

Algoritmos numéricos para simulação e otimização de biorreatores com múltiplas reações elementares

Numerical algorithms for simulation and optimization of bioreactors with multiple elementary reactions

Algoritmos numéricos para simular y optimizar biorreactores con múltiples reacciones elementales

Michel Michelon¹

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha (IFFAR), Uruguaiana, RS, Brasil

 <https://orcid.org/0009-0008-8508-9628>,  <http://lattes.cnpq.br/7452338191902383>

Juliana Fronza²

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS)
Bento Gonçalves, RS, Brasil

 <https://orcid.org/0000-0001-8714-3263>,  <http://lattes.cnpq.br/7885226771549780>

Marlene Guevara dos Santos³

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), Porto Alegre, RS, Brasil

 <https://orcid.org/0000-0002-7452-1162>,  <http://lattes.cnpq.br/1219826627963848>

Resumo: Junto com os avanços tecnológicos das últimas décadas, houve aumento na demanda por energia elétrica, que já não pode ser suprida pelos atuais processos e recursos. Dentre as alternativas apresentadas para suprir o aumento no consumo, está o biogás, cuja vantagem é poder ser produzido a partir dos rejeitos orgânicos gerados por uma população em crescimento exponencial. Nesse panorama, o estudo de biorreatores é essencial para, não apenas amenizar a possível crise em curso, mas também otimizar os processos atualmente utilizados, barateando as tecnologias. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal a criação de algoritmos que automatizassem a simulação de diferentes tipos de reatores, iniciando a modelagem por reatores com múltiplas reações elementares, mas que pode, futuramente, ser atualizado para tratar de múltiplas reações microbiológicas simultâneas. Esses algoritmos foram desenvolvidos em *software* livre *Scilab* e os resultados obtidos foram verificados a partir de comparação com valores disponíveis na literatura, obtendo-se convergência numérica, o que indica a efetividade dos mesmos.

Palavras-chave: algoritmo matricial; cálculo de reações; reações múltiplas.

Abstract: Alongside the technological advances of the last decades, there was an increase in the demand for electric energy, which cannot be supplied by the actually employed processes. Among the emerging alternatives to supply the increasing consumption is the biogas, with the advantage of being produced from organic residues generated by an exponentially growing population. The study of bioreactors is, in this panorama, essential to, not only soften the growing crisis, but to optimize the processes actually employed.

¹ **Currículo sucinto:** Licenciado em Matemática pela Universidade de Caxias do Sul, mestre em Matemática Aplicada pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, especialista em Qualificação Docente em Ciências da Natureza e Matemática pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, *Campus* Avançado de Uruguaiana. **Contribuição de autoria:** Conceituação, curadoria de dados, escrita — primeira redação, escrita — revisão e edição, investigação, metodologia. **Contato:** michel.michelon@iffarroupilha.edu.br.

² **Currículo sucinto:** Licenciada em Matemática pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mestre em Matemática Aplicada pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, *Campus* Bento Gonçalves. **Contribuição de autoria:** Conceituação, curadoria de dados, escrita — revisão e edição, investigação, metodologia, supervisão, validação. **Contato:** juliana.fronza@bento.ifrs.edu.br.

³ **Currículo sucinto:** Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande, mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, doutoranda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professora da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. **Contribuição de autoria:** Conceituação, curadoria de dados, escrita — revisão e edição, investigação, metodologia, supervisão, validação. **Contato:** marlene-santos@uergs.edu.br.



Thus, the main objective of this paper was to create algorithms that automate the simulation of different types of reactors, starting with the ones subjected to multiple elementary reactions, but which can be updated in the future to deal with multiple simultaneous microbiological reactions. These algorithms were developed in Scilab, a free software, and the obtained results were compared with the ones available in the literature, obtaining numerical convergence, which indicates their effectiveness.

Keywords: matrix algorithm; multiple reactions; reaction calculation.

Resumen: Junto con los avances tecnológicos de las últimas décadas, se ha producido un aumento de la demanda de electricidad, que ya no puede suministrarse con los procesos y recursos actuales. Entre las alternativas que se presentan para hacer frente al aumento del consumo está el biogás, cuya ventaja es que puede producirse a partir de los residuos orgánicos producidos por una población en crecimiento exponencial. En este contexto, el estudio de los biorreactores es fundamental no sólo para paliar la posible crisis en curso, sino también para optimizar los procesos actualmente en uso, abaratando las tecnologías. Por ello, el objetivo principal de este trabajo fue crear algoritmos para automatizar la simulación de diferentes tipos de reactores, comenzando por la modelización de reactores con múltiples reacciones elementales, pero que puedan ser actualizados en el futuro para tratar múltiples reacciones microbiológicas simultáneas. Estos algoritmos fueron desarrollados en el software libre Scilab y los resultados obtenidos se contrastaron con valores disponibles en la literatura, obteniéndose convergencia numérica, lo que indica su eficacia.

Palabras clave: algoritmo matricial; cálculo de reacciones; reacciones múltiples.

Data de submissão: 26 de setembro de 2023.

Data de aprovação: 31 de outubro de 2023.

1. Introdução

Os avanços tecnológicos, fruto das últimas décadas, trouxeram uma série de benesses à vida humana, mas também foram responsáveis pelo aumento gradativo do consumo de energia elétrica. Isso, aliado à falta de investimentos no setor e à finitude dos recursos naturais nos leva a crer que seja necessário encontrar alternativas que possam complementar a matriz energética.

De acordo com Borges (2021), as crises de energia do país ocorrem pela excessiva dependência de energia proveniente de hidrelétricas, indicando a necessidade de organização de um planejamento público voltado para o uso de alternativas de produção de energia sustentável. Nesse contexto, uma série de alternativas têm sido apresentadas, visando contribuir com o aumento da produção de energia a partir de recursos renováveis e, dentro do possível, menos poluentes. Entre essas alternativas, destaca-se a produção de biogás, usando biorreatores.

Uma das principais vantagens dos biorreatores é a possibilidade de reutilização da matéria orgânica, oriunda de rejeitos produzidos em grande escala por uma população em exponencial crescimento, para a produção do biogás. De acordo com Vieira e Polli (2020), a biomassa além de produzir energia renovável, diminui o impacto do descarte de resíduos, se tornando uma fonte alternativa de energia capaz de contribuir para a matriz energética do país ao mesmo tempo que colabora com a redução de acúmulo dessa matéria em lixões.

A partir dessa problemática, entendemos que o estudo de biorreatores é importante para, não apenas amenizar a possível crise energética em curso, mas também otimizar os processos



atualmente utilizados, barateando a energia como um todo. Conforme Sobrinho (2021), a ampliação dos estudos nessa área poderá contribuir para a solução de problemas como a ampliação de oferta de energia elétrica por fontes alternativas e o cumprimento das normas estabelecidas para a gestão de resíduos sólidos no país.

Nessa perspectiva, o presente artigo tem como objetivo principal apresentar um algoritmo que automatize o cálculo das reações homogêneas em biorreatores, proporcionando uma ferramenta para o estudo de parâmetros ideais de processo de biorreatores, onde ocorrem reações múltiplas, considerando possibilidades distintas de condições iniciais. Dessa forma, partimos do estudo dos biorreatores como alternativa para a produção de energia elétrica. Como exemplo de aplicação, citamos os biorreatores de produção de biogás em que ocorrem reações por diversos micro-organismos simultaneamente, cada um com sua cinética própria. Visa-se, com isso, compreender o funcionamento e a modelagem matemática de biorreatores e traduzir essa modelagem para o cálculo de equações múltiplas, criando um algoritmo que automatize o cálculo das reações homogêneas em biorreatores, sejam eles químicos ou biológicos, que estejam submetidos a reações múltiplas. Em cada tipo de biorreator, contudo, há variações em relação à equação que descreve a cinética das reações e, embora o algoritmo construído seja útil para todo reator em que ocorram reações múltiplas, será dado destaque para aqueles nos quais essa equação possa ser modelada pela lei das potências.

Este artigo apresenta os resultados da pesquisa realizada ao longo da Especialização em Qualificação Docente em Ciências Naturais e Matemática, no *Campus* Bento Gonçalves, da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul e divulgados, originalmente, na forma de Monografia de conclusão de curso apresentada como requisito parcial à conclusão do curso (Michelon, 2018).

Este apresenta-se, portanto, como um estudo inicial para a modelagem e a simulação de reações mais complexas, como as reações biológicas, que não são elementares, haja vista que, para seu tratamento, será necessário atualizar o modo como as taxas de reação são calculadas pelo algoritmo desenvolvido. Deseja-se traduzir matricialmente as operações algébricas de ajuste de rede e estequiometria, em reações complexas, na forma de sistemas lineares, que possam ser solucionados com a utilização de algoritmo executado em *software* livre.

2. Metodologia

A fim de abordar o problema de tratamento numérico da otimização de biorreatores com diversas reações elementares, utiliza-se como base a notação e algoritmos apresentados por Fogler (2006), que orientam para a obtenção das equações de reações múltiplas em reatores nas diversas fases. Esses algoritmos, contudo, exigem entradas que devem ser obtidas pela manipulação algébrica das leis de reação e aplicação das constantes estequiométricas.



Percebemos, contudo, que no caso de reatores operando a múltiplas reações elementares é possível traduzir essa manipulação algébrica para sistemas lineares, automatizando todo o processo inicial.

Nesse sentido, foram desenvolvidos algoritmos, em *Scilab* 5.1.04, que permitem ao usuário escolher o tipo de reator, fase e simulação desejada e, a partir da entrada de matrizes com as constantes estequiométricas dos reagentes e produtos, obter e analisar os resultados finais desenvolvidos pelo algoritmo. A escolha dos autores pela utilização do *Scilab* se dá pelo incentivo ao uso de *software* livre pelas universidades públicas brasileiras.

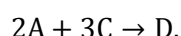
A fim de verificar a eficiência dos algoritmos propostos, exemplos disponíveis na literatura (Fogler, 2006) serão recalculados e os resultados serão comparados a partir de uma análise gráfica e numérica entre os valores aqui obtidos e aqueles disponibilizados na forma de tabelas pelos autores.

3. Resultados e discussões

Este trabalho de pesquisa apresenta algoritmos que permitem automatizar o processo de montagem das equações das taxas de acordo com as relações estequiométricas da reação, organização e resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias ou, então, não-lineares, para reações múltiplas em reatores, a fim de simular adequadamente os mesmos, possibilitando o projeto mais adequado.

3.1. Automatização matricial da estequiometria do problema

A fim de se comparar, posteriormente, os resultados com aqueles apresentados na literatura, tomar-se-á o seguinte conjunto de reações, para as quais há diversos dados disponíveis (Fogler; Gürmen, 2008):

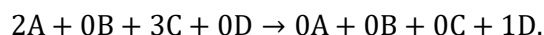
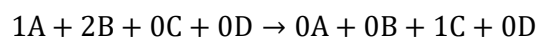


Nessas equações há, entre reagentes e produtos, quatro moléculas — que, doravante, serão tratadas neste trabalho como “componentes” — que participam das reações, denominadas A, B, C e D. Além disso, associados a cada um desses componentes, estão seus coeficientes estequiométricos.

A automatização do processo de estequiometria e leis de rede passa por reescrever as equações apresentadas de modo que todos os componentes participantes das reações apareçam em ambos os termos das mesmas, de onde se obtêm, para exemplo sugerido, a seguinte organização:

⁴ Disponível em: <https://www.scilab.org/>.





Partindo dessa organização, define-se duas matrizes, REAGENTES e PRODUTOS, cujos elementos são dados pelos coeficientes estequiométricos de cada componente nas reações e produtos. Nesse caso, tem-se

$$\text{REAGENTES} = [1 \ 2 \ 0 \ 0 \ 2 \ 0 \ 3 \ 0] \text{ e } \text{PRODUTOS} = [0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1].$$

Isso permite uma representação matricial das equações apresentadas na forma

$$\text{REAGENTES} \cdot x \rightarrow \text{PRODUTOS} \cdot x,$$

em que

$$x = [A \ B \ C \ D].$$

Para a construção das relações entre os coeficientes estequiométricos faz-se necessário, então, definir qual é, entre os elementos de x , os reagentes limitantes em cada equação. Para isso, define-se um vetor LIMITANTES, de ordem n , onde n representa o número de equações presentes na reação. Em cada linha desse vetor estará contido um número que indica qual linha do vetor x contém o reagente limitante da equação representada por essa linha.

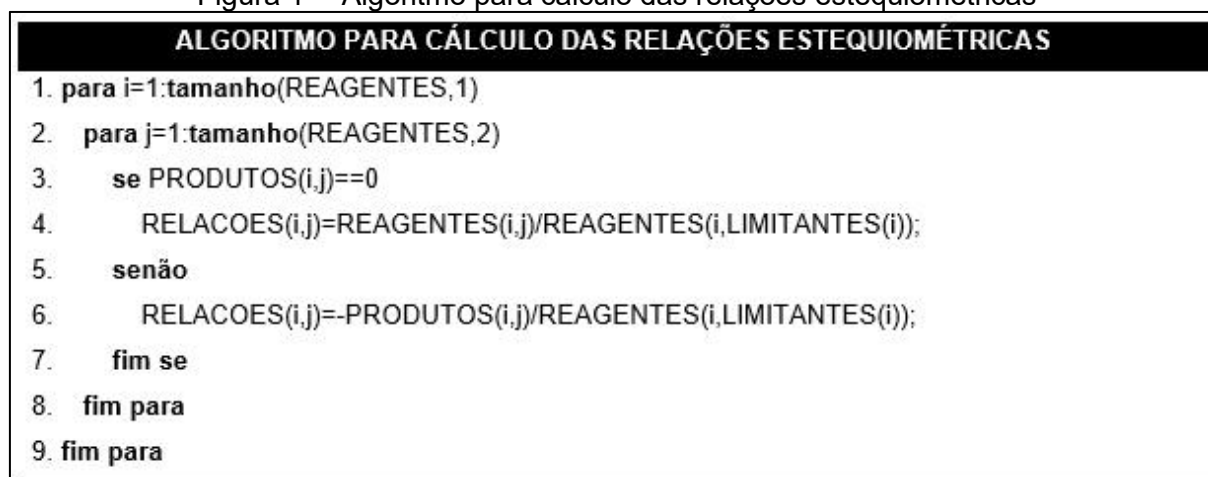
Para esse problema, tem-se, portanto,

$$\text{LIMITANTES} = [1 \ 3],$$

em que os reagentes limitantes são, respectivamente, A e C.

Com essas matrizes construídas é possível determinar um algoritmo que automatiza o cálculo das relações de rede entre as taxas de reação de cada um dos componentes A, B, C e D, apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Algoritmo para cálculo das relações estequiométricas



Fonte: Michelon (2018, p. 30).

Como resultado da aplicação do algoritmo, é gerada a matriz RELAÇÕES que, para o exemplo considerado, é dada por



$$\text{RELAÇÕES} = \left[\begin{array}{cccc} 1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{3} & 0 \end{array} \right].$$

Nela, cada elemento representa o valor pelo qual a lei da reação do reagente limitante da equação representada pela linha deve ser multiplicada. Já as colunas representam como a lei de reação em rede relacionada a cada elemento deve ser formada. Tomando, por exemplo, a terceira coluna, temos que $r_C = -r_{1A} + r_{2C}$ ou, ainda, na quarta $r_D = -\frac{1}{3}r_{2C}$.

Finalmente, define-se o vetor **CONCENTRAÇÃO** como aquele que indica a concentração atual de cada uma das componentes no reator. Representa-se esse vetor como

$$\text{CONCENTRAÇÃO} = [C_A \ C_B \ C_C \ C_D].$$

Pode-se, então, construir as taxas de reação associadas a cada reagente limitante usando o algoritmo apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Algoritmo para cálculo das reações limitantes

```

ALGORITMO PARA CÁLCULO DAS REAÇÕES LIMITANTES
1. para i=1:tamanho(REAGENTES,1)
2. REACOESLIM(i)=-k(i);
3. para j=1:tamanho(REAGENTES,2)
4. se REAGENTES(i,j)==0
5. não faça nada
6. senão
7. REACOESLIM(i)=REACOESLIM(i)*CONCENTRACAO(j)^REAGENTES(i,j);
8. fim se
9. fim para
10. fim para
    
```

Fonte: Michelin (2018, p. 31).

Finalmente, calcula-se o vetor **REAÇÕES**, representado por

$$\text{REAÇÕES} = [r_A \ r_B \ r_C \ r_D],$$

cujas linhas ficam definidas pelo produto matricial da transposta do vetor de reações limitantes por cada coluna da matriz de relações, como indicado no algoritmo presente na Figura 3.

Figura 3 - Algoritmo para cálculo do valor das taxas de reação

```

ALGORITMO PARA CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO
1. para i=1:tamanho(REAGENTES,2)
2. REACOES(i)=REACOESLIMITANTES*REL(:,i);
3. fim para
    
```

Fonte: Michelin (2018, p. 32).



3.2. Aplicação do algoritmo e comparação de resultados com a literatura

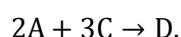
Apresenta-se, nesta seção, a comparação gráfica e numérica entre os resultados obtidos pela aplicação do algoritmo detalhado nesta pesquisa e aqueles apresentados na literatura usada como base para problemas envolvendo reatores dos tipos CSTR e PFR.

Reatores do tipo *Continuous-Stirred Tank Reactor* (CSTR) são biorreatores de fluxo contínuo utilizados principalmente para reações em fase líquida (Fogler, 2006), normalmente operados em estado estacionário e, neste trabalho, são considerados como perfeitamente misturados, de modo que a temperatura, concentração e taxa de reação internas não dependem da posição ou tempo.

Em comparação, os reatores do tipo *Plug-Flow Reactor* (PFR) são biorreatores tubulares que consistem em canos cilíndricos operados em estado estacionário e utilizados, geralmente, para tratamento de reações no estado gasoso (Fogler, 2006). Em reatores tubulares, os reagentes são consumidos continuamente conforme passam pelo reator, de modo que em sua modelagem considera-se que a concentração varia continuamente na direção axial ao longo do reator.

3.2.1. Determinação das concentrações de saída em um reator do tipo CSTR em fase líquida

O primeiro problema a ser tratado e cujos resultados serão comparados com aqueles disponíveis na literatura consiste na determinação das concentrações de A, B, C e D saindo de um reator CSTR em fase líquida, cujo volume de reação é de $V=2500\text{dm}^3$ e fluxo molar é de $v_0 = 100\text{dm}^3/\text{min}$. As equações de reação e reagentes limitantes, conforme citado no início desta seção, seguem o problema encontrado na literatura (Fogler; Gürmen, 2008), em que as equações de reação são dadas por



Sabe-se, ainda, que as concentrações de entrada são dadas por

$$C_0 = [C_{0A} \ C_{0B} \ C_{0C} \ C_{0D}] = [2 \ 2 \ 0 \ 0] \text{dm}^3$$

e que os coeficientes de reação associados aos reagentes limitantes, que são A e C, respectivamente, são tais que

$$k = [k_{1A} \ k_{2C}] = [10 \ 15] \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}\right)^2 / \text{min}.$$

De acordo Fogler e Gürmen (2008), considerando-se os vetores

$$F_0 = [F_{0A} \ F_{0B} \ F_{0C} \ F_{0D}], F = [F_A \ F_B \ F_C \ F_D] \text{ e } r = [r_A \ r_B \ r_C \ r_D],$$



as equações de balanço molar de um reator CSTR são modeladas, para cada componente desses vetores – aqui representados, por questão de simplificação, por F_{X0} , F_X e r_X com $X \in \{A, B, C, D\}$ – das equações na forma apresentada na equação abaixo

$$V = \frac{F_{X0} - F_X}{-r_X}.$$

Pode-se, contudo, reescrever cada uma destas equações como

$$F_{X0} - F_X + r_X V = 0$$

e, considerando que

$$F_{X0} - F_X = v_0(C_{X0} - C_X),$$

onde C_{X0} e C_X representam as concentrações de entrada e saída da componente X, é possível transformar o problema de determinação das concentrações de saída do reator em um problema de identificação das soluções de um sistema de equações não-lineares homogêneo da forma

$$0 = v_0(C_0 - \text{CONCENTRAÇÃO}) + V(\text{REAÇÕES}) = f(C).$$

Várias são as alternativas apresentadas na literatura para a solução desse tipo de problema (Datta, 1995). Entre elas, é possível citar o método do gradiente, o método do gradiente conjugado e os métodos de Newton (Griva; Nash; Sofer, 2009). Implementa-se, neste trabalho, uma alteração do método de Newton chamado de método de Levenberg-Marquardt (Ranganathan, 2004).

Após a implementação do algoritmo, criou-se uma sub-rotina para a determinação do valor das equações para cada iteração. Essa sub-rotina foi chamada de `resolve_cstr` e calcula as reações usando os algoritmos disponíveis nas Figuras 2 e 3 para, então, devolver como resultado o valor das equações dado pelo vetor DIMENSIONA, calculado como segue

$$\text{DIMENSIONA} = v_0(C_0 - \text{CONCENTRAÇÃO}) + V(\text{REAÇÕES}).$$

Para inicializar a resolução de um sistema de equações numericamente, é necessário definir uma sugestão inicial – também chamada de chute inicializador – a partir da qual o processo iterativo tentará conduzir à solução do sistema. Nesse caso, para garantir a coerência na comparação entre os dados obtidos e aqueles disponíveis na literatura, usa-se também o mesmo chute inicializador⁵,

$$C_{\text{INICIALIZADOR}} = [2 \ 1 \ 1 \ 0.1].$$

Levando-se em consideração que o problema conduz ao surgimento de um sistema de equações não-lineares, usa-se para determinar a solução desse sistema uma variação apresentada por Gavin (2016) do método de Levenberg-Marquardt, cuja implementação é apresentada na Figura 4.

⁵ Vale a pena abrir uma pequena discussão a respeito desta sugestão inicial. Haja vista que os métodos do tipo Newton costumam convergir apenas para vetores inicializadores dentro de uma região de convergência a partir da solução real do sistema, o ideal é que o chute não seja realmente arbitrário, mas sim minimamente embasado em valores esperados para a saída do reator em questão, a fim de garantir a estabilidade do método numérico aplicado.



Figura 4 – Algoritmo de Levenberg-Marquardt

```

LEVENBERG-MARQUARDT PARA REATOR CSTR EM FASE LÍQUIDA
1. subrotina J=gerajacobiana(CONCENTRACAO,v0,V,C0,k,REAGENTES,RELACOES)
2. parametros=CONCENTRACAO;epsi=0.0001;
3. para j=1:length(parametros);
4.     parametros_aux1=parametros;
5.     parametros_aux1(j)=parametros(j)+epsi;
6.     J1=resolve_cstr(parametros_aux1,v0,V,C0,k,REAGENTES,REL);
7.     parametros_aux2=parametros;
8.     parametros_aux2(j)=parametros(j)-epsi;
9.     J2=resolve_cstr(parametros_aux2,v0,V,C0,k,REAGENTES,REL);
10.    J(:,j)=(J1-J2)/(2*epsi*parametros(j));
11. fim para
12. fim subrotina

```

Fonte: Michelon (2018, p. 34).

Para o cálculo de cada iteração foi necessário, ainda, implementar um algoritmo capaz de determinar a matriz jacobiana para definir o passo de correção, conforme descrito na Figura 5.

Figura 5 – Algoritmo para determinação da matriz jacobiana

```

CÁLCULO DA JACOBIANA
1. subrotina J=gerajacobiana(CONCENTRACAO,v0,V,C0,k,REAGENTES,RELACOES)
2. parametros=CONCENTRACAO;epsi=0.0001;
3. para j=1:length(parametros);
4.     parametros_aux1=parametros;
5.     parametros_aux1(j)=parametros(j)+epsi;
6.     J1=resolve_cstr(parametros_aux1,v0,V,C0,k,REAGENTES,REL);
7.     parametros_aux2=parametros;
8.     parametros_aux2(j)=parametros(j)-epsi;
9.     J2=resolve_cstr(parametros_aux2,v0,V,C0,k,REAGENTES,REL);
10.    J(:,j)=(J1-J2)/(2*epsi*parametros(j));
11. fim para
12. fim subrotina

```

Fonte: Michelon (2018, p. 35).

Finalmente, após a implementação do método, foi possível estabelecer comparações com os resultados encontrados na literatura (Fogler; Gürmen, 2008). Fogler e Gürmen usam, para a resolução do problema em questão, o *software* chamado de *Polymath Plus*⁶, cuja licença individual custa US\$50 ao ano.

⁶ Disponível em: <https://polymathplus.org/#lic>.



Usando o *Polymath Plus*, é necessário construir todas as relações estequiométricas e equações anteriormente definidas manualmente. Posteriormente, esses dados são fornecidos ao programa de acordo com a Figura 6.

Figura 6 – Entrada fornecida ao *software Polymath* para a determinação das concentrações de saída do reator CSTR

Explicit equations		Nonlinear equations
1 k1a = 10	8 r2d = -1/3*r2c	1 f(Ca) = v*Cao-v*Ca+ra*V = 0
2 k2c = 15	9 rb = r1b	2 f(Cb) = v*Cbo-v*Cb+rb*V = 0
3 r2c = -k2c*Ca^2*Cc^3	10 ra = r1a+r2a	3 f(Cc) = -v*Cc+rc*V = 0
4 r1a = -k1a*Ca*Cb^2	11 Cao = 2	4 f(Cd) = -v*Cd+rd*V = 0
5 r1b = 2*r1a	12 Cbo = 2	
6 r2a = 2/3*r2c	13 rc = r1c+r2c	
7 r1c = -r1a	14 rd = r2d	
	15 V = 2500	
	16 v = 100	
	17 Scd = Cc/(Cd+0.001)	

Fonte: Fogler e Gürmen (2008).

O *solver* do *software* retorna, então, um relatório, apresentado na Figura 7, em que estão visíveis os valores determinados para as concentrações de cada componente A, B, C e D.

Figura 7⁷ – Resultados apresentados pelo *software* pago *Polymath* para o problema dado

POLYMATH Report				
Nonlinear Equations				
Calculated values of NLE variables				
	Variable	Value	f(x)	Initial Guess
1	Ca	0.5326529	-3.979E-13	2.
2	Cb	0.0848008	8.527E-14	1.
3	Cc	0.1929784	-7.354E-13	1.
4	Cd	0.2548737	2.345E-13	0.1

Fonte: Fogler e Gürmen (2008).

Utilizando-se o algoritmo matricial neste trabalho desenvolvido, as entradas necessárias ao programa são aquelas apresentadas na Figura 8.

⁷ f(x) é a nomenclatura de saída de resultado de uma função no *software Polymath*. Como é possível reparar, contudo, as variáveis em questão são as concentrações C e, como é possível observar nas entradas definidas na Figura 6, f(c) corresponde às equações na forma $0=v_0C_0-CONCENTRACAO+VREACOES$, que neste estudo nomeamos f(C).



Figura 8 – Entradas necessárias usando o algoritmo aqui desenvolvido

ENTRADAS DO ALGORITMO DESENVOLVIDO	
ENTRADA DAS EQUAÇÕES	
REAGENTES=	[1 2 0 0; 2 0 3 0]
PRODUTOS=	[0 0 1 0; 0 0 0 1]
DEFINE LIMITANTES (PARA CÁLCULO DAS REAÇÕES ELEMENTARES)	
LIMITANTES=	[1; 3]
ENTRADA DAS CONSTANTES DO PROBLEMA	
k=	[10; 15]; v0=[100]; V=[2500]
C0=	[2 2 0 0]
chute=	[2 1 1 0.1]

Fonte: Michelon (2018, p. 36).

Os resultados obtidos, por sua vez, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos com o algoritmo aqui desenvolvido

	C	f(C)	CINICIAL
CA	0.532652939728538	-0.000004012521003	2
CB	0.084800775066346	-0.000008202707619	2
CC	0.192978442980694	+0.000004012521110	1
CD	0.254873723458154	-0.000000000000018	0.1

Fonte: Michelon (2018, p. 37).

Comparando-se os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido neste trabalho com aqueles obtidos por Fogler utilizando o *Polymath*, é possível verificar que, levando o arredondamento realizado pelo *Polymath* em consideração, há ao menos sete algarismos significativos na solução determinada pelo método implementado. Assim, conclui-se que o algoritmo funcionou a contento e economizando o trabalho inicial de organização, modelagem e entrada das equações para seu funcionamento.

3.2.2. Plotagem dos gráficos das taxas de vazão em um reator PFR de fase líquida

Considere um reator PFR de fase líquida, no qual ocorram as reações definidas no problema anterior, cujos coeficientes de reação sejam iguais àqueles definidos na seção 3.1.2 e cuja taxa de vazão volumétrica é de $v_0 = 100 \text{ dm}^3/\text{min}$. Considere que as taxas de vazão molar na entrada do reator sejam dadas por

$$F_0 = [F_{0A} \ F_{0B} \ F_{0C} \ F_{0D}] = [200 \ 200 \ 0 \ 0] \text{ dm}^3,$$

e que o vetor de fluxos molares em dado tempo volumétrico é definido como

$$F = [F_A \ F_B \ F_C \ F_D],$$

e perceba que o vetor de concentrações é tal que

$$\text{CONCENTRAÇÃO} = \frac{1}{v_0} F.$$



Em um reator PFR, o balanço molar para o problema tratado conduz a um sistema de equações diferenciais ordinárias na forma

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B$$

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C$$

$$\frac{dF_D}{dV} = r_D$$

que pode ser reescrito, matricialmente, como

$$\frac{dF}{dV} = \text{REAÇÕES}$$

Levando-se em consideração que o problema conduz a um sistema de equações diferenciais ordinárias, opta-se pelo uso do método clássico de Runge-Kutta de quarta ordem (Datta, 1995) para a determinação da solução do problema.

As reações, em cada passo, foram determinadas usando o algoritmo matricial discutido na seção 3.1, sendo chamadas por uma subrotina chamada `resolve_pfr`. O algoritmo simplificado do método de Runge-Kutta (Datta, 1995) implementado pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Algoritmo de Runge-Kutta

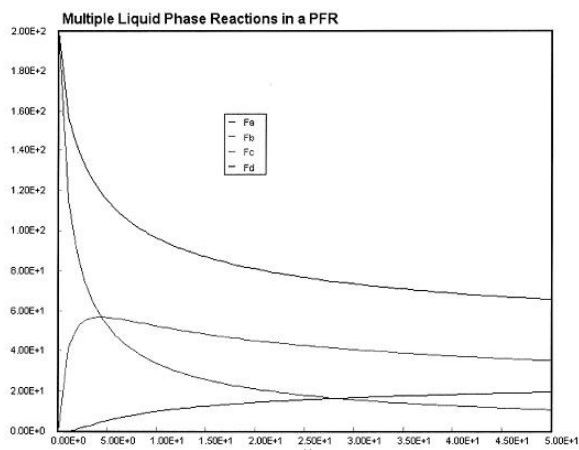
RUNGE-KUTTA ADAPTADO AO PROBLEMA
1. para $i=1:\text{tamanho}(v,1)$
2. $k1=\text{geraeq}(k,F(:,i),\text{REAGENTES},v(i),\text{REL},v0);$
3. $k2=\text{geraeq}(k,F(:,i)+h*k1/2,\text{REAGENTES},v(i)+h/2,\text{REL},v0);$
4. $k3=\text{geraeq}(k,F(:,i)+h*k2/2,\text{REAGENTES},v(i)+h/2,\text{REL},v0);$
5. $k4=\text{geraeq}(k,F(:,i)+h*k3,\text{REAGENTES},v(i)+h,\text{REL},v0);$
6. $F(:,i+1)=F(:,i)+h/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);$
7. fim para

Fonte: Michelon (2018, p. 38).

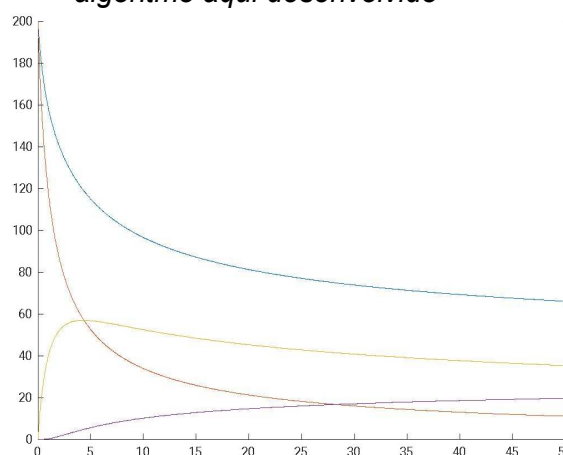
Após a aplicação do algoritmo, os gráficos das concentrações nos volumes de reação considerados foram plotados e comparados com aqueles determinados pelo relatório de saída do *Polymath*. Os dois gráficos podem ser visualizados na Figura 10.



Figura 10 – Gráfico dos fluxos molares em relação ao volume
 a) Gráfico de saída do *PolyMath* b) Gráfico de saída no *Scilab* usando o algoritmo aqui desenvolvido



Fonte: Fogler e Gürmen (2008).



Fonte: Michelon (2018, p. 39).

Uma comparação visual, contudo, não é suficiente para verificar se os resultados são coerentes. Desse modo, são apresentadas tabelas indicando valor inicializador, valor mínimo, máximo e final na determinação das concentrações em meio à execução do problema no *Polymath* – Figura 11 – e usando o algoritmo aqui apresentado, desenvolvido no *Scilab* – Tabela 2.

Figura 11 – Resultados apresentados pelo *software* pago Polymath

POLYMATH Report					
Ordinary Differential Equations					
Calculated values of DEQ variables					
	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Ca	2.	0.6611053	2.	0.6611053
2	Cb	2.	0.1107556	2.	0.1107556
3	Cc	0	0	0.5698423	0.3532135
4	Cd	0	0	0.1971362	0.1971362

Fonte: Fogler e Gürmen (2008).

Tabela 2 – Resultados apresentados pelo algoritmo construído neste trabalho

	Valor Inicial	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Final
CA	2	0.661102582727464	2	0.661102582727464
CB	2	0.110753944983936	2	0.110753944983936
CC	0	0	0.569879588799465	0.353211442861248
CD	0	0	0.197137194882262	0.197137194882262

Fonte: Michelon (2018, p. 40).

Como é possível perceber, os valores encontrados tanto usando o *software* pago, quanto na implementação aqui desenvolvida são suficientemente semelhantes para que sejam considerados numericamente equivalentes.

Desses resultados, conclui-se que o algoritmo matricial aqui desenvolvido permitiu simplificar o desenvolvimento de métodos para a resolução de problemas associados a



biorreatores, por anular a necessidade de cálculo e modelagem manual das equações de reação e estequiometria do problema, quando o reator está submetido apenas a reações elementares.

4. Considerações finais

Neste artigo, analisamos os modelos de reatores submetidos a múltiplas reações elementares a partir de Fogler e Gürmen (2008). Nossa contribuição foi o desenvolvimento de um algoritmo que automatiza matricialmente o cálculo das reações, fazendo-se uso de *software* livre que, quando submetido a testes comparando resultados com aqueles disponíveis na literatura selecionada, levou a resultados que convergem com aqueles encontrados em *software* pago.

Dessa forma, esperamos colaborar para o desenvolvimento de simulações numéricas que embasem projetos adequados de reatores em que ocorrem reações múltiplas, a partir da disponibilização de ferramentas gratuitas, o que universaliza o acesso. Além disso, com a automatização proposta, diminui-se a possibilidade de erros de natureza humana no processo de dimensionamento de reatores, contribuindo para a eficiência dos reatores instalados e, em decorrência disso, da energia produzida de forma sustentável.

A partir deste estudo, destacamos algumas perspectivas futuras para atingir objetivos propostos pelo estudo, como a criação de algoritmos que deem conta de todos os tipos de reatores presentes na obra de Fogler (2006), comparando-se resultados com aqueles disponíveis na literatura, e estudar a implementação de condições mais complexas, nas quais se tenha queda de pressão e alteração da temperatura interna, o que implica em atualização constante dos coeficientes de reação.

Referências

BORGES, F. Q. Crise de energia elétrica no Brasil: uma breve reflexão sobre a dinâmica de suas origens e resultados. **RECIMA21**, Jundiaí, SP, v. 2. n. 10, p. e210809, 2021. DOI: <https://doi.org/10.47820/recima21.v2i10.809>.

DATTA, B. N. **Numerical Linear Algebra and Applications**. 1. ed. New York: Brooks/Cole Publishing Company, 1995.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4. ed. Upper Saddle River: Pearson Education, 2006.

FOGLER, H. S.; GÜRMEEN, M. N. **Elements of Chemical Reaction Engineering: Strategies for Creative Problem Solving Website**. 4th Edition Team. 2008. University of Michigan. Disponível em: <http://umich.edu/~elements/>. Acesso em: 1 out. 2018.

GAVIN, H. P. **The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems**. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University. 2022. Disponível em: <https://people.duke.edu/~hpgavin/ExperimentalSystems/lm.pdf>. Acesso em: set. 2023.



GRIVA, I.; NASH, S. G.; SOFER, A. **Linear and Nonlinear Optimization**. 2. ed. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2009.

MICHELON, M. **Algoritmos numéricos para simulação e otimização de biorreatores com múltiplas reações elementares**. Orientadora: Juliana Fronza. Coorientadora: Marlene Guevara dos Santos. 2018. 45 p. Monografia (Especialização em Qualificação Docente em Ciências Naturais e Matemática) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves, RS, 2018.

RANGANATHAN, A. **The Levenberg-Marquardt Algorithm**. Honda Research Institute. 2004. Disponível em: http://www.ananth.in/Notes_files/lmtut.pdf. Acesso em: 19 out. 2018.

SOBRINHO, L. H. R. da S. **Estudo para aplicação da tecnologia de aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: um estudo de caso para o município de Magé/RJ**. Orientador: Amaro Olímpio Pereira Junior. 2021. 109 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2021. Disponível em: https://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Luiz_Henrique_Sobrinho.pdf. Acesso em: 28 dez. 2023.

VIEIRA, H. G.; POLLI, H. Q. O Biogás como fonte alternativa de energia. **Revista Interface Tecnológica**, Taquaritinga, SP, v. 17, n. 1, p. 388-400, 2020. DOI: <https://doi.org/10.31510/inf.v17i1.766>.

