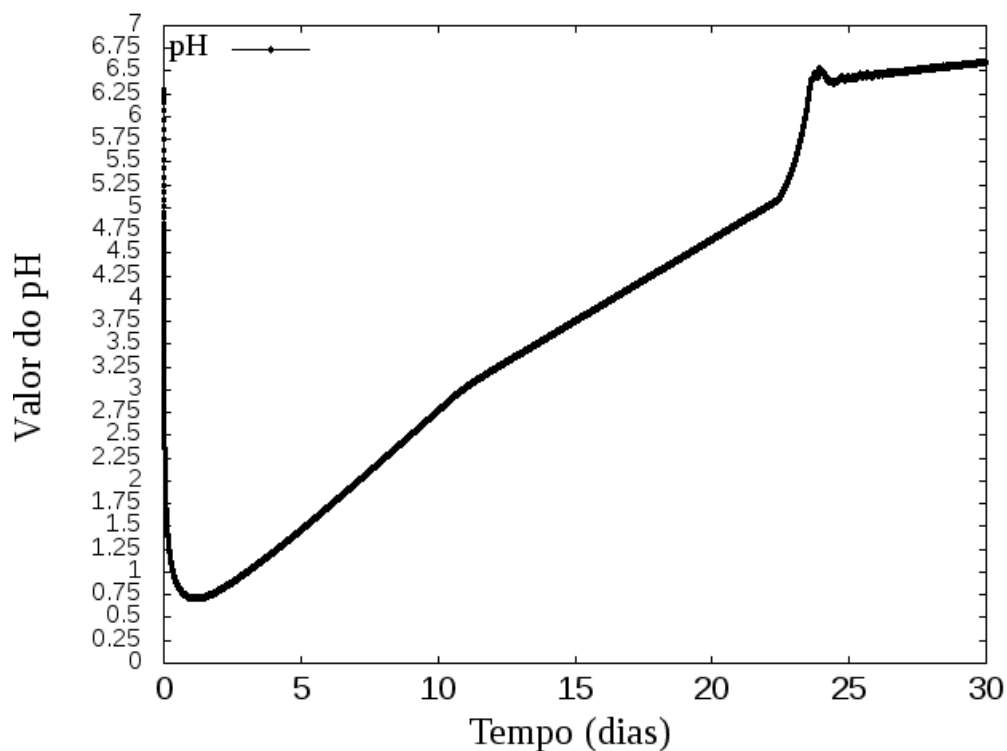


Figura 7.7: Valor do pH obtido via Modelo 4, para o processo de digestão anaeróbia.

Conforme o processo ocorre, o pH atinge valores ótimos para a produção de biogás. Ao final do processo, o valor do pH é de ordem 6,5, caracterizando a coerência do modelo de AD proposto.

O maior valor para o passo de tempo variável h foi de 0,01. No decorrer do tempo, este espaçamento sofreu alterações, assumindo em alguns instantes valor mínimo de 10^{-8} .

Após calcular a solução do sistema de EDO's do modelo, pelo método de Rosenbrock, usa-se esta solução para calcular o segundo termo do lado direito de cada equação em (6.4). A matriz Jacobiana é a mesma para os dois sistemas, assim o sistema (6.4) também é resolvido pelo método de Rosenbrock, com o mesmo tamanho de passo que foi usado para obter a solução do sistema de EDO's.

A Figura 7.8 mostra os resultados da análise de sensibilidade para o Modelo 4. Os coeficientes de sensibilidade foram normalizados pela Equação (6.5). Cada gráfico mostra os coeficientes de sensibilidade de cada espécie para todas as reações do mecanismo, durante os 30 dias.

Na Figura 7.8 (a), a reação R2, que produz o ácido butírico na fase de acidogênese, é identificada como a reação mais importante para a celulose no estágio considerado. Isso está relacionado ao fato de que, durante o estágio de acidogênese, a concentração de $C_6H_{12}O_6$ aumenta vigorosamente até que seu valor de pico seja atingido.

As reações que produzem metano (R5, R6, R7) também influenciam, já que elas fornecem valores absolutos relativamente altos para os coeficientes de sensibilidade, especialmente para as espécies envolvidas na fase de metanogênese (ver Figura 7.8 (d), (e), (f), (g), (i)).

A reação R1 tem grande influência na formação de água, conforme mostra a Figura 7.8(h). Isto justifica o fato de que a água é o principal componente na reação de hidrólise.

Note também que a reação R6 (Figura 7.8(g)) é mais importante para o hidrogênio. Esta reação transforma hidrogênio em metano, reduzindo a concentração de hidrogênio e, conseqüentemente aumentando o valor do pH.

As reações não têm influência significativa sobre o ácido acético (Figura 7.8(d)) em comparação com as outras espécies, com exceção de R7 que é a reação em que ocorre o consumo de ácido acético. Além disso, a reação de acetogênese (R4), que produz ácido acético, é a menos importante para a espécie. Esta reação exhibe valores absolutos de pico dos coeficientes de sensibilidade inferiores a 0,1 para todas as espécies.

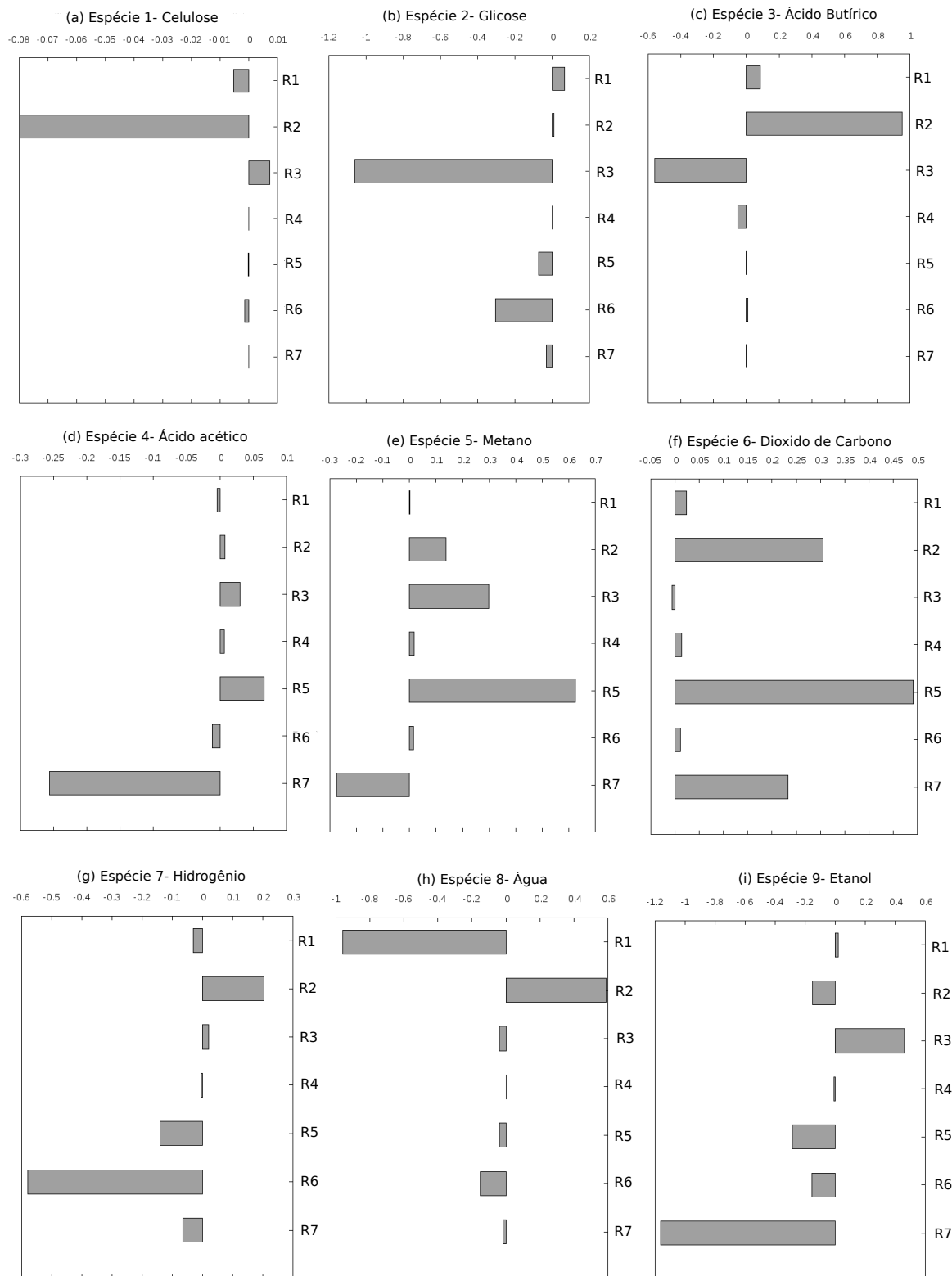


Figura 7.8: Coeficientes de sensibilidade normalizados para o Modelo 4 do processo de digestão anaeróbia.

7.5 Análise de componente principal para o Modelo 3

A análise de componente principal será aplicada no Modelo 3. O sistema de EDO's do modelo é resolvido pelo método de Rosenbrock de ordem quatro, considerando uma tolerância $\epsilon = 10^{-7}$. Esta solução é usada para calcular o segundo termo da lado direito de cada equação no sistema (6.4) (para $n_s = 8$ e $n_p = 6$). A matriz Jacobiana é a mesma para ambos os sistemas, então o sistema (6.4) também é resolvido pelo método de Rosenbrock com o mesmo tamanho de passo usado para resolver o sistema do modelo. Após obter os coeficientes de sensibilidade, a matriz $\tilde{S}^T \tilde{S}$ é construída e aplica-se a análise de componente principal. Os autovalores da matriz $\tilde{S}^T \tilde{S}$ são listados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5: Autovalores e reações correspondentes para o mecanismo de reação original.

j	Reação R j	Autovalor λ_j
1	R1	1.08×10^6
2	R2	1.63×10^4
3	R3	9.16×10^3
4	R4	4.84×10^2
5	R5	1.35×10^2
6	R6	3.97×10^0

Considera-se que os componentes principais correspondentes a pequenos autovalores contribuem insignificativamente para a resposta global do sistema e, portanto, podem ser eliminados do mecanismo. Para as oito espécies químicas, 7009 passos de tempo foram necessários na simulação, para eliminar componentes menos importantes com o critério $8 \times 7009 \times 10^{-4} = 5,60$. Assim, a reação R6 foi eliminada. Dessa forma, a reação R3 também deve ser eliminada para obter a reação global do

mecanismo, uma vez que o consumo da espécie $C_2H_4O_2$ foi eliminado e, então esta espécie não deve ser produzida. A Tabela 7.6 mostra o conjunto de reações para um modelo de digestão anaeróbia, composto por quatro reações e sete espécies, obtidas após a análise dos componentes principais. Cada reação está associada à sua fase e seu respectivo ΔG° .

Tabela 7.6: Conjunto reduzido de reações químicas do processo de digestão anaeróbia.

Fases	Reações	ΔG (KJ/mol)
(I)	R1 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	-
(II)	R2 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	-264.2
(IV)	R3 $C_4H_8O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CH_4 + 2CO_2 + 2H_2$	128.5
(IV)	R4 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131.0

A Figura 7.9 mostra a solução obtida para a produção de biogás para os modelos inicial e reduzido. A linha sólida denota o resultado obtido a partir do mecanismo de reação inicial, e a curva tracejada representa o resultado para o mecanismo de reação reduzido, que é obtido após o uso do método de análise de componente principal.

Observa-se que, a variação da produção de biogás obtida após a remoção de duas reações é inferior a 10% ao final do processo, o que é esperado pelo critério adotado. Ambos os resultados são coerentes com os já observados anteriormente, nos outros modelos.

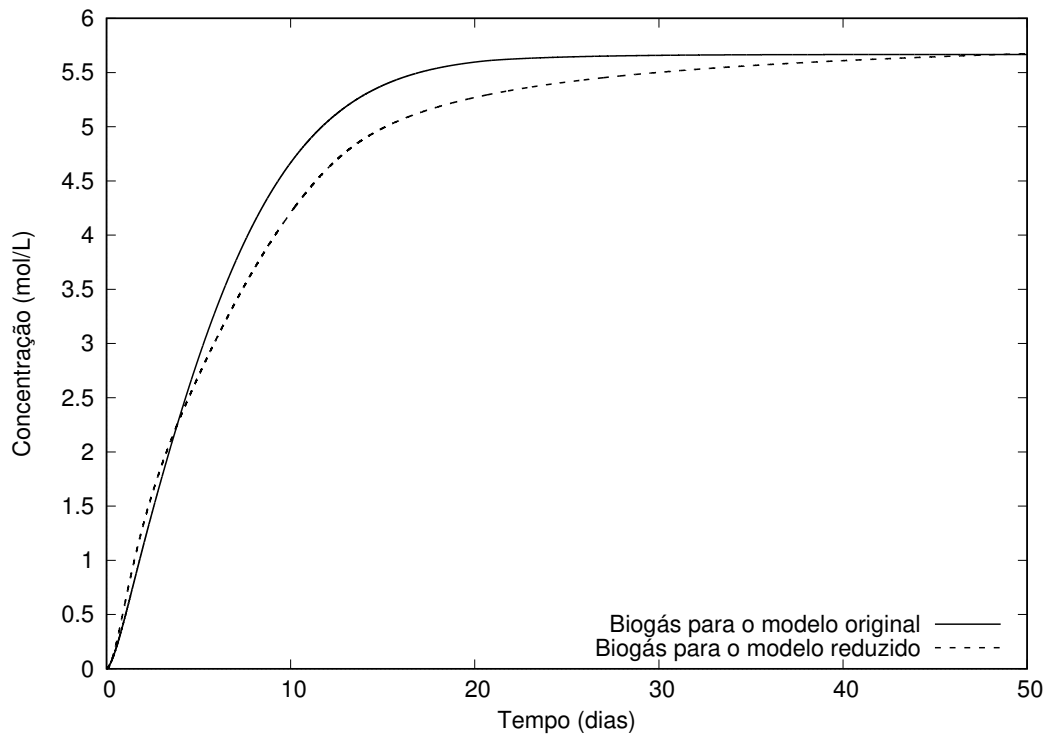


Figura 7.9: Biogás produzido pelos modelos original e reduzido.

7.6 Observações computacionais

A implementação dos métodos numéricos utilizados neste trabalho foi feita em *Fortran 90*. Os resultados obtidos para os Modelos 1 e 2, nos quais utilizaram-se os métodos explícitos, a solução foi obtida em menos de um minuto. Já, o tempo computacional gasto nas simulações para obter as soluções dos sistemas maiores (Modelos 3 e 4), calculadas pelo método de Rosenbrock, durou entre uma e duas horas.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, inicialmente, apresentou-se a história do desenvolvimento do processo de produção de biogás (ou processo de digestão anaeróbia), desde o ano de 1600 até a década atual. Além disso, foram descritos modelos existentes, formados a partir da cinética de Monod.

Como principal contribuição deste trabalho, modelou-se o processo de digestão anaeróbia a partir de informações estequiométricas e taxas de reações elementares. Dessa forma, novos modelos foram propostos, sendo necessário o cálculo dos coeficientes cinéticos de cada reação. Assim, para estimar o valor desses coeficientes, utilizou-se a energia livre de Gibbs de cada reação, para a temperatura fixa de 25°C (298,15K).

Modelou-se o processo de digestão anaeróbia para quatro conjuntos de reações: Modelos 1 e 2 (cinco reações e 8 espécies), Modelo 3 (seis reações e oito espécies) e Modelo 4 (sete reações e nove espécies). Após a modelagem química e matemática, foram necessários métodos numéricos adequados para resolver os sistemas de equações diferenciais ordinárias que descrevem a cinética química dos modelos.

Para os dois primeiros modelos propostos obteve-se a solução numérica pelos métodos explícitos de Runge-Kutta de quarta ordem e quatro estágios e Runge-Kutta simplificado de segunda ordem. A fim de comparar os dois métodos, foi obtida uma solução analítica aproximada via decomposição de Adomian. Observou-se que para ambos os métodos os erros diminuem à medida que a malha é refinada e a diferença entre eles é muito pequena, tornando o uso do método de Runge-Kutta simplificado mais econômico, já que envolve menor número de cálculos. Além disso, também foi encontrada uma solução analítica aproximada, via simplificações das equações dos modelos e concluiu-se que as soluções numéricas se aproximam das

soluções analíticas, fornecendo, dessa maneira, maior confiabilidade para o uso do método numérico desejado.

Comparando os Modelos 1 e 2, que se diferenciam pela fase de acetogênese, os resultados mostraram que o valor do ΔG° influencia no processo de produção do biogás. Ou seja, para o Modelo 2, em que a todas as reações são espontâneas ($\Delta G^\circ < 0$), ocorre maior produção de biogás do que quando o processo possui a reação de acetogênese não espontânea ($\Delta G^\circ > 0$) (Modelo 1). Isto mostra que reações acetogênicas tornam-se mais favoráveis quando a energia livre de Gibbs é negativa, como esperado.

Quanto maior o número de reações do modelo, o tempo computacional para obter a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias pode variar em diferentes ordens de grandeza, fazendo com que os métodos mais comuns, como os, métodos explícitos, não forneçam resultados precisos sem exigir muito esforço. Dessa forma, para os Modelos 3 e 4, formados por seis e sete reações, respectivamente foi utilizado o método de Rosenbrock, que é um método adequado para resolver problemas rígidos.

Através da análise de sensibilidade de concentração das espécies verificou-se a importância das reações químicas e espécies envolvidas no Modelo 4. A partir da análise de componente principal retirou-se duas reações do Modelo 3, reduzindo-o para quatro reações. Os resultados obtidos usando o mecanismo reduzido concordam razoavelmente bem com aqueles simulados usando o mecanismo inicial.

As soluções obtidas para os quatro modelos propostos forneceram, ao final do processo, a quantidade adequada de biogás, concordando com a reação global de produção de biogás. Além disso, forneceram um valor de pH adequado para o problema (em torno de 6,5).

Portanto, a pesquisa desenvolvida nesta tese cumpriu com os objetivos propostos, fornecendo modelos e resultados significativos para o processo de digestão

anaeróbia, em que a celulose é o substrato. Além disso, os métodos numéricos descritos e utilizados para as simulações podem ser usados não somente para solução do processo de produção de biogás, mas também em diversos problemas da Matemática Aplicada.

8.1 Contribuições da tese

Apresenta-se a produção científica gerada com este trabalho.

Artigos submetidos para publicação

1. M. I. Silva, A. L. De Bortoli. A convergence analysis of the Adomian decomposition method applied to the anaerobic digestion process. Submetido para *Mathematics and Computers in Simulation*.

2. M. I. Silva, A. L. De Bortoli. Sensitivity analysis for verification of an anaerobic digestion model. Submetido para *International Journal of Applied and Computational Mathematics*.

3. M. I. Silva, A. L. De Bortoli. Principal component analysis for screening of less important reactions of a kinetic mechanism for anaerobic digestion. Submetido para *Applied Mathematical Modeling*.

Livro Publicado

Marline Ilha da Silva, Álvaro Luiz De Bortoli. *Modelagem e Simulação de Processos de Produção de Biogás: Gaseificação e Digestão Anaeróbia*, “Novas Edições Acadêmicas”, 2018.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Abbaoui and Y. Cherruault. Convergence of Adomian's method applied to differential equations. *Computers and Mathematics with Applications*, 28:103–109, 1994.
- [2] S. Abbasbandy and M. T. Darvishi. A numerical solution of Burgers' equation by time discretization of Adomian's decomposition method. *Applied Mathematics and Computation*, 170:95–102, 2005.
- [3] T. Abbasi, S.M. Tauseef, and S.A. Abbasi. *Biogas Energy*. Springer Briefs in Environmental Science 2, first edition, 2012.
- [4] A. Abdelrazec and D. Pelinovsky. Convergence of the Adomian decomposition method for initial-value problems. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 27(4):749–766, 2011.
- [5] F. Abdelwahid. A mathematical model of Adomian polynomials. *Applied Mathematics and Computation*, 141:447–453, 2003.
- [6] G. Adomian. Analytic solutions for nonlinear equations. *Applied Mathematics and Computation*, 26:77–88, 1988.
- [7] G. Adomian. *Solving Frontier Problems of Physics: The Decomposition Method*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [8] T. Y. Ahmed, M. M. Ahmad, S. Yusup, A. Inayat, and Z. Khan. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:2304–2315, 2012.
- [9] B. K. Ahring, M. Sandberg, and I. Angelidaki. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43:559–565, 1995.

- [10] G. V. B. P. Almeida. Biodigestão Anaeróbica na Suinocultura. Technical report, 2008.
- [11] J. F. Andrews. Dynamic model of the anaerobic digestion model. *Journal of the Sanitary Engineering Division by American Society of Civil Engineers, SA*, 1:95–116, 1969.
- [12] J. F. Andrews. Kinetic models of biological waste treatment processes. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 2:5–33, 1971.
- [13] Y. Bard. *Nonlinear Parameter Estimation*. Academic New York, 1974.
- [14] P. Basu. *Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design*. Academic Press. Burlington, MA, 1th edition, 2010.
- [15] R. Bello-Mendoza and P. N. Sharratt. Modelling the effects of imperfect mixing on the performance of anaerobic reactors for sewage sludge treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71:121–130, 1998.
- [16] W. H. Bergland, C. Dinamarca, and R. Bakke. Temperature effects in anaerobic digestion modeling. pages 261–269. Proceedings of the 56th SIMS, Linköping, Sweden, 2015.
- [17] J. Biazar, E. Babolian, and R. Islam. Solution of the system of ordinary differential equations by Adomian decomposition method. *Applied Mathematics and Computation*, 147:713–719, 2004.
- [18] J. Biazar, M. Tango, E. Babolian, and R. Islam. Solution of the kinetic modeling of lactic acid fermentation using Adomian decomposition method. *Applied Mathematics and Computation*, 144:433–439, 2003.
- [19] L. Bjornsson. *Intensification of the biogas process by improved process monitoring and biomass retention*. PhD thesis, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden, 2000.

- [20] K. Boe. *Online monitoring and control of the biogas process*. PhD thesis, Institute of Environment and Resources. Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, May 2006.
- [21] A. L. De Bortoli, G. S. L. Andreis, and F. N. Pereira. *Modeling and simulation of reactive flows*. Elsevier Science Publishing CO. Inc., first edition, 2015.
- [22] L. Bougoffa, R. C. Rach, and S. El-Manouni. A convergence analysis of the Adomian decomposition method for an abstract Cauchy problem of a system of first-order nonlinear differential equations. *International Journal of Computer Mathematics*, 90:360–375, 2013.
- [23] K. Braber. Anaerobic digestion of municipal solid waste: A modern waste disposal option on the verge of breakthrough. *Biomass and Bioenergy*, 9:365–376, 1995.
- [24] M. P. Bryant. Microbial methane production - theoretical aspects. *Journal of Animal Science*, 48:193–201, 1979.
- [25] J. D. Bryers. Structured modelling of the anaerobic digestion of biomass particulates. *Biotechnology and Bioengineering*, 27:638–649, 1985.
- [26] T. D. Bui and T. R. Bui. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. *Applied Mathematical Modelling*, 3:355–358, 1979.
- [27] R. L. Burden and J. D. Faires. *Numerical Analysis*. Brooks/Cole Publishing Company, 9 edition, 2010.
- [28] A. M. Buswell and H. F. Mueller. Mechanisms of methane fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44:550–552, 1952.

- [29] J. C. Butcher. Numerical methods for ordinary differential equations in the 20th century. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 125:1–29, 2000.
- [30] J.C. Butcher. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [31] J.C. Butcher and G. Wanner. Runge-Kutta methods: some historical notes. *Applied Numerical Mathematics*, 22:113–151, 1996.
- [32] E. Campbell C. B. Field and D. B. Lobell. Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends in Ecology and Evolution*, 23(2):65–72, 2007.
- [33] L. Cao, C. Wang, M. Mao, H. Grosshans, and N. Cao. Derivation of the reduced reaction mechanisms of ozone depletion events in the arctic spring by using concentration sensitivity analysis and principal component analysis. *Atmospheric Chemistry Physics*, 16:14853–14873, 2016.
- [34] C. Cavinato. Anaerobic Digestion Fundamentals I. In *Summer School on Biogas Technology for sustainable*, 2011.
- [35] I. B. Celik, U. Ghia, P. J. Roache, and et al. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the ASME*, 130(7), 2008.
- [36] F. Chen and Q. Liu. Modified asymptotic Adomian decomposition method for solving Boussinesq equation of groundwater flow. *Applied Mathematics and Mechanics*, 35:481–488, 2014.
- [37] Y. Chen, G. Yang, S. Sweeney, and Y. Feng. Household biogas use in rural China: A study of opportunities and constraints. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14:545–549, 2010.

- [38] C. A. L. Chernicharo. Anaerobic reactors. In *Biological Wastewater Treatment Series*, volume 4. IWA Publishing, London, UK, 1th edition, 2007.
- [39] Y. M. Chyi. *An anaerobic/aerobic process for solid waste composting*. PhD thesis, Iowa State University, 1994.
- [40] P. A. Claassen, J. B. van Lier, A. M. Lopez Contreras, E. W. van Niel, L. Sijtsma, A. J. Stams, S. S. de Vries, and R. A. Weusthuis. Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology Biotechnology*, 52:741–755, 1999.
- [41] L. A. B. Cortez, E. E. S. Lora, and E. O. Gomez. *Biomassa para energia*. Campinas: UNICAMP, 1th edition, 2008.
- [42] D. J. Costello, P. F. Greenfield, and P. L. Lee. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - I. model derivation. *Water Research*, 25:847–858, 1991.
- [43] D. J. Costello, P. F. Greenfield, and P. L. Lee. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - II. model verification. *Water Research*, 25:859–871, 1991.
- [44] W. Coyle. The future of biofuels: a global perspective. *Amber Waves*, 5:24–29, 2007.
- [45] C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder. Integration of stiff equations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 38:235–243, 1952.
- [46] Revista da Terra. O lixo virou lucro, 2007. <http://www.revistadaterra.com.br/noticia/578>, [Online; acesso em Outubro-2017].
- [47] A. Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42:1357–1378, 2001.

- [48] B. Demirel, L. Neumann, and P. Scherer. Microbial community dynamics of a continuous mesophilic anaerobic biogas digester fed with sugar beet silage. *Eng. Life Sci*, 8:390–398, 2008.
- [49] M. Dodge and T. Hecht. Rate constant measurements needed to improve a general kinetic mechanism for photochemical smog. *International Journal of Chemical Kinetics*, 7:155–163, 1975.
- [50] E. P. Dougherty and H. Rabitz. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion. *Journal of Chemical Physics*, 72:6571–6586, 1980.
- [51] A. M. Dunker. The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics. *Journal of Chemical Physics*, 81(5):2385–2393, 1984.
- [52] A. M. Roma e R. L. Nós. *Tratamento numérico de equações diferenciais Map 5725*. Notas de Aula, 2012.
- [53] J. A. Eastman and J. F. Ferguson. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 53:352–366, 1981.
- [54] D. Erdirencelebi and S. Yalpir. Adaptive network fuzzy inference system modeling for the input selection and prediction of anaerobic digestion effluent quality. *Applied Mathematical Modelling*, 35:3821–3832, 2011.
- [55] J. H. Ferziger and M. Peric. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, Berlin, 1996.
- [56] H. N. Gavala, I. V. Skiadas, N. A. Bozinis, and G. Lyberatos. Anaerobic codigestion of agricultural industries wastewaters. *Water Science & Technology*, 34:67–75, 1996.

- [57] C. W. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- [58] A. Gomez-Barea and B. Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36:444–509, 2010.
- [59] S. P. Graef and J. F. Andrews. Stability and control of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 46:667–682, 1974.
- [60] H. Gu and Z. Li. A modified Adomian method for system of nonlinear differential equations. *Applied Mathematics and Computation*, 187:748–755, 2007.
- [61] E. Hairer, S. P. Norset, and G. Wanner. *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*. Springer-Verlag, 1th edition, 1987.
- [62] E. Hairer and G. Wanner. *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer-Verlag, 2th edition, 1996.
- [63] J. K. Hale. *Ordinary Differential Equations*. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 2th edition, 1980.
- [64] D. O. Hall. Biomass energy in industrialised countries - a view of the future. *Forest Ecology and Management*, 91:17–45, 1997.
- [65] C. Higman and M. Burgt. *Gasification*. Gulf Professional Publishing/Elsevier Science. Burlington, MA, 1th edition, 2008.
- [66] D. T. Hill. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the ASAF*, 25:1374–1380, 1982.
- [67] D. T. Hill and C. L. Barth. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal WPCF*, 10:2129–2143, 1977.

- [68] J.B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100:478–5484, 2009.
- [69] J. Horiuchi, T. Shimizu, K. Tada, T. Kanno, and M. Kobayashi. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technology*, 82 (3):209–213, 2002.
- [70] H. Huang and T. S. Lee. On the Adomian decomposition method for solving the Stefan problem. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, 25:912–928, 2015.
- [71] A. Jameson, W. Schmidt, and E. Turkel. Numerical solutions of the Euler equations by finite volume methods using Runge-Kutta time stepping schemes. In *AIAA 14th Fluid and Plasma Dynamics Conference*, pages 81–1259. Palo Alto, California, 1981.
- [72] A. Kacprzak, L. Krzystek, K. Paździor, and S. Ledakowicz. Investigation of kinetics of anaerobic digestion of canary grass. *Chemical Papers*, 66(6):550–555, 2012.
- [73] D. Kaya and A. Yokus. A numerical comparison of partial solutions in the decomposition method for linear and nonlinear partial differential equations. *Mathematics and Computers in Simulation*, 60:507–512, 2002.
- [74] A. R. Keshtkar, A. Gity, B. Meyssami, and H. Ghaforian. Modeling of anaerobic digestion of complex substrates. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 22:61–74, 2003.
- [75] C. Kleinstreuer and T. Poweigha. Dynamic simulator for anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, 24:1941–1951, 1982.

- [76] M. A Kramer and J. M. Calo. An improved computational method for sensitivity analysis: Green's function method with 'AIM'. *Applied Mathematical Modelling*, 5:432–441, 1981.
- [77] K. Krich, D. Augenstein JP. Batmale, J. Benemann, B. Rutledge, and D. Salour. Potential uses of biogas and biomethane. In *Biomethane from Dairy Waste*. Western United Dairymen, 2005.
- [78] J. D. Lambert. *Numerical Methods for Ordinary Differential Systems: The Initial Value Problem*. Wiley, 1991.
- [79] LAPACK. Linear algebra package. <http://www.netlib.org/lapack/>, [Online; acesso em Dezembro-2018].
- [80] J. Lethlean and G. Swarbrick. The use of thermodynamics to model the biodegradation processes in municipal solid waste landfills. In *International Waste Management and Landfill Symposium*, pages 238–242. Cagliari, Italy: CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, 2001.
- [81] S. V. Loo and J. Koppejan. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. London-Sterling (VA): Earthscan, 2008.
- [82] P. Lusk. Anaerobic digestion and opportunities for international technology transfer. In *The Third Biomass Conference of the Americas*, pages 1211–1220. Montréal, Québec. UK: Pergamon Press, 1997.
- [83] G. Lyberatos and I. V. Skiadas. Modelling of anaerobic digestions - a review. *Global Nest: the International Journal*, 1(2):63–76, 1999.
- [84] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, and G. Ren. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45:540–555, 2015.

- [85] J. Mata-Alvarez, S. Macé, and P. Llabrés. Anaerobic digestion of organic solid wastes. an overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74:3–16, 2000.
- [86] P.L. McCarty. The development of anaerobic treatment and its future. *Water Science & Technology*, 44:149–156, 2001.
- [87] P. McKendry. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83:37–46, 2002.
- [88] P. McKendry. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83:47–54, 2002.
- [89] R. N. Meroney and P. E. Colorado. CFD simulation of mechanical draft tube mixing in anaerobic digester tanks. *Water Research*, 43(4):1040–1050, 2009.
- [90] W. L. Miranker. *Numerical Methods for Stiff Equations and Singular Perturbation Problems*. Reidel Publishing Company, 1th edition, 1981.
- [91] P. Moin. *Fundamentals of Engineering Numerical Analysis*. Cambridge University Press, 2th edition, 2010.
- [92] R. Moletta, D. Verrier, and G. Albagnac. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Water Research*, 20:427–434, 1986.
- [93] R. E. Moosbrugger, M. C. Wentzel, G. A. Ekama, and G. V. Marais. Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems: a review. *Water SA*, 19:1–10, 1993.
- [94] F. E. Mosey. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science & Technology*, 15:209–232, 1983.

- [95] D. Nguyen, V. Gadhamshetty, S. Nitayavardhana, and S. K. Khanal. Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review. *Bioresource Technology*, 193:513–522, 2015.
- [96] J. T. O’Rourke. *Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures*. PhD thesis, Stanford University, Stanford, California, 1968.
- [97] K. Ostrem. *Greening Waste: Anaerobic Disgestion for Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. PhD thesis, School of Engineering and Applied Science, Columbia University, may 2004.
- [98] J. C. P. Palhares. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: aprendendo com o passado para entender o presente e garantir o futuro. *EMBRAPA*, pages 12–22, 2007.
- [99] Probiogás. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização, 2010. http://web-resol.org/cartilhas/giz_-_guia_pratico_do_biogas_final.pdf, [Online; acesso em Outubro-2017].
- [100] Z. Prokopová and R. Prokop. Modelling and simulation of dry anaerobic fermentation. *European Conference on Modelling and Simulation*, pages 200–205, 2010.
- [101] P. Pullammanapallil, J. M. Owens, S. A. Svoronos, G. Lyberatos, and D. P. Chynoweth. Dynamic model for conventionally mixed anaerobic digestion reactors. *AIChE Annual Meeting*, 277c:43–53, 1991.
- [102] X. Y. Qin and Y. P. Sun. Approximate analytical solutions for a mathematical model of a tubular packed-bed catalytic reactor using an Adomian decomposition method. *Applied Mathematics and Computation*, 218:1990–1996, 2011.

- [103] W. Qu, Q. Tu, and B. Bluemling. Which factors are effective for farmers' biogas use? - evidence from a large-scale survey in China. *Energy Policy*, 63:26–33, 2013.
- [104] P. Quaak, H. Knoef, and H. Stassen. *Energy from biomass, a review of combustion and gasification technologies*. The International Bank for Reconstruction and Development, Washington (DC), 1999.
- [105] H. Rabitz, M. Kramer, and D. Dacol. Sensitivity analysis in chemical kinetics. *Annals of Reviews of Physical Chemistry*, 34:419–461, 1983.
- [106] R. Rach. A new definition of the Adomian polynomials. *Kybernetes*, 37:910–955, 2008.
- [107] M. Ralph and G. J. Dong. *Environmental Microbiology*. John Wiley and Sons, 2 edition, 2010.
- [108] N. H. S. Ray, M. K. Mohanty, and R. C. Mohanty. Anaerobic digestion of kitchen wastes: biogas production and pretreatment of wastes, a review. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3:2250–3153, 2013.
- [109] P. J. Roache. Perspective: A method for uniform reporting of grid refinement studies. *Journal of Fluids Engineering*, 116(3):405–413, 1994.
- [110] P. J. Roache. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 29(1):123–160, 1997.
- [111] Z. Rubinstein. *A Course in Ordinary and Partial Differential Equations*. Academic Press, New York and London, 1969.
- [112] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, and S. Mekhilef. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:2262–2289, 2011.

- [113] C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, and S. K. Khanal. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 178:178–186, 2015.
- [114] B. Schink. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61:262–280, 1997.
- [115] E. Süli and D. F. Mayers. *An Introduction to Numerical Analysis*. Cambridge University Press, 2003.
- [116] L. A. Segel and L. Edelstein-Keshet. *A primer on mathematical models in biology*. SIAM, 2013.
- [117] J. Shen. A direct method of calculating sensitivity coefficients of chemical kinetics. *The Journal of Chemical Physics*, 111:7209, 1999.
- [118] W. H. Smith and J. R. Frank. Biological production of methane from biomass. In *Methane from biomass. A treatment approach*. Elsevier, London, pages 291–334.
- [119] R. Speece. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 17:416A–426A, 1983.
- [120] S. S. Stringel. *High Temperature Gasification of Millimetric Wood Particles Between 800 °C and 1400 °C*. PhD thesis, Universidade de Toulouse, Toulouse, França, 2011.
- [121] S. M. Stronach, T. Rudd, and J. N. Lester. *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- [122] T. Bérces T. Turányi. Kinetics of reactions occurring in the unpolluted troposphere, II. sensitivity analysis. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 41:103–108, 1990.

- [123] S. Tafdrup. Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass. *Biomass and Bioenergy*, 9:303–314, 1995.
- [124] J. M. S. Tello. *Lições de Equações Diferenciais Ordinárias*. IMPA - Instituto de Matemática Pura e Aplicada, 1979.
- [125] T. Turányi. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. *Reliability Engineering and System Safety*, 57:41–48, 1997.
- [126] T. Turányi and A. S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [127] J. Twidell and T. Weir. *Renewable Energy Resources*. Taylor and Francis, New York, 2th edition, 2006.
- [128] S. Vajda, P. Valko, and T. Turányi. Principal component analysis of kinetic models. *International Journal of Chemical Kinetics*, 17:55–81, 1985.
- [129] P. Valko and S. Vadjá. An extended ODE solver for sensitivity calculations. *Comput. Chem.*, 8(84):255–271, 1984.
- [130] S. V. Vassilev, D. Baxter, and L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89:913–933, 2010.
- [131] S. Verma. Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes. Master’s thesis, Department of Earth & Environmental Engineering, Columbia University, May 2002.
- [132] M. S. Vesvikar and M. H. Al-Dahhan. Flow pattern visualization in a mimic anaerobic digester using CFD. *Biotechnology and Bioengineering*, 89(6):719–732, 2005.

- [133] Y. Wang and L. Yan. CFD modeling of a fluidized bed sewage sludge gasifier for syngas. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(2):161–170, 2008.
- [134] A-M. Wazwaz. *Partial Differential Equations and Solitary Waves Theory*. Springer, 2009.
- [135] C. N. Weng and J. S Jeris. Biochemical mechanisms in the methane fermentation of glutamic and oleic acids. *Water Research*, 10:9–18, 1976.
- [136] B. Wu. CFD simulation of gas and non-Newtonian fluid two-phase flow in anaerobic digesters. *Water Research*, 44:3861–3874, 2010.
- [137] B. Wu. CFD simulation of mixing in egg-shaped anaerobic digesters. *Water Research*, 44:1507–1519, 2010.
- [138] B. Wu, E. L. Bibeau, and K. G. Gebremedhin. Three-dimensional numerical simulation model of biogas production for anaerobic digesters. *Canadian Biosystems Engineering*, 51:8.1–8.7, 2010.
- [139] J. M. Younker. Numerical integration of the chemical rate equations via a discretized Adomian decomposition. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50:3100–3109, 2011.
- [140] L. Yu. *Simulation of flow, mass transfer and biochemical reactions in anaerobic digestion*. PhD thesis, Department of Biological Systems Engineering, Faculty of Washington State University, December 2012.
- [141] U. Zaher and S. Chen P. Pandey. A simple elemental continuity based model application to study the anaerobic microbial activity for the treatment of dairy manure. *Applied Mathematical Modeling*, 33:3553–3564, 2009.
- [142] H. Zhang, J. C. Linford, A. Sandu, and R. Sander. Chemical mechanism solvers in air quality models. *Atmosphere*, 2:520–532, 2011.

- [143] L. Zhang, C. Xu, and P. Champagne. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51:969–982, 2010.
- [144] K. Ziemiński and M. Frac. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11:4127–4139, 2012.

9 APÊNDICE

No Apêndice, inicialmente, apresenta-se a descrição sobre a energia livre de Gibbs (Apêndice 9.1). Em seguida, são feitas algumas considerações sobre a plataforma computacional e softwares usados no desenvolvimento do trabalho.

9.1 Energia Livre de Gibbs

A Energia Livre de Gibbs foi proposta pelo físico americano Josiah Willard Gibbs, em 1878, e denotada por ΔG° , para um sistema submetido a uma reação química, representa a quantidade de energia disponível para o trabalho em condições de temperatura e pressão constantes. Estas condições são satisfeitas na maioria dos sistemas bioquímicos. A mudança na Energia Livre de Gibbs depende apenas do estado do sistema no início e no final da reação e não na via (caminho), considerando apenas os reagentes iniciais e os produtos finais. No entanto, a quantidade desta energia disponível realmente recuperável para o trabalho biológico pode depender muito dos organismos e dos percursos disponíveis para eles [39]. A Energia Livre de Gibbs está relacionada com a temperatura e com as constantes de equilíbrio pela expressão

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K_{eq}), \quad (9.1)$$

sendo R a constante universal dos gases (8,3144 J/k mol), T a temperatura absoluta e $\ln(K_{eq})$ é o logaritmo natural da constante de equilíbrio.

Os valores de ΔG° para cada processo podem indicar a maior ou menor espontaneidade de uma reação. Se o valor de ΔG° for negativo, significa que a energia livre do sistema reduziu, ou seja, realizou-se trabalho, sendo, portanto, um processo espontâneo. Porém, se o valor de ΔG° for positivo, o processo não é espontâneo; e, se for igual a zero, significa que o sistema está em equilíbrio e não

houve variação das substâncias envolvidas. Isso ocorre na ebulição (mudança de fase) normal da água, processo em que a temperatura permanece constante.

O valor do ΔG° de qualquer reação pode ser calculado a partir dos valores da energia livre de formação de cada espécie química, da seguinte forma

$$\Delta G^\circ_{\text{Reação}} = \sum_{i=1}^{N_P} \rho_i \Delta G^\circ_i - \sum_{i=1}^{N_R} \eta_i \Delta G^\circ_i, \quad (9.2)$$

sendo ρ_i , η_i os coeficientes estequiométricos das espécies dos produtos e reagentes, respectivamente e N_P , N_R o número de espécies dos produtos e reagentes, respectivamente. Por exemplo, considere os seguintes valores

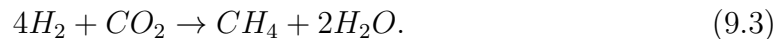
$$\Delta G^\circ_{CO_2} = -394,359 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{CH_4} = -50,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{H_2O} = -237,178 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{H_2} = 0 \text{ KJ/mol}$$

Deseja-se calcular o ΔG° para a reação de metanogênese hidrogenotrófica, dada pela Equação (9.3)



Pela Equação (9.2), tem-se

$$\Delta G^\circ_{\text{Reação}} = \Delta G^\circ_{CH_4} + 2\Delta G^\circ_{H_2O} - 4\Delta G^\circ_{H_2} - \Delta G^\circ_{CO_2},$$

que resulta em

$$\Delta G^\circ_{\text{Reação}} = -50,8 - 474,356 - 0 + 394,359 = -130,7,$$

que está de acordo com o ΔG° dado na Tabela 3.1.

Uma tabela com os valores de ΔG° para diversas espécies químicas está disponível no site da referência [46]. Valores do ΔG° para algumas espécies principais (utilizadas neste trabalho) são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 9.1: Valores da Energia livre de Gibbs para temperatura de 25°C.

Espécie	ΔG° (KJ/mol)
$C_6H_{12}O_6$	0
$C_4H_8O_2$	0
$C_2H_4O_2$	-389,45
CH_4	-50,8
CO_2	-394,359
H_2	0
H_2O	-237,178

9.2 Considerações sobre as ferramentas computacionais utilizadas

Os experimentos numéricos realizados neste estudo foram feitos principalmente em um notebook Samsung RF511 com as seguintes especificações:

- Processador: Intel[®] Core(TM) i5 - 5200U CPU @ 2.20GHz x 4
- Memória: 8 Gb
- Sistema Operacional: Ubuntu 16.04 LTS 64 bits
- Compilador : Intel[®] Fortran Compiler 12.1.3

Os programas computacionais foram desenvolvidos em *Fortran 90* usando o compilador da Intel[®] descrito acima.

Para o desenvolvimento dos gráficos foi usado o software *Gnuplot*, Versão 5.0 para Linux. Os cálculos de autovalores para matrizes mais simples foram realizados pelo software *Gnu Octave*, Versão 4.0. Já, para matrizes maiores, calculamos

os autovalores com o auxílio do pacote de álgebra linear LAPACK (biblioteca de funções escritas em *Fortran* [79]) .