3.07.99 - Engenharia Sanitária

DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO ANALÍTICO PARA A DIGESTÃO ANAERÓBIA A PARTIR DO PRINCÍPIO DA ENTROPIA MÁXIMA

Antonio C. Silveira[1]*, Ronan C. Contrera[2]
1. Estudante da Escola Politécnica da Unversidade de São Paulo (EP-USP)
2. Departamento de Hidráulica e Ambiental (PHA) da Escola Politécnica da Unversidade de São Paulo (EP-USP)

Resumo
A modelagem da Digestão Anaeróbia apresenta atualmente diversos desafios para o seu pleno desenvolvimento, principalmente devido à sua complexidade fenomenológica e à não-linearidade de suas relações. O presente trabalho aponta uma abordagem estatística para confrontar tais desafios, a partir do uso do Princípio da Entropia Máxima. Um novo modelo conceitual foi derivado para a taxa de crescimento microbiano específico, com base neste princípio. Foi analisada sua semelhança com o modelo de Monod, assim como as vantagens e as desvantagens de sua estrutura em relação ao mesmo. Por fim, conclui-se que o novo modelo, mesmo que conceitualmente adequado, não cumpre o papel de aprimorar a situação da modelagem da Digestão Anaeróbia; no entanto, o Princípio da Entropia Máxima se mostra adequado a melhor explorar o fenômeno, e abordagens alternativas para o seu uso são levantadas.

Palavras-chave: Bioprocessos; Cinética Microbiana; Biogás.

Trabalho selecionado para a JNIC: Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo (PRP-USP).

Introdução

A Digestão Anaeróbia (DA) é uma tecnologia de tratamento de resíduos orgânicos e águas residuárias de baixo custo de implantação, e uma alternativa para a mitigação das mudanças climáticas, devido à produção de biogás, um gás de alto poder calorífico que configura um recurso energético.

Em contrapartida, a DA é um fenômeno de alta complexidade cinética, com diversas comunidades microbianas atuantes, muitos produtos intermediários e vários processos físico-químicos presentes. Esse cenário faz com que a modelagem de processos anaeróbios seja muito baseada no empirismo, havendo uma carência por modelos conceituais simples e robustos.

O modelo mais completo que há atualmente é o *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1), um modelo dinâmico e genérico que estrutura processos bioquímicos e físico-químicos, com o intuito de criar uma base de cálculo comum para sua aplicação e expansão (BATSTONE et al., 2002). O ADM1 solidifica uma base comum para a modelagem da DA, um marco muito importante para o setor; no entanto, ele contempla 19 processos biológicos, 24 componentes bioquímicos e 97 parâmetros. Portanto a caracterização de cada um dos componentes e a estimativa dos valores dos parâmetros se torna uma tarefa complexa a ponto de sua utilização para fins operacionais e de projeto não ser vantajosa (CHERNICHARO, 2007).

Soma-se ainda a falta de conhecimento fenomenológico, a complexidade e a não-linearidade do processo aos desafios da modelagem, dificultando a validação do modelo frente a dados experimentais (WADE, 2020). Além do mais, a implementação do ADM1 para reatores heterogêneos se dá por equações diferenciais ordinárias não triviais, de difícil solução numérica. Portanto, para fins de controle de processo, análise de estabilidade e melhor compreensão fenomenológica, mais abordagens precisam ser exploradas

Parte da falta de conhecimento fenomenológico relativa à DA se dá no que tange a cinética das reações microbianas envolvidas, dado que cada etapa sua possui diferentes mecanismos cinéticos envolvidos. A expressão cinética mais amplamente utilizada na área de bioprocessos é a de Monod. Ela é uma racionalização empírica da expressão de cinética enzimática de Michaelis-Menten, e sua chegada estabelece a plataforma para a modelagem em bioengenharia (WADE, 2020). O modelo considera o crescimento microbiano por um substrato limitante, que resulta numa reação de ordem mista: para concentrações de substrato abaixo do valor da constante de saturação, a cinética é de 1ª ordem, e para valores acima dela, a cinética é de ordem zero:

$$\mu = \hat{\mu}\frac{S}{K_S + S} \tag{1}$$

em que μ é a taxa de crescimento específica, $\hat{\mu}$ é a taxa de crescimento específica máxima, S é a concentração de substrato e K_S é a constante de meia saturação.

Há muitas outras cinéticas aplicadas à DA, como a cinética de Andrews (1968), as cinéticas de superfície (VAVILIN et al. 1996; SANDERS et al., 2000) e a cinética de Contois (VAVILIN et al., 2008). No entanto, a maioria desses modelos segue uma abordagem determinística, em que as condições chaves do processo modelado são interpretadas como parâmetros, cujos valores se supõe fixos conquanto outras condições não modeladas também se mantenham fixas. Esta abordagem falha muitas vezes ao oferecer generalizações; para esta tarefa, uma abordagem estatística para a DA pode agregar valor ao entendimento que se tem sobre o fenômeno, pois, desconhecendo-se as grandezas físicas que mais influenciam na taxa cinética, ela pode fornecer distribuições de probabilidade acerca da evolução do processo.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo explorar uma abordagem estatística para o desenvolvimento de um novo modelo, a partir do Princípio da Entropia Máxima (PEM).

Metodologia

O PEM tem suas bases na Teoria da Informação, campo do conhecimento que se inaugura com o trabalho do matemático e engenheiro elétrico Claude Shannon (1916 - 2001), *A Mathematical Theory of Communication*. Nele, foi proposta uma grandeza que mede a informação produzida a cada transição de um sistema estocástico (SHANNON, 1948a, 1948b). Essa grandeza foi denominada Entropia da Informação, que pode ser elaborada como uma operação sobre uma Variável Aletória (VA) X:

$$H[X] = -\int_{\Omega} f(x) \cdot \ln f(x)\, dx \qquad (2)$$

em que H é a Entropia da Informação, $f(x)$ é a Função Densidade de Probabilidades (FDP) e Ω é o espaço amostral da VA X. O grande avanço desta formulação é correlacionar a informação produzida como proporcional às possibilidades de escolha – ou n° de eventos – do sistema, que por sua vez é proporcional à quantidade de incerteza quanto aos resultados do mesmo.

A partir deste resultado, Jaynes (1957) propôs o PEM como uma nova abordagem para os problemas de inferência estatística encontrados no campo da mecânica estatística. Seu trabalho encara o seguinte problema: com base em informações insuficientes sobre um dado fenômeno, como pode-se obter uma estimativa para uma propriedade sua, *de maneira menos enviesada?* A resposta apresentada é *a FDP que requer o menor número de suposições para ser válida*, que, segundo a Teoria da Informação, é aquela que que produz a maior incerteza quanto aos seus resultados, ou seja, a que produz a maior entropia. Portanto, essa distribuição pode ser obtida pela maximização da função Lagrangeana da sua entropia, conforme a expressão:

$$\max \quad H(f) + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \cdot r_i(x) \qquad (3)$$

em que $r_i(x)$ são as restrições do problema e λ_i são os multiplicadores de Lagrange. Essa abordagem se mostrou bastante útil na mecânica estatística (JAYNES, 1957), na hidráulica (CHIU, 1987, 1989; CHIU et al., 1993; LOFRANO et al., 2020), nas ciências biológicas (HARTE et al., 2008; DOBOVIŠEK et al., 2011) e em várias outras áreas do conhecimento. No entanto, não foi encontrada nenhuma menção na literatura à sua aplicação na DA.

Por se tratar de um método conceitual para a elaboração de um modelo, um modelo para a DA baseado no PEM tem o potencial de se ajustar à diferentes condições a partir dos seus parâmetros. Foram então adotadas premissas para o desenvolvimento de um modelo para taxa de crescimento microbiano específico, em função da concentração de substrato:

i. a concentração de substrato no meio é uma VA independente do modelo, e está limitada a um valor máximo (S_{max}), além do qual ela perde a propriedade física de substrato do meio;
ii. a taxa de crescimento específico é uma VA dependente da concentração de substrato no modelo;
iii. a taxa de crescimento específico é limitada a um valor máximo, que deve ocorrer quando a concentração de substrato é máxima; e
iv. a distribuição *a priori* da VA independente é considerada uniforme entre 0 e S_{max} (dado que o fenômeno modelado é independente do tempo, qualquer valor de concentração de substrato deve ser igualmente provável dentro da faixa de valores estabelecidas).

Estas premissas podem ser representadas, respectivamente, pelas expressões a seguir:

$$0 \leq S \leq S_{max} \qquad (4)$$

$$\mu = \mu(S) \qquad (5)$$

$$0 \leq \mu \leq \mu_{max} = \mu(S_{max}) \qquad (6)$$

$$F(S) = \int_0^S f(S)\, dS = \frac{S}{S_{max}} \qquad (7)$$

em que μ_{max} é a taxa de crescimento específico para S_{max} e $F(S)$ é a FDA da VA S. Para o desenvolvimento de um modelo a partir do PEM, será maximizada a entropia pela Eq. (3) – com a VA X equivalendo à VA μ – em função de $f(\mu)$. Para que ele seja o menos enviesado o possível, as restrições consideradas serão apenas às derivadas de implicações diretas de uma FDP – sua integral sobre todo o espaço amostral é igual a 1 e sua média é o valor esperado da VA μ – conforme as seguintes equações:

$$\int_0^{\mu_{max}} f(\mu)\, d\mu = 1 \qquad (8)$$

$$\bar{\mu} = \int_0^{\mu_{max}} \mu \cdot f(\mu)\, d\mu \qquad (9)$$

Resultados e Discussão

A partir do PEM e das premissas adotadas, chega-se à seguinte FDP *a priori* para a taxa de crescimento específico, e à seguinte relação entre μ e S, respectivamente:

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu_{max}} \cdot \frac{M}{e^M - 1}\, e^{M\frac{\mu}{\mu_{max}}} \qquad (10)$$

$$\mu(S) = \frac{\mu_{max}}{M} \ln\left[1 + (e^M - 1) \cdot \frac{S}{S_{max}}\right] \qquad (11)$$

em que $M = \lambda_2 \cdot \mu_{max}$ é o parâmetro de entropia, uma quantidade adimensional. Como forma de validação da consistência matemática da Eq. (11), pode-se verificar se sua média estatística (valor esperado), dada pela Eq. (9), é igual à sua média analítica sobre S. É possível desenvolver uma expressão que equivale a amdas as médias, conforme a Eq. (12) a seguir, concluindo-se, portanto, que a relação entre μ e S é matematicamente válida frente às hipóteses admitidas.

$$\int_0^{\mu_{max}} \mu \cdot f(\mu)\, d\mu = \frac{1}{S_{max}} \int_0^{S_{max}} \mu(S) dS = \mu_{max}\left(\frac{e^M}{e^M - 1} - \frac{1}{M}\right) \qquad (12)$$

Conforme proposto por Chiu (1988), o parâmetro de entropia é uma medida da uniformidade da distribuição das taxas de crescimento: quanto menor for o valor de M, mais linear será a relação entre a VA dependente e a VA independente. Como a FDP da VA independente é conhecida, este parâmetro pode ser interpretado como a quantidade de “incerteza” que se tem sobre a distribuição da VA dependente. A Figura 1 apresenta as relações entre μ/μ_{max} e S/S_{max} para diferentes valores de M. Quando M tende a zero, a relação entre as variáveis se torna linear; quando M tende ao infinito, o valor de μ é igual ao de μ_{max} para todos os valores de $S \neq 0$.

Nota-se que a relação entre μ e S do modelo proposto se assemelha ao modelo de Monod apresentado na Eq. (1). Este fato era esperado, já que uma premissa do modelo foi que a taxa de crescimento seria limitada a um valor máximo. As principais diferenças entre ambos são: (i) há um grau de liberdade a mais no modelo proposto do que no modelo de Monod, devido ao parâmetro adicional; e (ii) o valor da taxa de crescimento máxima é atingido quando $S = S_{max}$, ao contrário do modelo de Monod, em que o crescimento máximo é aproximado assintoticamente.

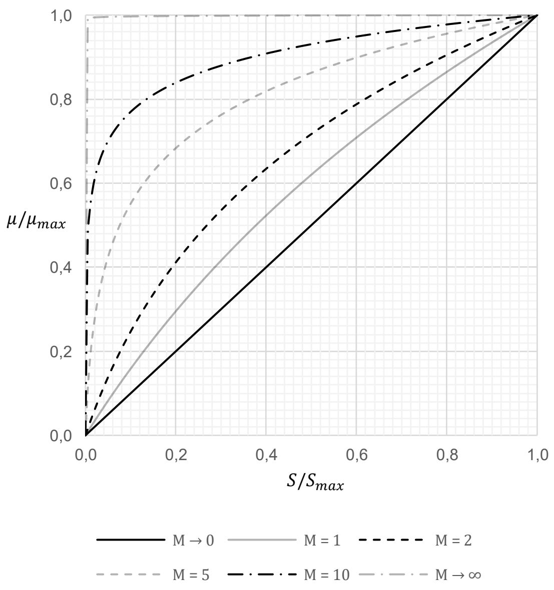

Figura 1: Distribuições das taxas de crescimento específico em função da concentração de substrato e de M (elaboração própria).

Como vantagem, é notável que, por ter mais um grau de liberdade, o modelo proposto possui potencial de se adequar melhor a diferentes condições biológicas, algumas das quais o modelo de Monod pode não ter boa aplicabilidade. Além do mais, é razoável do ponto de vista físico que exista uma taxa de crescimento máxima.

Como desvantagem, os seus parâmetros M e S_{max} não possuem relação clara com grandezas físicas mensuráveis, ao contrário da constante de saturação (K_S) no modelo de Monod. Esta qualidade dificulta a replicação de seus valores entre diferentes condições experimentais.

Conclusões

O modelo proposto pelo vigente trabalho se mostrou conceitualmente adequado, verificando a aplicabilidade do PEM e de uma abordagem estatística no contexto da DA. No entanto, o modelo a princípio não traz nenhuma compreensão fenomenológica adicional ao crescimento microbiano específico, principalmente se tratando do parâmetro de entropia *M*, sem interpretação física clara. Seria necessário calibrar o modelo proposto frente a dados de distintas condições experimentais, para que assim seja possível interpretar a variação do valor de *M* em função dessas condições.

Quanto à possibilidade de integrar o modelo proposto à modelagem no ADM1, percebe-se que ele não resolve os problemas levantados, pelo contrário: há um aumento no número de parâmetros a serem estimados e o modelo dinâmico se torna ainda mais não-linear e de difícil solução numérica.

Por outro lado, a boa aplicabilidade do PEM leva a crer que há outras abordagens em que a aplicação do PEM traria resultados mais promissores para a DA. Uma delas seria interpretar a taxa de crescimento da biomassa como o valor esperado de uma VA; essa VA representaria a ocorrência da conversão de uma unidade de substrato em uma unidade de biomassa, e sua FDP *a priori* seria obtida a partir do PEM. Outra possível abordagem seria interpretar os parâmetros dos modelos cinéticos já conceituados como VA's, e não como variáveis determinísticas para cada condição modelada. Deste modo, seus valores poderiam ser analisados por meio de inferência estatística, obtendo-se suas distribuições *a priori* por meio do PEM.

Referências bibliográficas

ANDREWS, J. F. A Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. X, p. 707–723, 1968.

BATSTONE, D. J. et al. **The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)**. [s.l]. 2002

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios**. [s.l.] Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 2007. v. 5

CHIU, C.-L. ENTROPY AND PROBABILITY CONCEPTS IN HYDRAULICS. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 113, n. 5, p. 583–599, 1987.

CHIU, C.-L. VELOCITY DISTRIBUTION IN OPEN CHANNEL FLOW. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 115, n. 5, p. 576–594, 1989.

CHIU, C.-L.; LIN, G.-F.; LU, J.-M. APPLICATION OF PROBABILITY AND ENTROPY CONCEPTS IN PIPE-FLOW STUDY. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 119, n. 6, p. 742–756, 1993.

DOBOVIŠEK, A. et al. Enzyme kinetics and the maximum entropy production principle. **Biophysical Chemistry**, v. 154, n. 2–3, p. 49–55, mar. 2011.

HARTE, J. et al. Maximum Entropy and the State-Variable Approach to Macroecology. **Ecology**, v. 89, n. 10, p. 2700–2711, 2008.

JAYNES, E. T. Information Theory and Statistical Mechanics. **Physical Review**, v. 106, n. 4, p. 620–630, 1957.

LOFRANO, F. C. et al. New General Maximum Entropy Model for Flow Through Porous Media. **Transport in Porous Media**, v. 131, n. 2, p. 681–703, 1 jan. 2020.

SANDERS, W. T. M. et al. **Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/41/3/17/427164/17.pdf>.

SHANNON, C. E. A Mathematical Theory of Communication. **The Bell System Technical Journal**, v. 27, n. 3, p. 379–423, 1948a.

SHANNON, C. E. A Mathematical Theory of Communication. **The Bell System Technical Journal**, v. 27, n. 4, p. 623–656, 1948b.

VAVILIN, V. A. et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste Management**, v. 28, n. 6, p. 939–951, 2008.

VAVILIN, V. A.; RYTOV, S. V; YA LOKSHINA, L. A Description of Hydrolysis Kinetics in Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter. **Bioresource Technology**, v. 26, p. 229–237, 1996.

WADE, M. J. Not just numbers: Mathematical modelling and its contribution to anaerobic digestion processes. **Processes**, v. 8, n. 8, 1 ago. 2020.