



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL
ROBSON WILSON SILVA PESSOA

q-formalismo na dinâmica adaptativa por
Extremum Seeking e na Termodinâmica de
eletrólitos no contexto da digestão anaeróbia





Universidade Federal da Bahia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial - PEI
Escola Politécnica

***q*-formalismo na dinâmica adaptativa por Extremum Seeking e
na Termodinâmica de eletrólitos no contexto da digestão
anaeróbia**

Robson Wilson Silva Pessoa

Tese apresentada como requisito parcial para
conclusão do Doutorado em Engenharia Industrial

Orientadores

Prof. Dr.a Karla Patrícia Oliveira Esquerre

Prof. Dr. Tiago Roux Oliveira

Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz

Salvador
2023

P475 Pessoa, Robson Wilson Silva.
q-formalismo na dinâmica adaptativa por extremum seeking e na termodinâmica de eletrólitos no contexto da digestão anaeróbia / Robson Wilson Silva Pessoa. – Salvador, 2023.
107 f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Karla Patrícia Oliveira Esquerre.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Roux Oliveira.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Não extensividade. 2. Busca extremal. 3. Reatores Anaeróbios. 4. Interações de longo alcance. I. Esquerre, Karla Patrícia Oliveira. II. Oliveira, Tiago Roux. III. Queiroz, Luciano Matos. IV Universidade Federal da Bahia. V. Título.

CDD: 530.13

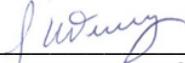
“q-formalismo na dinâmica adaptativa por Extremum Seeking e na Termodinâmica de eletrólitos no contexto da digestão anaeróbia”.

Robson Wilson Silva Pessoa

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

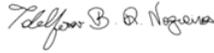
Prof. Dra. Karla Patrícia Oliveira Esque 
Doutora em Engenharia Química pela Unicamp, Brasil, 2003

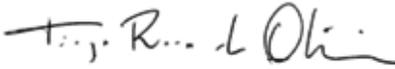
Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz 
Doutor em Engenharia Civil pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2009)

Prof. Dr. Enrique Lopez Droguett 
Doutor em Engenharia de Confiabilidade, pela University of Maryland at College Park, EUA, 1999

Prof. Dr. Ignacio Sebastián Gomez 
Doutor em Física, pela Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2016

Prof. Dr. Diego Lima Medeiros 
Doutor em Engenharia Industrial, pela Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2019

Prof. Dr. Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira 
Doutor em Engenharia Química e Biológica, pela Universidade do Porto, Portugal, 2018

Prof. Dr. Tiago Roux Oliveira 
Doutorado em Engenharia Elétrica, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010

Dedicatória

Dedico à Juliana, filhas, mãe, família, amigos e cientistas.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Universidade pelo acolhimento nessas duas últimas décadas. São muitas pessoas que devo saudar, mas me concentrarei naquelas que estive conectado de forma mais próxima e que promoveram meu interesse e permanência na universidade ao longo dos anos. Primeiro aos professores José Geraldo e Padilha, por abrirem as portas para a ciência. Ao prof^o Asher por despertar o interesse pela ciência além dos limites convencionais. Ao prof^o Ernesto, é injusto um espaço tão pequeno para descrever a sua sapiência e contribuição de seus diversos textos e horas dedicadas ao compartilhamento do conhecimento da Mecânica Estatística não Extensiva. Agradecer ao prof^o Luciano e prof^a Elaine que promoveram as conversas mais sensatas e ricas do universo da engenharia. Ao prof^o Tiago agradeço por mostrar que é possível nos deslumbrarmos com conhecimentos novos e com muito trabalho e rigor científico. E especialmente agradeço à prof^a Karla, pela amizade, inquietude e provocação diária, me ajudou a despertar para muitas dimensões, com o desejo de que tudo deve melhorar e por nos promover esse espaço que é o Gamma e também a todos do projeto Ciência de Dados na Educação Pública.

Sou grato aos amigos do Gamma pelos diversos aprendizados. Ao pesquisador Carlos Mendes por desbravar o tema de digestão anaeróbia. À Júlia, agradeço em especial, pelas tardes de debate sobre um dos tópicos dessa tese. Agradeço à Felipe, que foi corajoso ao enfrentar um tema tão desafiador na graduação. A Edilson, Tatiane e Robson do PEI agradeço pelo longo suporte. Agradeço aos amigos do início da trajetória, Leonardo, Márcio, Carol, Marcos, Reiner, Isabel, Daniel e Raony.

Agradeço à Juliana por me apoiar incondicionalmente, sem a sua companhia não teria forças. Agradeço também a minha mãe e familiares por compreender os desafios e a distância. Ao meu irmão, cunhado e sogros, não teria como retribuir o tanto que me ajudaram. Em memória, agradeço a Daniel e a meu pai, duas pessoas que eu gostaria que estivessem presentes nesse momento tão singular.

Agradeço também às instituições de fomento que me permitiram não somente a participação no doutorado, mas tantas outras experiências ao longo da minha vida acadêmica. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

Resumo

Inspirado nos trabalhos matemáticos desenvolvidos na Mecânica Estatística não Aditiva, com suas funções, álgebra e trigonometria extensamente aplicadas a sistemas complexos, são realizadas duas propostas nesta tese que implicam em consequências no contexto de sistemas dinâmicos não lineares e na termodinâmica de eletrólitos, que orbitam entorno da modelagem da digestão anaeróbia em reatores. A primeira contribuição trata da proposição de um algoritmo extremum seeking modificado com uma função oriunda da q -trigonometria de Borges com consequência no aumento da velocidade da busca ao extremo e minimização às perturbações externas. Esse resultado é demonstrado analiticamente pela apresentação da estabilidade assintótica no sentido de Lyapunov. A segunda proposta, está no contexto das interações de longo alcance tipicamente apresentada pelo comportamento em soluções eletrolíticas e modeladas pelo potencial de Debye-Hückel, sendo este potencial generalizada pela função q -exponencial, que permite, de forma simples, representar as propriedades de tensão superficial e coeficiente de atividade iônica médio, importantes para muitas aplicações em sistemas químicos, biológicos e ambientais. Na investigação das hipóteses termodinâmicas simplificadoras adotadas no ADM1 para o equilíbrio do biometano, verifica-se que são suficientes para representar o sistema do estudo de caso, diferente do comportamento do dióxido de carbono que é dependente das reações de equilíbrio químico e de eletrólitos. Adicionalmente, é confirmado o aumento de velocidade, abrangência do domínio de busca e redução da perturbação residual pela aplicação do algoritmo extremum seeking generalizado. Por fim, é demonstrado como o potencial de Debye-Hückel generalizado é capaz de estimar propriedades como a tensão superficial e o coeficiente de atividade iônica médio para faixas amplas de concentrações iônicas.

Palavras-chave: Não extensividade, Busca Extremal, Reatores Anaeróbios, Interações de Longo Alcance

Abstract

Inspired by the mathematical works developed in Nonadditive Statistical Mechanics, with their functions, algebra and trigonometry, extensively applied to complex systems, are realized two proposals in this thesis which imply in consequences in the context of the non-linear dynamic system and in the thermodynamic of electrolytes, that orbit surround the anaerobic digestion in reactors. The first contribution talks about the proposition of an algorithm extremum seeking modified by a function from q -trigonometry of Borges with consequence in the increase of the speed in the search of the extreme and the minimum of the external disturbances. This result is analytically demonstrated by the presentation of the asymptotic stability according to Lyapunov. The second proposal, is in the context of the long-range interaction context typically presented by the behavior in electrolyte solutions and modelled by the potential of Debye-Hückel, which this potential is generalized by the q -exponential function, which allows, in a simple way, to represent the superficial tension properties and mean ionic activity coefficient, important to many applications in chemical, biological and environmental systems. In the investigation of thermodynamic hypothesis simplifying adopted in the ADM1 to the balance of the biomethane, it is verified that they are enough to represent the system of the study case, different from the behavior of the carbon dioxide, which is dependable from the chemical and electrolyte equilibrium reactions. In addition to that, it is confirmed the increase of velocity, the breadth of the domain and the reduce of the residual disturbance of the application of the generalized extremum seeking algorithm. Lastly, it is demonstrated how the potential of generalized Debye-Hückel is capable of estimate properties such as the superficial tension and the average of mean ionic activity coefficient to the wide ranges of ionic concentrations.

Keywords: Non extensivity, Extremum Seeking, Anaerobic Reactors, Long Range Interactions

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Justificativa	1
1.2	Delimitação da pesquisa	4
1.3	Objetivos	7
1.4	Estrutura do trabalho	8
2	Funções oriundas da Mecânica Estatística não Extensiva	9
2.1	Propriedades da função q -exponencial	10
2.2	Aspectos da q -trigonometria	15
2.3	Propriedades das funções q -trigonométricas	17
2.4	Transformadas de q -Laplace e aplicações às funções circulares	19
3	Algoritmos Extremum Seeking Generalizados	21
3.1	Problema geral de controle de sistemas dinâmicos	21
3.2	Introdução ao Extremum Seeking	22
3.2.1	Teoria da estabilidade	24
3.2.2	Definições de notações e normas	24
3.2.3	Extremum seeking	24
3.3	Extremum Seeking generalizado	29
3.4	Sintonia e adaptabilidade à perturbações	35
4	Modelos generalizados de interações de longo alcance	38
4.1	Potencial de Debye-Hückel	39
4.1.1	Geometria esférica	42
4.1.2	Geometria Plana	42
4.1.3	Geometria Cilíndrica	44
4.2	Tensão Superficial e Coeficiente de Atividade	46
4.3	Ajuste de parâmetros do modelo	48

5 Modelos de digestão anaeróbia	50
5.1 Sistemas biológicos	50
5.1.1 Cinética de Monod-Haldane	50
5.2 Modelo de Digestão Anaeróbia n. 1 (ADM1)	52
5.2.1 Dinâmica do modelo de um reator anaeróbio-anóxico para reações de re- moção de carbono e nitrogênio	52
5.3 Modelos Termodinâmicos	56
6 Resultados e discussões	62
6.1 Parte I: Extremum Seeking	63
6.2 Parte II: Equilíbrio termodinâmica	70
6.3 Parte III: Potenciais eletrostáticos	76
7 Conclusões	79
7.1 Parte I: Extremum Seeking	79
7.2 Parte II: Equilíbrio termodinâmico	80
7.3 Parte III: Interações de longo alcance	81
7.4 Trabalhos futuros	82

Lista de Figuras

2.1	Comportamento da função q -exponencial.	11
2.2	Comportamento de funções combinadas à q -exponencial.	13
2.3	A função $\sin_q(\omega t)$ versus t	16
3.1	Diagrama esquemático do <i>Extremum seeking</i> para um mapa estático de entrada única.	25
3.2	Diagrama do <i>extremum seeking</i> generalizado.	31
3.3	Comportamento dos termos das integrais de média temporal da equação Equação (3.36).	33
4.1	Potencial adimensionalizado como função da distância adimensional $x = \kappa r$ para a geometria esférica.	43
4.2	Potencial adimensionalizado como função adimensional para a geometria plana.	44
4.3	Potencial adimensionalizado como função da distância para a geometria cilíndrica.	46
6.1	Mapeamento da função objetivo, fluxo de metano em função da taxa de diluição.	64
6.2	Comportamento do fluxo de metano em função do tempo.	64
6.3	Avaliação numérica da região de convergência entorno do valor ótimo.	65
6.4	Tempo de resposta da saída de metano.	66
6.5	Tempo de resposta da diluição para diferentes condições iniciais de diluição.	66
6.6	Comportamento da vazão de efluente para diferentes sintonias do <i>extremum seeking</i> generalizado.	67
6.7	Comportamento da concentração de metano na saída do reator para diferentes configurações <i>extremum seeking</i> generalizado.	68
6.8	Desempenho do algoritmo <i>extremum seeking</i> para sistemas sujeitos a perturbações.	69
6.9	Caso 1: Comparação da predição da concentração de gases no modelo ADM1 e simulador.	71

6.10	Caso 1: Comparação da predição da concentração de metano para corrente líquida (S_{CH_4}).	71
6.11	Caso 2: Comparação da predição da concentração de CO_2 e HCO_3^- .	72
6.12	Caso 2: Comparação da predição do pH.	73
6.13	Caso 3: Comparação da predição da concentração de HCO_3^- .	74
6.14	Comparação entre modelo de Schmutzer modificado (linha tracejada preta) e o modelo generalizado da tensão superficial.	77
6.15	Influência do parâmetro q_b sobre o coeficiente de atividade iônico médio	78

Lista de Tabelas

5.1 Matriz do balanço estequiométrico para componentes solúveis	56
5.2 Parâmetros da composição do efluente.	56
6.1 Percentual de metano dissolvido na fase líquida.	70
6.2 Parâmetro q ajustado para dados de tensão superficial de solução de eletrólitos.	76

Lista de Símbolos

- S Entropia
- Ω Número de microestados acessíveis
- k_B Constante de Boltzmann
- V Volume
- E Energia
- S_q Entropia de Tsallis
- q Parâmetro de não aditividade da entropia
- p_i Probabilidade do estado i
- $\theta(t)$ Entrada do mapa estático
- θ^* Valor ótimo do parâmetro do mapa estático
- $\hat{\theta}(t)$ Valor estimado em tempo real de θ^*
- $\tilde{\theta}(t)$ Erro entre $\hat{\theta}(t)$ e θ^*
- ω Frequência do *dither*
- ω_q Frequência do *dither* generalizado
- ω_h Frequência do filtro passa alta
- a Amplitude do *dither*
- a_1 Amplitude do *dither* generalizado para $q = 1$
- a_q Amplitude do *dither* generalizado para $q \neq 1$
- y Saída do sistema

- k Ganho do algoritmo extremum seeking clássico
- ψ Potencial Eletrostático
- ρ Densidade de carga
- ϵ_0 Permissividade elétrica no vácuo
- ϵ_r Permissividade relativa do meio
- C_m Molalidade
- r Eixo radial
- $c_{i,\infty}$ Número de íons de cada espécie i por volume na camada *bulk*
- z_i Valência de cada espécie i
- e Carga elementar
- T Temperatura
- κ^{-1} Comprimento de Debye
- F^S Energia livre na superfície entre duas fases
- $\Gamma_{(i \neq j)}^{(1)}$ Quantidade de íons adsorvidos na superfície
- μ_i Potencial químico
- a_i Coeficiente de atividade da espécie i
- σ Tensão superficial
- q_b Parâmetro de deformação do potencial da atmosfera iônica
- $\mu_{i,max}$ Taxa limite de crescimento de células i
- S_1 Concentração de substrato orgânico
- K_{S_1} Concentração de substrato orgânico para a $\mu_{1,max}/2$
- S_2 Concentração de substratos orgânicos secundários
- X_1 Concentração de bactérias acidogênicas
- X_2 Concentração de bactérias metanogênicas

- D Taxa de diluição do reator
- V_{liq} Volume da fase líquida do reator
- $S_{in,i}$ Concentração do substrato orgânico i na alimentação do reator
- $S_{liq,i}$ Concentração do substrato orgânico i no meio líquido do reator
- $S_{gas,i}$ Concentração do componente i no meio gasoso do reator
- S_{CH_4} Concentração de metano metano na forma líquida
- S_k Concentração de espécie químicas iônicas, gases ou inertes k
- S_I Concentração de inertes
- S_{IN} Concentração de nitrogênio inorgânico
- S_{IC} Concentração de carbono inorgânico
- ρ_j Taxa cinética da reação j
- $\nu_{i,j}$ Coeficiente estequiométrico do componente i na reação j
- I_{nox} Fator de inibição de N-óxidos
- $k_{m,j}$ Velocidade máxima específica do consumo do componente
- k_L Coeficiente Global de transferência de massa
- $P_{gas,i}$ Pressão parcial do gás i
- q_{gas} Fluxo de gás
- $K_{H,i}$ Coeficiente da Lei de Henry para o gás i
- Y_j Coeficiente de conversão de biomassa do processo j
- X_i Concentração de materiais particulados ou decompositores

1 Introdução

Quel ch'ella par quando un poco sorride, non si pò dicer né tenere a mente, sì è novo miracolo e gentile.

Dante Alighieri soneto da Vita Nuova

1.1 Justificativa

A Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO-92), realizada em 1992 no Rio de Janeiro, é um marco internacional para o estabelecimento de compromissos ambientais, sendo materializada na adoção do documento *Agenda 21*, instrumento de planejamento de uma sociedade sustentável fruto dos princípios previamente estabelecidos no relatório Brundtland de 1987, que foi iniciado desde 1983 pelo World Commission on Environment and Development (WCED) fruto do reconhecimento de problemas ligados a pobreza do hemisfério Sul e àqueles ligados aos padrões de consumo e modos de produção do Norte. Quase quatro décadas após a definição de marcos conceituais e regulatórios de práticas ambientais mais sustentáveis, o século 21 tem um quinto dos seus anos marcados pela intensificação das mudanças climáticas e principalmente pela alta perda de biodiversidade, como inicialmente apontado pelo rompimento dos limites planetários seguros para a humanidade, metodologia desenvolvida por (ROCKSTRÖM et al., 2009). Nesta tese é investigado um dos principais gases de efeito estufa (GEE), o metano, sendo que a redução da sua emissão para a atmosfera é um dos principais caminhos para limitar o aumento de temperatura até 1,5° C em relação a média pré-industrial.

O metano é um gás constituído de estrutura molecular geométrica tetraédrica, possuindo um átomo de carbono central e quatro de hidrogênio dispostos de forma equidistante, a molécula de metano embora aparentemente simples, está presente em diversos processos naturais, seja de natureza físico-química, biológica ou geológica. Também é insumo de diversas rotas produtivas, por exemplo para a síntese de uréia (DAVEY; WURZEI, 2010), na qual o metano que compõem o gás natural é reagente convertido a CO_2 . Seu papel como recurso energético

tem destaque entre os biocombustíveis, seja pelo alto poder calorífico, disponibilidade no gás natural e atualmente em maior escala presente na digestão anaeróbia de resíduos sólidos ou pela rota de tratamento de efluentes industriais.

Segundo a Agência Internacional de Energia (em inglês, *International Energy Agency*), os biocombustíveis tem relevância na matriz energética brasileira, contudo esta parcela identificada como Bio/waste é constituída das contribuições de biodiesel, etanol, biogás de aterros e biometano, obtidos a partir do tratamento de esgoto ou efluentes industriais (AGENCY, 2021). Dados disponibilizados pela Empresa Energética Brasileira (EPE), demonstram que a repartição da oferta interna de energia para o ano de referência 2020 é formada por fontes de energia renováveis 48,4%, enquanto que 51,6% são de fontes não-renováveis. Deste total, 7,7% é formado por *Outras fontes renováveis*¹ das quais apenas 1,4% corresponde ao biogás². Entre as *Outras fontes renováveis* o biogás está na segunda posição quanto ao avanço da produção de energia em toneladas equivalente de petróleo (tep), com variação estimada de 15,7%, enquanto a energia solar aumentou 61,4%.

A ampla importância do biogás na economia mundial, particularmente biometano, não esconde os riscos pelos quais as suas emissões na atmosfera são igualmente importantes. O balanço de metano realizado por meio de métodos *bottom-up* e *top-down* fez com que (KIRSCHKE et al., 2013) concluísse que embora sejam conhecidas as fontes e sumidouros de metano, há elevada incerteza quanto à concentração na atmosfera. Para ajudar na compreensão do recorte desta tese adotou-se a classificação de (KIRSCHKE et al., 2013) quanto à origem do metano, portanto é possível agrupá-lo nas categorias biogênico, termogênico e pirogênico quando se trata do balanço global na atmosfera:

- *biogênico* - oriundo de processos de degradação biológica natural de resíduos sólidos presentes na natureza, seja na fase líquida ou sólida;
- *termogênica* - formado por milhões de anos por meio de processos geológicos;
- *pirogênico* - resultante da queima incompleta de florestas e carbono presente no solo, bem como biomassa ou combustíveis fósseis.

Nesta tese é lançado o olhar sobre o metano que biogênico, particularmente pela aplicação deste conceito como princípio elementar dos reatores anaeróbios. Ou seja, o foco principal dá-se no sentido industrial da produção metano e as tecnologias entorno do processo de tratamento de efluentes e resíduos, não exatamente como um simples processo biológico natural.

O importante papel do metano na natureza em diferentes escalas temporais e diversos processos de formação e consumo, bem como os custos ambientais da sua presença na atmosfera,

¹Outras fontes renováveis é formada por: lixo, biodiesel, eólica, outras biomassas, solar, biogás, gás industrial de carvão vegetal.

²Balanço Energético Nacional - Relatório Síntese 2021/Ano Base 2020

tem sido fonte de mobilização internacional para tornar seu uso mais eficiente do ponto de vista da produção e ambiental. O metano (CH_4) é considerado um dos mais importantes *gases of greenhouse effect* (GHG)³, tendo potencial de aquecimento global 28 vezes pior que o CO_2 (POSSETTI et al., 2019). Segundo Mannina et al. (2016 apud TREICHEL; FONGARO, 2019), cerca de 9% das emissões totais de metano para atmosfera, devido à ação antrópica, ocorrem nas estações de tratamento de efluentes (ETE).

O relatório de Avaliação Global de Metano⁴ afirma que uma redução de 45% nas emissões deste gás seria necessária para o ano de 2030, para que assim a temperatura média do planeta não ultrapasse a marca de 2° C. De acordo com o Programa Ambiental das Nações Unidas e a coalizão do Clima e Ar Limpo (2021) existem medidas de controle direcionadas prontamente disponíveis que podem reduzir mais de 30% das emissões de metano antropogênicas projetadas nesta década. Um passo importante foi dado durante a 26ª Conferência das Nações Unidas (COP26) para formar uma *framework* para a Convenção das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em Glasgow em 2021. Pela primeira vez, uma quantidade expressiva de países (105) assinou o Compromisso Global de Metano voluntário e não vinculativo. Esses países prometeram cortar seu metano em pelo menos 30% até 2030. Entre os signatários estão os 15 maiores emissores de metanos tais como o Brasil, Nigéria e Canadá (PRISECARU, 2021). Ao longo dos anos, pesquisadores e técnicos destacaram que um dos principais benefícios da aplicação em larga escala do tratamento anaeróbio de águas residuais é a possibilidade de recuperar energia do biometano. O poder calorífico inferior (PCI) do metano (CH_4) é $35,9 MJ.Nm^{-3}$ (LOBATO; CHERNICHARO; SOUZA, 2012), baseado num percentual de metano entre 70-81% presente no biogás, estima-se que o PCI do biogás está aproximadamente entre 25,1 e 29,1 $MJ.Nm^{-3}$, ou seja, de 78,9% e 91,5% do PCI do gás natural típico que é $31,8 MJ.Nm^{-3}$ (BRASIL, 2021).

Depois da remoção dos contaminantes, biometano de digestores anaeróbios tem a mesma qualidade como gás natural e pode ser fornecido a usinas e indústrias via infraestrutura de suprimento de gás natural (REPELE et al., 2014). Devido a possibilidade de substituição de total ou parcial do suprimento de gás natural por biometano na Europa, (STÜRMER et al., 2019) concluíram que é possível transportar grandes quantidades de gás natural e biometano via os 2.2 milhões de quilômetros da rede de gás sobre toda a Europa a baixo custo. (BARGIACCHI et al., 2021) afirma que entre todas as rotas de energia por combustível, energia por biometano é considerado como uma das mais promissoras e eficientes caminhos e sua implantação em larga escala pode permitir um vasto e imediato descarbonização de vários setores da sociedade. Mesmo quando se considera seu alto potencial como fonte de energia renovável, há gargalos que precisam ser superados a fim de tornar a recuperação de energia biometano atraente do

³gases de efeito estufa

⁴<<https://www.unep.org/resources/report/global-methane-assessment-benefits-and-costs-mitigating-methane-emissions>>

ponto de vista econômico. (STÜRMEER et al., 2019) analisaram os custos de produção dos existentes do biometano e plantas de tratamento de efluentes sanitários numa região austriaca, e os resultados apresentam alto valor de produção ($150,4 \text{ € /MWh}^{-1}$) quando comparado com o custo médio de produção do gás natural. Estudos econômicos sobre a viabilidade do uso de energia de biometano gerado por digestão anaeróbia necessita considerar as rotas logico-técnicas, escala, infraestrutura logística, incentivos econômicos e outros aspectos ao nível local e regional. Entretanto, é consenso que, analisando estritamente do ponto de vista econômico, é muito difícil para produtores de biometano competir com o preço do gás natural, especialmente nas regiões com disponibilidade de gás de xisto, o que leva a exigência de incentivos econômicos (GUSTAFSSON; SVENSSON, 2021).

1.2 Delimitação da pesquisa

Segundo a Nota Técnica (SANTOS et al., 2021) produzida pelo INCT ETES⁵ há muitos desafios ligados à produção de metano no tratamento de esgotos sanitários, que incluem desde os custos de equipamentos para monitoramento da produção, perda de poder calorífico ligado à formação de dióxido de carbono e nitrogênio, problemas de corrosão pela formação de vapor d'água e sulfeto de hidrogênio bem como contaminantes como a formação de siloxano que tem efeitos abrasivos sobre os equipamentos de combustão. Adicionalmente, há problemas operacionais como as emissões fugitivas e rotas de conversão de matéria orgânica que interferem na qualidade final do biometano. Alinhado a esta configuração técnica, observa-se dois problemas centrais na produção de metano via digestão anaeróbia:

- perda de metano dissolvido na corrente líquida de efluente tratado e
- máxima eficiência de produção de metano.

A dedicação sobre a redução das perdas na origem foi priorizada, com aprofundamento no sentido da força motriz da perda desse metano dissolvido. Um dos principais desafios é reduzir as ocorrências de emissões fugitivas (TAUBER et al., 2019), principalmente de biometano das correntes líquidas de reatores. Souza, Chernicharo e Aquino (2011) identificaram altos percentuais de perda de biometano com valores acima de 41% (22 mg.L^{-1}) do total de biometano produzido num reator anaeróbio de leito fluidizado de fluxo ascendente⁶ para tratamento de efluente sanitário no Brasil. (YEO et al., 2015) reportaram 76% de perda de biometano na corrente líquida de Biorreatores Anaeróbios de Membrana (AnMBR) num experimento realizado em escala laboratorial. (CRONE et al., 2016) avalia um conjunto de publicações que apresentam os valores médios de metano perdido na corrente líquida dos reatores UASB num intervalo

⁵Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Estações de Tratamento de Efluentes Sustentáveis

⁶Up Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB)

entre 11% e 100%. Os autores concluem que o fenômeno de transferência de massa governa este sistema, resultado de anomalias nas condições operacionais tais como:

- variação de temperatura repentina,
- carga orgânica aplicada,
- idade do lodo,
- tempo de retenção hidráulico ou
- composição do efluente.

Os modelos desenvolvidos para a representação da digestão anaeróbia consideram frequentemente condições limite, seja para as leis cinéticas associadas ao comportamento biológico, os aspectos ligados aos fenômenos de transporte e principalmente às características termodinâmicas dos sistema multifásico que se constitui a mistura do sistema anaeróbio. O principal modelo conhecido para representação do processo de tratamento de efluente líquidos pela rota anaeróbia é o Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1), que baseia-se em desenvolvidos prévios realizados para digestão de resíduos sólidos (BATSTONE et al., 2002), esta características demonstram a ampla dificuldade de construção fenomenológica de tais sistemas. Portanto, parte desta tese discutirá o limite da adoção de hipóteses da idealização da solubilidade de metano no modelo ADM1, aplicado à avaliação do esgoto sanitário após tratamento em reator anaeróbio (BIJOS et al., 2022).

Constitui parte do problema de digestão anaeróbia a influência da concentração de eletrólitos no comportamento das reações e nas condições de equilíbrio de fases e químico. Pesquisas na área de sistemas de plasma tem investigado interações de longo alcance baseado na equação de Debye-Hückel. Entretanto nem todos os sistemas de plasma respeitam Debye-Hückel. Assim, a modificação de Debye-Hückel para a modelagem da blindagem e fator de penetração foi proposto por Quarati e Scarfone (QUARATI; SCARFONE, 2007). Inspirado nesse trabalho, proponho a modificação da equação de Debye-Hückel, aplicada ao problema de soluções de eletrólitos. Como consequência, o coeficiente de atividade iônico médio é derivado dessa modificação, que implica nas concentrações de espécies iônicas e relações de equilíbrio químico de tais espécies. Batstone et al. (2012) salienta que os modelos bioquímicos da *International Water Association* (IWA) apresentam limitações chave, especialmente quanto ao papel dos solventes nas relações com os processos bioquímicos. Assim, soluções que apresentam comportamento não ideal, podem ter suas parcelas de contribuição consideradas por meio da correção dos coeficientes de atividade, seja de espécies iônicas ou não iônicas. Segundo Batstone et al. (2012) há relevâncias nessa abordagem, sendo exemplificados alguns simuladores capazes de corrigir parcialmente os efeitos dessas correções para diferentes níveis de força iônica das soluções,

contudo, apesar da importâncias dessas correções os procedimentos se tornam mais complexos, sendo necessários atender diferentes propriedades e balanços de espécies iônicas. A interdependência das propriedades físico-químicas resultam num complexo sistema de equações algébrico diferencial (DAE) de difícil solução numérico computacional, que pode ser resolvido por métodos como Newton-Raphson multidimensional reforçado por métodos como Simulated Annealing (FLORES-ALSINA et al., 2015). A proposta dessa tese limitou-se à proposição da equação para o coeficiente de atividade iônica médio, obtida por meio da generalização da equação de Debye-Hückel anteriormente mencionada, portanto não sendo associada ao modelo ADM1.

Quanto a este segundo problema, que orbita entorno da produção máxima do biometano, também já foi vastamente investigado na literatura, contudo, dada a variedade de cargas orgânicas de efluentes, aspectos de inibição, seja de natureza físico-química ou mesmo de natureza biológica, não se trata de uma investigação completamente finalizada. Esta complexa constituição de populações de bactérias, concentrações de sais orgânicos e inorgânicos, lipídios, carboidratos e tantos outros componentes presentes nas misturas de efluentes líquidos e sólidos torna este problema suficientemente complicado e sua representação por meio de equações diferenciais como um sistema fundamentalmente não linear no sentido clássico.

No que tange o objetivo de maximização da produção de metano, existem modelos mais simples que o ADM1⁷, formado por um número baixo de equações diferenciais não lineares, baseado nas equações cinéticas de Monod ou Haldane. Tais modelos são comumente utilizados para representar a cultura contínua de microorganismos (WANG et al., 2017) ou aplicado especificamente para a representação do sistema de digestão anaeróbia (WEEDERMANN; WOLKOWICZ; SASARA, 2015). Tais sistemas de equações são analisadas quanto a sua estabilidade no sentido de Lyapunov e estratégias de controle adaptativo em tempo real são projetadas para alcançar o ponto de operação ótimo (WANG; KRSTIĆ; BASTIN, 1999; TITICA; DOCHAIN; GUAY, 2003). Em geral, há uma divisão das abordagens de controle dada por estratégias baseada em modelos ou aquelas que dispensam modelos. Nesta tese foi adotada a segunda abordagem, por meio de uma técnica chamada *extremum seeking (ES)* conhecida pela vasta aplicação em sistema não lineares. É crucial para compreensão dos capítulos que seguem neste documento que os desenvolvimentos realizados utilizam modelos calibrados com dados experimentais (MENDES; ESQUERRE; QUEIROZ, 2016), como modelos nominais, mas os algoritmos desenvolvidos não são baseados em modelos. Trata-se de uma classe de problemas baseado no *framework* desenvolvido por (TAN et al., 2009; TAN; NEŠIĆ; MAREELS, 2008), no qual é possível selecionar um *dither*, um sinal de perturbação para a busca extremal, adequado para o projeto do controlador. Observando especificamente este elemento do algoritmo ES, constatou-se que é possível implementar um grupo de funções oriundas da Mecânica Estatís-

⁷Sistema algébrico diferencial não linear

tica Não-Extensiva⁸ (TSALLIS, 1988), definidas com base em funções circulares e hiperbólicas (BORGES, 1998). Os benefícios do uso das funções baseadas no formalismo de Borges como *dither* do ES incluem a facilidade de implementação, estratégias de sintonia herdadas dos métodos clássicos, adição de apenas um parâmetro de sintonia adicional e rápida convergência (PESSOA et al., 2019).

1.3 Objetivos

Objetivo Geral

Avaliar a aplicação de funções q -trigonométricas como candidatas à funções *dither* para promover a aceleração da busca extremal e desenvolver modelos termodinâmicos modificados por funções q -exponenciais para representação de soluções eletrolítica. E investigar o problema do metano dissolvido na corrente líquida de reatores anaeróbicos.

Objetivos específicos

- Avaliar diferentes estruturas de extremum seeking baseada nas funções q -circulares.
- Demonstrar a prova de convergência analítica para projeto de controles extremum seeking generalizado.
- Analisar as implicações analíticas da generalização da função de perturbação sobre a velocidade convergência.
- Investigar as consequências da aplicação do extremum seeking generalizado sobre o efeito de mudanças paramétricas do modelo ADM1.
- Comparar as estimativas de concentração de metano na fase líquida do modelo ADM1 sem correção do coeficiente de atividade iônica com modelos termodinâmicos com contribuições de interações de longo alcance e curto alcance.
- Propor equações de potenciais eletrostáticos modificado pela q -exponencial para as geometrias esférica, plana e cilíndrica.
- Comparar o desempenho do modelo de potencial de Debye-Hückel modificado pela q -exponencial para a estimativa de tensão superficial e coeficiente de atividade com modelos clássico e modificado.

⁸Uma reinterpretção das consequências da entropia de Tsallis verificou que o termo adequado para definição da área é Mecânica Estatística Não Aditiva (TSALLIS, 2009)

1.4 Estrutura do trabalho

Este documento está organizado em função de dois artigos públicos dos quais sou autor do primeiro e coautor do segundo:

- Pessoa, R. W. S., Mendes, F., Oliveira, T. R., Oliveira-Esquerre, K., Krstic, M. (2019). Numerical optimization based on generalized extremum seeking for fast methane production by a modified ADM1. *Journal of Process Control*, 84, 56–69. <<https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2019.09.006>>
- Bijos, J. C. B. F., Pessoa, R. W. S., Queiroz, L. M., Oliveira-Esquerre, K. P. S. (2022). Methane liquid-gas phase distribution during anaerobic sludge digestion: A thermodynamic approach. *Chemosphere*, 298, 134325. <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134325>>.

Adicionalmente, são incluídas propostas de generalização de potenciais eletrostáticos que podem auxiliar em novas interpretações no comportamento de soluções iônicas. As informações desses textos estão distribuídas e reescritas para que facilite a leitura da tese no contexto do problema da digestão anaeróbia e as contribuições em função da matemática oriunda da Mecânica Estatística não Extensiva.

Numa breve introdução no Capítulo 1, é descrito o contexto da demanda por energia e de emissões de gases de efeito estufa, bem como a definição do escopo principal da tese em busca da definição de um algoritmo de otimização baseado em ES por meio de uma trigonometria generalizada e de forma complementar as propostas de modificação do cálculo de coeficiente de atividade de eletrólitos por meio de potenciais baseado em q -exponencias. Na sequência, o Capítulo 2 é dedicado à definição dos principais conceitos da álgebra, trigonometria e cálculo oriundos da Mecânica Estatística Não Extensiva e seus recentes avanços, enquanto que o Capítulo 3 apresenta os principais teoremas da teoria de estabilidade de sistemas não lineares, definição de algoritmos de busca extremal e inclui a proposta baseada nas funções circulares generalizadas. No Capítulo 4 são apresentadas as propostas de generalização da equação de Debye-Hückel em três diferentes geometrias. No Capítulo 5 são explorados os modelos de digestão anaeróbia, passando pelos mais elementares, baseados na cinéticas de Monod e Haldane até àqueles de parâmetros concentrados como ADM1 e suas modificações, ainda neste capítulo são discutidos os principais aspectos termodinâmicos investigados segundo o olhar de modelos de composição local. O Capítulo 6 dedica-se aos resultados e discussões de aplicações dos modelos de capítulos antecessores. Por fim, o texto da tese finaliza com o Capítulo 7 de conclusão e proposição de trabalhos futuros.

2 Funções oriundas da Mecânica Estatística não Extensiva

A explicação do comportamento macroscópico da matéria por meio dos seus constituintes microscópicos é uma abordagem que compete à Mecânica Estatística (PATHRIA; BEALE, 2022). Esse ramo da física tem sido desenvolvido desde a segunda metade do século XIX, sendo suportado pela Teoria Cinética dos Gases. As Leis da Mecânica de Newton são associados aos componentes da matéria e suas interações, sendo possível reconstruir os resultados observados experimentalmente de propriedades da Termodinâmica, bem como as relações de transformação. Gibbs, Maxwell e Boltzmann estabeleceram os principais fundamentos da Mecânica Estatística. Enquanto Maxwell propunha a necessidade de elementos de aleatoriedade na descrição dos sistemas físicos, foi Boltzmann quem propôs a associação da entropia de equilíbrio com o número de microestados acessíveis (Ω)

$$S = k_B \log \Omega,$$

onde Ω é uma função de número de constituintes (N), volume (V) e energia (E), recuperando a forma de Clausius como destacado por Pinho et al. (2011). Entre as contribuições de Gibbs está a criação da Teoria de Ensembles na Mecânica Estatística de Equilíbrio. Destaca-se ainda os avanços da Mecânica Estatística de não Equilíbrio desenvolvidas por Chapman e Enskog e o papel de Onsager nos modelos de flutuação dissipação Pinho et al. (2011). Tais abordagens, em geral, tratam de problemas de sistemas simples, nos quais a entropia é extensiva e aditiva.

Tsallis (1988) define a sua primeira proposta de entropia generalizada de Boltzmann-Gibbs na sua forma discreta

$$S_q = \frac{k_B}{q-1} \sum_{i=1}^W p_i (1 - p_i^{q-1}), \quad (2.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, que por convenção é definida positiva, e a probabilidade deve respeitar a restrição $\sum_{i=1}^W p_i = 1$. Para a definição da entropia generalizada dada pela Equação 2.1 foi necessário violar a aditividade presente em Boltzmann Gibbs. Essa definição gerou muitas consequências que permeiam uma ampla classe de problemas na área de sistemas

complexos¹. A entropia de Boltzmann-Gibbs pode ser recuperada para o limite $q \rightarrow 1$, bem como a sua natureza aditiva.

Um resumo suficientemente detalhado das aplicações da entropia não extensiva, agora mais precisamente chamada de entropia não aditiva, é apresentado por Tsallis em seu livro de introdução ao tema (TSALLIS, 2009). Deve-se destacar o prefácio escrito por Tsallis (2009), que trata da desambiguação dos termos aditividade e extensividade.

A apresentação de propostas de equações de entropias generalizadas não é reservada aos trabalhos da Mecânica Estatística não Aditiva, um trabalho de grande notoriedade que também tem gerado explicações na Mecânica Estatística é a definição de Kaniadakis (2002). Entretanto, a escolha do arcabouço oriundo da entropia de Tsallis tem como referência principal no desenvolvimento dessa tese devido à simplicidade e generalidade da álgebra e cálculo desenvolvidos nesta área. Recentemente, por meio de teoria de grupos, Gomez e Borges (2021) unificaram as entropias generalizadas de Tsallis e de Kaniadakis. Como consequência foi definida a G -álgebra que respeita os axiomas de Shannon-Kinchin além do axioma de composibilidade. Tais desenvolvimentos permitem a obtenção de diferentes álgebras, incluindo a q -álgebra e κ -álgebra oriundas respectivamente das entropias de Tsallis e Kaniadakis.

A Mecânica Estatística não Aditiva possui algumas expressões, funções, operadores matemáticos que possibilitam novos estudos e aplicações em diversos campos do conhecimento, extrapolando os limites da física clássica. Neste capítulo, serão apresentados as principais propriedades e limites dos seus parâmetros e variáveis.

Há um conjunto de resultados desta área que se conectam com os problemas de controle adaptativo em tempo real (importantes para as aplicações demonstradas no Capítulo 3), a primeira refere-se à definição da generalização de funções circulares e hiperbólicas, seguida das definições de operadores algébricos e cálculos generalizados inspirados na Mecânica Estatística não Aditiva. Também serão desenvolvidas as principais propriedades das funções oriundas da mecânica estatística não aditiva que estão relacionadas aos problemas de interações de longo alcance apresentados no Capítulo 4.

2.1 Propriedades da função q -exponencial

A função q -exponencial é definida por:

$$\exp_q x = [1 + (1 - q)x]_+^{\frac{1}{1-q}}, \quad (2.2)$$

¹Uma lista suficientemente completa de artigos científicos que aplicam a entropia de Tsallis bem como todo arcabouço teórico da área é atualizada e disponibilizada pelo próprio autor no link <<https://tsallis.cbpf.br/TEMUCO.pdf>>

onde o símbolo $[A]_+$ como $[A]_+ = A$, se $A > 0$, e $[A]_+ \equiv 0$ se $A \leq 0$. A diferença entre a função q -exponencial e exponencial está no comportamento da cauda da função, sendo a primeira com caimento lento para $q > 1$, e abrupto com desaparecimento para $q < 1$, enquanto a segunda tem cauda exponencial.

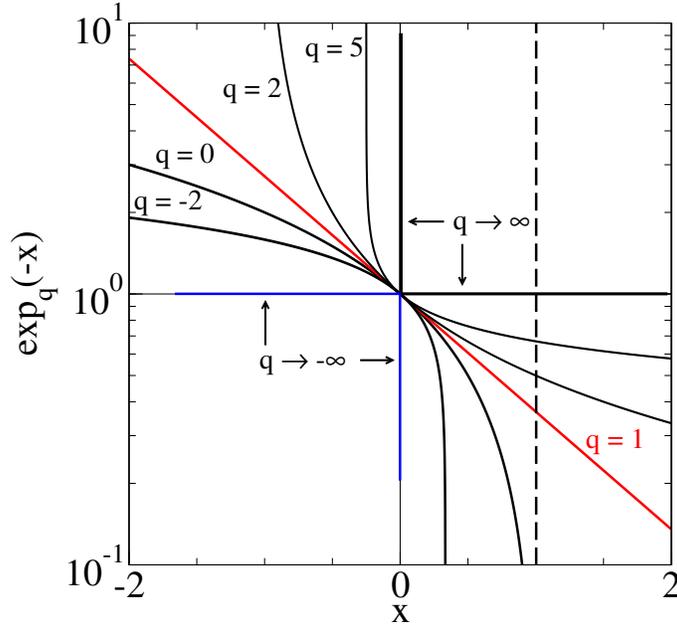


FIGURA 2.1 Comportamento da função q -exponencial $\exp_q(ax)$, com $\alpha = -1$.

Na figura 2.1 são apresentados gráficos da função q -exponencial para diferentes valores do parâmetro q . Neste gráfico é demonstrado os casos particulares como o valor de $q = 1$ (linha vermelha) recupera-se $\exp_1(-x) = \exp(-x)$. A condição de *cut-off* para $q > 1$ é $x > 1/(1 - q)$ e para $q < 1$ é $x < 1/(1 - q)$. Por exemplo, a linha vertical tracejada representa a divergência para $q = 0$. Para o limite $q \rightarrow -\infty$, a q -exponencial é representada pela linha azul e para $q \rightarrow \infty$ pela linha preta.

A função inversa da q -exponencial é definida por

$$\ln_q x \equiv \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q}. \quad (2.3)$$

As equações (2.3) e (2.2) apresentam propriedades similares às funções logaritmo e exponencial, e.g. $\ln_q 1 = 0$ and $\exp_q 0 = 1, \forall q$, e a derivada da q -exponencial é dado por

$$\frac{d(\exp_q x)}{dx} = (\exp_q x)^q. \quad (2.4)$$

Em geral, $(\exp_q x)^a \neq \exp_q(ax)$, exceto para $q = 1$. As funções q -exponencial e q -logaritmo levam à definição da álgebra q -deformada não distributiva (NIVANEN; MÉHAUTÉ; WANG,

2003), (BORGES, 2004). Operações algébricas generalizadas (q -adição $x \oplus_q y$, q -diferença $x \ominus_q y$, q -produto $x \otimes_q y$, q -razão $x \oslash_q y$) são definidas como

$$x \oplus_q y \equiv x + y + (1 - q)xy, \quad (2.5)$$

$$x \ominus_q y \equiv \frac{x - y}{1 + (1 - q)y}, \quad (y \neq \frac{1}{q - 1}), \quad (2.6)$$

$$x \otimes_q y \equiv [x^{1-q} + y^{1-q} - 1]_+^{\frac{1}{1-q}} \quad (x, y > 0), \quad (2.7)$$

$$x \oslash_q y \equiv [x^{1-q} - y^{1-q} + 1]_+^{\frac{1}{1-q}} \quad (x, y > 0). \quad (2.8)$$

Com estas q -operações, a q -exponencial segue as propriedades:

$$\begin{aligned} \exp_q x \exp_q y &= \exp_q(x \oplus_q y), \\ \exp_q x / \exp_q y &= \exp_q(x \ominus_q y), \\ \exp_q x \otimes_q \exp_q y &= \exp_q(x + y), \\ \exp_q x \oslash_q \exp_q y &= \exp_q(x - y). \end{aligned} \quad (2.9)$$

A q -álgebra tem sido aplicada em contextos diferentes da Mecânica Estatística não extensiva, particularmente o q -produto foi aplicado ao teorema limite central e a transformada de Fourier (TSALLIS, 2005),(UMAROV; TSALLIS; STEINBERG, 2008a),(JAUREGUI; TSALLIS, 2011), e estas são evidências que ela é conectada à distribuição q -Gaussiana $p(x) = A(q)\sqrt{\beta} \exp_q(-\beta x^2)$ (MOYANO; TSALLIS; GELL-MANN, 2006), onde $A(q)$ é o fator que garante a normalização da distribuição de probabilidades $p(x)$, agora dependente do parametro q . Algumas propriedades de q -funções e q -algebra podem ser encontradas em (YAMANO, 2002),(NAUDTS, 2002),(CARDOSO et al., 2008),(TSALLIS, 2009), e outras citadas por eles.

A importância da álgebra e das funções que compõem o arcabouço da mecânica estatística não extensiva pode ser observada em sistemas com memória e aqueles com interações de longo-alcance, estes resultados são comumente obtidos pelo abandono de propriedades que frequentemente são importantes para versões nas quais são conhecidas as soluções analíticas. No contexto da mecânica estatística, a função q -exponencial generaliza o fator de Boltzmann (TSALLIS, 1994), é sabido no entanto que as restrições tem papel relevante sobre as distribuições obtidas na resolução dos funcionais construídos neste formalismo (TSALLIS; MENDES; PLASTINO, 1998).

As contribuições matemáticas realizadas na área de Mecânica Estatística não Extensiva tem gerado consequências importantes na interpretação de estatística de novos fenômenos observados em aceleradores de partículas, como a representação do comportamento de energias subatômicas por meio do momento transversal resultado do choque de partículas subatômicas (AZMI; CLEYMANS, 2014) no *Large Hadron Collider* (LHC) ou em fenômenos observa-

dos no campo da astronomia como chuvas de meteoros ou *flashes* lunares representado por q -exponencias (BETZLER; BORGES, 2015).

Para a compreensão de quais efeitos são obtidos pela generalização q -exponencial no formalismo de Tsallis, foi apresentado na Figura 2.1 com diferentes casos particulares da função $\exp_q(-x)$ para diferentes valores de q e na Figura 2.2 são apresentados os casos especiais de três diferentes funções: $1/x$, $\exp_q(-x)$ e $\exp_q(-x)/x$. Devido a presença da variável x no denominador, as funções $1/x$ e $\exp_q(-x)/x$ divergem para $x \rightarrow 0^+$. Estas características foram importantes, por exemplo, para a investigação de blindagem de elétrons em plasmas astrofísicos por meio da generalização do potencial eletrostático de Debye-Hückel (QUARATI; SCARFONE, 2007) como será explicado no Capítulo 4 desta tese.

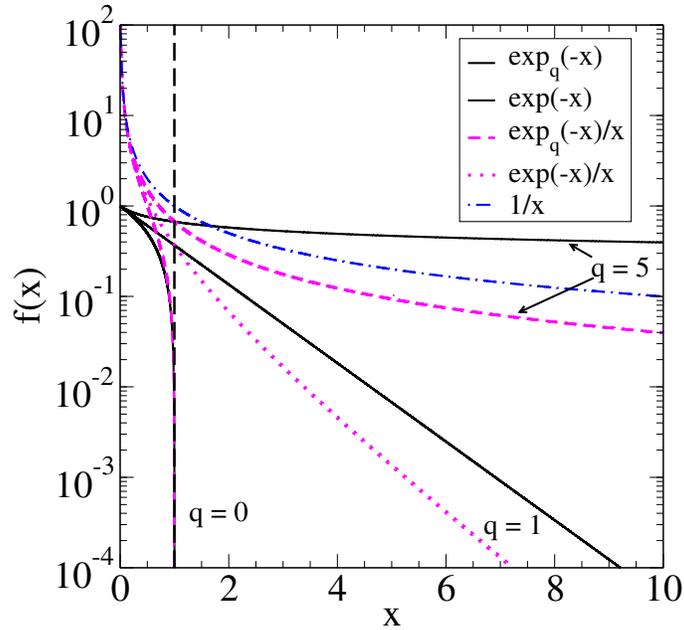


FIGURA 2.2 Comparação entre as funções $1/x$, $\exp_q(-x)$ e $\exp_q(-x)/x$.

De acordo com a expansão em série de Taylor da $\exp_q(x)$ obtém-se:

$$\exp_q(-x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} Q_{n-1} (-1)^n x^n \quad Q_n(q) = 1q(2q-1)(3q-2) \dots [nq - (n-1)], \quad (2.10)$$

o que torna mais simples verificar a superposição entre $1/x$ e $\exp_q(-x)/x$ observada na figura 2.2, quando $x \approx 0$ e a Eq. (2.10) é truncada para $n = 1$, estas funções tem a mesma expressão analítica. Alternativamente, a igualdade destas expressões é recuperada fazendo $\lim_{q \rightarrow \infty} \exp_q(-x)/x = 1/x$.

As aplicações da q -álgebra e q -funções se apresentam em amplo conjunto de problemas do contexto de interesse da engenharia. Destaca-se, por exemplo, o problema da difusão anômala

resolvido por Tsallis e Bukman (1996), que obtiveram a solução da equação de Fokker-Planck na forma de densidade de probabilidade de acordo com a q -gaussiana,

$$p_q(x, t) = 1/\sqrt{\pi A_q} \exp_q(-x^2/A_q),$$

onde A_q é uma constante dependente do parâmetro q e da função Gamma (TSALLIS, 2009 apud COMBE et al., 2015). Esse problema obteve sua validação experimental por meio de ensaios de cisalhamento plano quase-estático de um sistema de material granulado confinado, confirmando a escala de Tsallis-Bukman dada pela relação da variância da posição com uma lei de potência do tempo $\langle x^2 \rangle \propto t^\alpha$ e $\alpha = 2/(3 - q)$.

Na Termodinâmica há avanços por meio da generalização de modelos em regras de mistura por meio do q -produto (ver Equação 2.7) para equações de estado para sistemas sobre altas pressões (SOUZA; BORGES; PESSOA, 2015), bem como na generalização de modelos de composição local como Wilson, Uniquac e NRTL por meio da mudança do parâmetro de interação binário implicando nas definições de (BORGES, 2012). É incluída a essa lista de modelos termoestatísticos, O cálculo de propriedades do petróleo por meio de uma versão generalizada da equação de Weibull (REGUEIRA et al., 2019).

A função densidade de probabilidade q -Weibull (PICOLI; MENDES; MALACARNE, 2003) definida para $q < 2$ por:

$$f_q(t) = (2 - q) \frac{\beta}{\eta - t_0} \left(\frac{t - t_0}{\eta - t_0} \right)^{\beta-1} \exp_q \left[- \left(\frac{t - t_0}{\eta - t_0} \right)^\beta \right], \quad (2.11)$$

tem um papel mais destacado no contexto da confiabilidade (ASSIS; BORGES; MELO, 2013; NEGREIROS et al., 2020; ASSIS et al., 2020), principalmente por contemplar a curva da banheira. Contudo, Xu et al. (2017) chama atenção para a pouca popularidade desses métodos devido a dificuldade de estimação de parâmetros, assim, propõem a aplicação do método híbrido de híbrido adaptativo baseado na meta-heurística de colônia artificial de abelhas, que aumentam a velocidade de estimação de parâmetros, respeitando a teoria de convergência assintótica para a máxima verossimilhança. Recentemente, no campo de modelos de otimização em redes neurais do tipo *Long Short-Term Memory - LSTM*, Jia et al. (2023) propuseram a modificação do algoritmo de estimação de momento adaptativo (*Adaptive Momentum Estimation - Adam*) por meio da modificação do operador derivada, resultado da generalização do cálculo (BORGES, 2004) $D_{(q)}f(x) = [1 + (1 - q)x]df(x)/dx$, portanto, alcançaram melhores resultados para a estimativa do estado de carga de baterias de lítio.

Associado às ferramentas analíticas aplicadas a área de sistemas dinâmicos e controle de processos, pode-se listar os seguintes subcampos nos quais as q -funções tem muita relevância, como a Transformada de Laplace (LENZI; BORGES; MENDES, 1999), Transformada de Fourier

(UMAROV; TSALLIS; STEINBERG, 2008b), Sistemas Caóticos (LATORA et al., 2000).

2.2 Aspectos da q -trigonometria

A trigonometria generalizada desenvolvida por Borges (BORGES, 1998) define funções circulares e hiperbólicas sobre formas generalizadas derivadas da estatística de Tsallis (TSALLIS, 1988). Nesta seção são apresentados alguns avanços realizados no contexto desta trigonometria que são aplicados a uma classe de métodos de otimização de sistemas dinâmicos (PESSOA et al., 2019).

A função seno generalizada pode ser apresentada pela expansão

$$\sin_q(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j Q_{2j} x^{2j+1}}{(2j+1)!}, \quad q > 1, \quad (2.12)$$

onde Q é a função:

$$Q_n(q) = 1q(2q-1)(3q-2)\dots[nq-(n-1)], \quad q > 1. \quad (2.13)$$

As equações (2.12) e (2.13) tem garantia de convergência para

$$|x| = |1-q|^{-1}, \quad q > 1. \quad (2.14)$$

A equação (2.12) pode ainda ser apresentada na sua forma compacta

$$\sin_q(x) = \rho_q(x) \sin_1[\phi_q(x)], \quad (2.15)$$

com $\rho_q(x)$ dado por:

$$\rho_q(x) = \exp_q((1-q)x^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.16)$$

O índice 1 representa o caso usual, isto é, $\sin_1(u) = \sin(x)$. Além disso, é observado que $u = (1-q)x^2$. O argumento da função seno, é definido como:

$$\phi_q(x) = \frac{\arctan_1[(1-q)x]}{1-q}. \quad (2.17)$$

De forma similar a função seno, a função $\cos_q(x)$ é associada a trigonometria generalizada por:

$$\cos_q(x) = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j Q_{2j-1} x^{2j}}{(2j)!}. \quad (2.18)$$

Esta função também pode ser representada na forma compacta em função das equações (2.17) e (2.16):

$$\cos_q(x) = \rho_q(x) \cos_1[\phi_q(x)]. \quad (2.19)$$

A figura 2.3 ilustra o comportamento da $\sin_q(\omega t)$ para diferentes valores de q (note que $q > 1$). A linha vermelha contínua representa o caso $q = 1$ que recupera $\sin_1(\omega t)$. Enquanto que para valores de $q > 1$ esta função reduz a amplitude a medida que aumenta a variável t e tem o número de ciclos limitado, como observado por Borges (BORGES, 1998). Estas características são mais evidentes para valores de q cada vez maiores.

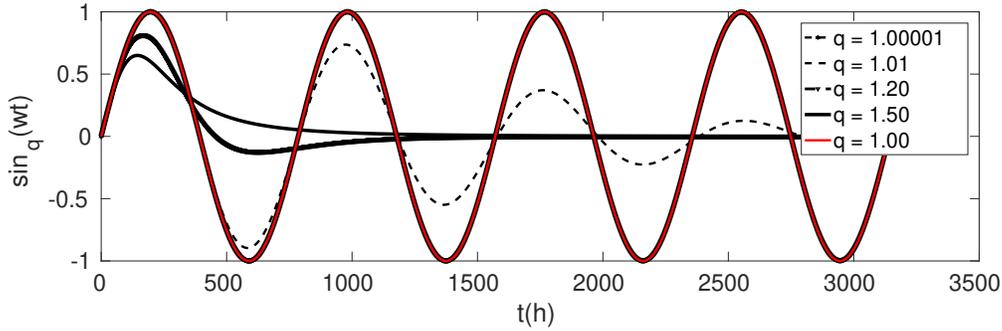


FIGURA 2.3 A função $\sin_q(\omega t)$ versus t . A curva vermelha representa $\sin_1(u) = \sin(x)$, curvas tracejadas são para valores de $q > 1$. Quando $q = 1.00001$ a curva praticamente sobrepõem o caso usual. A curva com linha sólida preta representa $q = 1.5$ com apenas um ciclo.

Por meio da definição do teorema generalizado de De Moivre é possível calcular a integral $\int \exp(\pm ix) dx$ e, para evitar notações complicadas, considerar apenas $\exp_q(ix)$. Inicialmente, foi utilizado o método da substituição e obteve-se a base da função q -exponencial como:

$$\int [u]^{\frac{1}{1-q}} \frac{-i}{1-q} du = \frac{-i}{2-q} [\exp_q(ix)]^{2-q}. \quad (2.20)$$

Relembrando a propriedade

$$[\exp_q(x)]^b = \exp_{1-(1-q)/b}(bx), \quad (2.21)$$

é possível expressar a função q -exponencial como:

$$-\frac{i}{2-q} [\exp_q(ix)]^{2-q} = -\frac{i}{2-q} [1 - (1-q)ix]^{\frac{2-q}{1-q}}. \quad (2.22)$$

A expansão da Eq. (3.30) através da generalização de De Moivre (ver a Eq. (3.31)) é usada para demonstrar que a integral da q -exponencial é composta pelas integrais de $\sin_q(x)$ e $\cos_q(x)$:

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{2-q}(\cos_q(x) + i \sin_q(x))^{2-q} = \dots \\ & = -\frac{i}{2-q}(\cos_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x) + i \sin_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x)). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Assim, sendo definidas como:

$$\int \sin_q(x) dx = \Im \left\{ -\frac{i}{2-q}(\cos_q(x) + i \sin_q(x))^{2-q} \right\}, \quad (2.24)$$

$$\int \cos_q(x) dx = \Re \left\{ -\frac{i}{2-q}(\cos_q(x) + i \sin_q(x))^{2-q} \right\}. \quad (2.25)$$

Consequentemente,

$$\int \sin_q(x) dx = -\frac{1}{2-q} \cos_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x), \quad (2.26)$$

$$\int \cos_q(x) dt = \frac{1}{2-q} \sin_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x). \quad (2.27)$$

2.3 Propriedades das funções q -trigonométricas

Recentemente, Umarov e Tsallis (2022) revisitaram os principais fundamentos de Mecânica Estatística não Extensiva, particularmente há uma importante observação à respeito sobre as propriedades de funções q -trigonométricas quanto às aplicações a variáveis reais ou complexas. Destaca-se aqui algumas propriedades das funções q -trigonométricas que foram investigadas por Costa e Borges (2019) para aplicações em mecânica quântica não linear. Nesta seção é dedicada a atenção à forma de funções de q -trigonométricas que preservam a amplitude da função circular como o seno ou cosseno em detrimento da frequência variável. A proposta de Costa e Borges (2019) parte do $\cos_1^2(\varphi_q(u))$ dado pela equação:

$$\cos_1^2(\varphi_q(u)) = \cos_q(\varphi_q(u)) \cos_{2-q}(\varphi_{2-q}(u)). \quad (2.28)$$

A função $\varphi_q(u)$ definida no contexto da função $\cos_q(u)$ trata-se de uma função arcotangente convenientemente ponderada por uma constante $(1-q)$ na abscissa e $(1-q)^{-1}$ na ordenada:

$$\varphi_q(u) = \frac{\arctan[(1-q)u]}{1-q}, \quad (2.29)$$

ao realizar o limite $q \rightarrow 1$, é recuperado o argumento u da função $\sin(u)$:

$$\lim_{q \rightarrow 1} \frac{\arctan[(1-q)u]}{1-q} = u. \quad (2.30)$$

Para compreender a equivalência apresentada na equação 2.28, deve-se reorganizar a equação 2.31 para $q^* = (2-q)$, com alguns passos apresentados a seguir:

$$\varphi_q^*(u) = \frac{\arctan[(1-q^*)u]}{1-q^*}, \quad (2.31)$$

substituindo $q^* = 2-q$ na equação 2.31,

$$\varphi_{2-q}(u) = \frac{\arctan[(1-(2-q))u]}{1-(2-q)} \quad (2.32)$$

e reorganizando os termos, observa-se a estrutura,

$$\varphi_{2-q}(u) = \frac{\arctan[-(1-q)u]}{-(1-q)}, \quad (2.33)$$

como a função arcotangente é ímpar ($-\arctan(u) = \arctan(-u)$) é obtida a relação:

$$\varphi_{2-q}(u) = -\varphi_q(-u), \quad (2.34)$$

ao analisar o segundo termo conclui-se igualmente que:

$$\varphi_{2-q}(u) = \varphi_q(u) \quad (2.35)$$

assim, a partir desta relação é possível retomar a proposta da equação 2.28, como:

$$\cos_1^2(\varphi_q(u)) = \cos_1(\varphi_q(u)) \cos_1(\varphi_{2-q}(u)). \quad (2.36)$$

Para a aplicação desse mesmo procedimento em relação a função $\rho_q(u)$ e $\rho_{2-q}(u)$ são obtidos as seguintes equações:

$$\rho_q(u) = [1 + (1-q)^2 u^2]^{\frac{1}{2} \frac{1}{1-q}}, \quad (2.37)$$

$$\rho_{2-q}(u) = [1 + (1-(2-q))^2 u^2]^{\frac{1}{2} \frac{1}{1-(2-q)}}, \quad (2.38)$$

e

$$\rho_{2-q}(u) = [1 + (1-(2-q))^2 u^2]^{\frac{1}{2} \frac{-1}{1-q}} \quad (2.39)$$

dessa forma é verificado o seguinte produto:

$$\rho_q(u) \rho_{2-q}(u) = 1, \quad (2.40)$$

que pela substituição das equações anteriores resulta em:

$$[1 + (1 - q)^2 u^2]^{\frac{1}{2} \frac{1}{1-q}} [1 + (1 - (2 - q))^2 u^2]^{\frac{1}{2} \frac{-1}{1-q}} = 1, \quad (2.41)$$

substituindo este produto na equação (2.36), recupera-se a proposta inicial da equação (2.28).

2.4 Transformadas de q -Laplace e aplicações às funções circulares

Entorno do contexto da tese é oportuno apresentar os resultados de transformadas generalizadas também oriundas do contexto da mecânica estatística não extensiva. Os primeiros desenvolvimentos foram realizados por (LENZI; BORGES; MENDES, 1999), que a partir da definição da transformada de Laplace $\mathcal{L}\{f(t)\} = F(s)$:

$$F(s) = \int_0^{\infty} K(s, t) f(t) dt \quad (2.42)$$

apresentaram três possíveis núcleos para compor a generalização da transformada de Laplace:

$$\begin{aligned} K_I(q; s, t) &= \exp_q(-st), \\ K_{II}(q; s, t) &= [\exp_q(-t)]^s, \\ K_{III}(q; s, t) &= [\exp_q(t)]^{-s}. \end{aligned}$$

A opção adotada por Lenzi, Borges e Mendes (1999) foi o núcleo $K_{II}(q; s, t)$, enquanto que Naik e Haubold (2016) desenvolveu a partir do núcleo $K_I(q; s, t)$. Recentemente, Mohammed et al. (2022) demonstraram a construção da transformada de Laplace e sua inversa pelo método de *Post-Widder*. Nestes trabalhos citados, há uma ampla demonstração de aplicações de transformadas para as funções mais utilizadas na área de controle e suas versões generalizadas, adicionalmente as propriedades fundamentais são equacionadas. Contudo, de forma objetiva, há o interesse nos desenvolvimentos acerca das funções circulares que são incluídas nesta subseção para facilitar o entendimento do leitor.

Lenzi, Borges e Mendes (1999) aplicam a transformada q -Laplace utilizando o núcleo $K_{II}(q; s, t)$ à função q -exponencial e obtiveram a seguinte expressão:

$$\mathcal{L}\{e_q(at)\} = \frac{1}{s + 1 - q - a} \begin{cases} s > a + q - 1 & : q > 1 \\ s < 0 & : q < 1 \end{cases}, \quad (2.43)$$

sendo $q' = 1 + (1 - q)/a$. No mesmo trabalho, Lenzi, Borges e Mendes (1999) apresentam os desenvolvimentos de transformadas de q -Laplace que permitem construir relações para

generalização de funções trigonométricas hiperbólicas $\mathcal{L}\{\cosh_q(t)\}$ e $\mathcal{L}\{\sinh_q(t)\}$. No entanto, é mais pertinente para o objetivo desta tese conhecer estas relações para funções circulares $\mathcal{L}\{\cos_q(t)\}$ e $\mathcal{L}\{\sin_q(t)\}$ que não foram desenvolvidas para o $K_{II}(q; s, t)$. Assim, a partir desse ponto são consideradas as relações obtidas por Mohammed et al. (2022) com núcleo $K_I(q; s, t)$ para as funções circulares representadas por meio de funções hipergeométricas confluentes:

$$f(t, q') = (\alpha t)^\delta {}_0F_1 \left(\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{1-q'} + \delta \right), \frac{1}{2} \left(-\frac{q'}{1-q'} + \delta \right); \frac{1}{2} + \delta; -(1-q')^2 \alpha^2 t^2 \right) \quad (2.44)$$

$$= \begin{cases} \cos_{q'}(\alpha t) & : \delta = 0 \\ \sin_{q'}(\alpha t) & : \delta = 1, \end{cases} \quad (2.45)$$

onde δ pode assumir os valores 0 ou 1, e a equação resulta respectivamente nas funções $\cos_q(\cdot)$ e $\sin_q(\cdot)$.

Logo, as transformadas de q -Laplace para estas funções circulares são equacionadas por:

$$F_q(s; q') = \frac{1}{s} \left(\frac{\alpha}{s} \right)^\delta \frac{1}{Q_{\delta+1}(2-q)} \times \quad (2.46)$$

$${}_2F_3 \left(1, \frac{-a+\delta}{2}, \frac{-a+1+\delta}{2}; \frac{b+\delta}{2}, \frac{b+1+\delta}{2}; -\frac{(1-q')^2 \alpha^2}{(1-q)^2 s^2} \right) \quad (2.47)$$

$$= \begin{cases} \mathcal{L}_q\{\cos_{q'}(\alpha t)\} & : \delta = 0 \\ \mathcal{L}_q\{\sin_{q'}(\alpha t)\} & : \delta = 1 \end{cases}$$

sendo $a = 1/(1-q')$ e $b = 1/(1-q) + 2$. A função $Q_m(q) = \prod_{j=1}^m (1 - (1-q)j)$ $j \geq 1$ emerge da definição de (MOHAMMED et al., 2022).

Neste capítulo foram explorados os principais aspectos matemáticos entorno das funções circulares que norteiam a estruturação de *dithers* generalizados aplicados a algoritmos extremum seeking que são discutidos nos próximos capítulos.

3 Algoritmos Extremum Seeking Generalizados

3.1 Problema geral de controle de sistemas dinâmicos

A busca pelo boa junção dos compromissos operacionais, de segurança, ambientais e viabilidade econômica tem promovido dentro do escopo da teoria clássica de controle o desenvolvimento de um conjunto de estratégias de controle e arquiteturas de controle mais flexíveis, adaptativas e otimizadas quanto a trajetória de variáveis de controle bem como capazes de atender restrições de variáveis controle e manipuladas com mais precisão, estabelecidas de forma preditiva por meio de ações de controle otimizadas. Ao mesmo tempo que arquiteturas baseadas na auto sintonia permanecem como problema aberto e em desenvolvimento, explorando performance e robustez na boa relação das variáveis de processo e ações de controle (FONTES; MARTINS; ODLOAK, 2019).

As técnicas baseadas em modelos como Otimização em Tempo Real (RTO) são responsáveis pelo estabelecimento da conexão entre as decisões da organização em termos do planejamento da produção e o processo físico, por meio da definição de objetivos econômicos que são enviado para camadas inferiores de controle, responsáveis pela trajetória ótima de variáveis custo submetidas à restrições de variáveis de controle e ações de controle otimizadas para um determinado horizonte de tempo. Uni-se a este grupo, por exemplo, técnicas não lineares como Controle Preditivo Econômico Baseado em Modelo (*Economic Model Predictive Control* - MPC), que apesar do tempo necessário para o desenvolvimento de modelos ainda permanecer longo, a barreira computacional já não existe como desafio técnico. Além disso, novas oportunidades apresentam-se como aplicações de aprendizado de máquina dedicado à descrição de relações complexas de processos industriais Schwenzer et al. (2021).

Nas últimas duas décadas tem se notabilizado a abordagem de controle auto-otimizável (*self-optimizing Control* - SOC) que trabalha off-line para transformar os objetivos econômicos em objetivos de controle (STRAUS; KRISHNAMOORTHY; SKOGESTAD, 2019). Apesar da perda de desempenho quanto a função custo, essa abordagem não promove a intensiva recondução dos objetivos de controle em função de perturbações no sistema. Em paralelo à definição

da abordagem SOC de Skogestad (2000), o algoritmo extremum seeking tem sua prova rigorosa apresentada por Wang e Krstic (2000) seguido de um grande número de aplicações. O extremum seeking clássico, livre de modelo, está sujeito a perturbações, variações do gradiente e atua em busca da maximização da sua saída. Neste sentido, Straus, Krishnamoorthy e Skogestad (2019) argumentam que tais abordagens são complementares, complementa com críticas as abordagens anteriores que não fazem a separação de escala de tempo para esta aplicação combinada desses algoritmos. Há que se destacar uma divisão teórica apontada por Ferreira, Oliveira e Krstic (2023) que diz a seguinte frase: "*o método de extremum seeking é um método de otimização por controle mas não é um método de controle ótimo*". Essa compreensão ajuda a distinguir as escalas de tempo de cada campo atuação. Para o extremum seeking deve-se otimizar um mapa estático no limite de tempo infinito. Enquanto que em controle ótimo não é a saída que é otimizada, é definida uma norma temporal adequada, para um determinado horizonte de tempo e assim é minimizada a relação da representação do sistema por modelo em espaço de estados com suas medições.

A proposta apresentada nesta tese ao longo deste capítulo, tem o objetivo de reduzir o tempo para alcançar o extremo em consonância com a capacidade do sistema mitigar perturbações externas, mantendo a busca ativa para o extremo. Salienta-se que apesar disso, é possível aperfeiçoar a aplicação por meio do uso combinado da aplicação SOC com a versão generalizada o extremum seeking proposta neste capítulo.

3.2 Introdução ao Extremum Seeking

Em 2022, completou um século desde a definição do primeiro algoritmo de extremum seeking do qual se tem nota de uma publicação científica, Maurice Leblanc (LEBLANC, 1922) propôs a primeira forma dessa solução. Sabe-se que muitas ideias matemáticas importantes surgiram de aplicações de engenharia, assim, com o foco no problema da ¹eletrificação de ferrovias, Leblanc desenvolveu um arranjo de circuitos que equivalem ao esquema do algoritmo extremum seeking. Tem sido ressaltado (GUAY; ZHANG, 2003; RODRIGUES; OLIVEIRA; HSU, 2021) que, apesar do desenvolvimento realizado por Leblanc, a prova rigorosa de estabilidade dessa abordagem só foi alcançada no final do século XX (KRSTIĆ; WANG, 2000).

Duas décadas após a demonstração da prova de estabilidade do esquema de retroalimentação por busca extremal (KRSTIĆ; WANG, 2000), as aplicações de tais algoritmos permanecem bastante difundidas e combinadas a diferentes paradigmas computacionais como explorados por (BENOSMAN, 2016).

No editorial da revista *International journal of Adaptive Control and Signal Processing* (BENOSMAN et al., 2021) é apresentada uma perspectiva a respeito das incertezas e mudanças

¹<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6581422w/f319.item>

ambientais que justificam a necessidade de aplicação de controladores adaptativos. É proposta uma classificação desses modelos em três grupos; controle adaptativo baseado em modelo, controle baseado em aprendizado que se baseia ambas as técnicas, modelo e orientada a dados e por fim, um grupo de algoritmos de controle livre de modelos com interação direta entre modelo e sistema. A abordagem de controle adaptativo desenvolvida nessa tese está classificada entre os problemas de controle adaptativo livre de modelo.

Recentemente, alguns trabalhos tem abordado diretamente os problemas ligados à redução das oscilações residuais provocadas pelo *dither*². A proposta de Pokhrel e Eisa (2021) consiste na estimativa dos estados por filtro de Kalman via sistemas representados por *Lie Bracket* que obtem a atenuação do sinal. A estratégia adotada por Abdelgalil e Taha (2020) também aplica as aproximações dos *Lie Bracket* que resulta na atenuação do sinal, sendo necessário relaxar pressupostos desta teoria, contudo, sem limitar as amplitudes e frequências do sinal.

As aplicações dessas abordagens não se limitam aos problemas convencionais de busca e regulação entorno de um extremo. Apesar da ampla maioria dos problemas tratados nesta área se concentrarem em aplicações livre de modelo, é a partir de modelos que as hipóteses de estabilidade podem ser avaliadas. Portanto, o desenvolvimento de algoritmos nesta área tem sobre o seu processo metodológico o uso de sistemas como mapa estático não lineares, equações diferenciais não lineares, sistemas de equações diferenciais parciais e equações diferenciais ordinárias. Particularmente este último grupo dedica-se aos problemas de reação, advecção e difusão (OLIVEIRA; KRSTIC, 2023).

Recentemente, um artigo de revisão (DEWASME; WOUWER, 2020), dedicou-se ao conjunto de aplicações de diferentes esquemas de controladores de busca extremal, demonstrando uma aplicação para fotobiorreator de algas em escala laboratorial. Um dos principais problemas identificados por esses autores para a aplicação do extremum seeking clássico trata-se da dificuldade de separação das escalas de tempo presentes nos problemas biológicos. Ainda há críticas aos modelos de extremum seeking por dispensarem análises em sistemas reais e não trabalhar com restrições presentes em sistemas reais.

O foco dessa tese é originado na abordagem de Tan et al. (2010), que explora os limites de estabilidades não locais para propriedades do controle por busca extremal. E os trabalhos oriundos da q -trigonometria de Borges (1998).

Nas próximas seções, há a introdução das notações usuais na literatura de *extremum seeking control* sendo organizados os principais teoremas e provas para mapas estáticos e sistemas dinâmicos não lineares.

²Neste contexto *dither* refere-se ao sinal de perturbação do algoritmo extremum seeking.

3.2.1 Teoria da estabilidade

3.2.2 Definições de notações e normas

A priori, definiremos um conjunto de notações que são necessárias para o desenvolvimento do algoritmo *extremum seeking* clássico. Aqui, é definido um sistema não linear genérico como $\frac{dx}{dt} = f(t, x, \epsilon)$, onde $x \in \mathfrak{R}^n$, $f(t, x, \epsilon)$ é periódica em t com o período T e domínio $D \subset \mathfrak{R}$, como segue Equação (3.1):

$$f(t + T, x, \epsilon) = f(t, x, \epsilon), \quad \forall (t, x, \epsilon) \in [0, \infty) \times D \times [0, \epsilon_0]. \quad (3.1)$$

Como provado por Khalil (2002), tomando a média de $f(t, x, \epsilon)$ para um ϵ suficientemente pequeno e positivo $|\epsilon|$, é possível aproximar a solução deste sistema para a solução do seguinte sistema médio apresentado pelas Equações (3.2) e (3.3):

$$\frac{dx_{avg}}{dt} = f_{avg}(x), \quad (3.2)$$

$$f_{avg}(x) = \frac{1}{T} \int_0^T f(t, x, \epsilon) d\tau. \quad (3.3)$$

Como definido por (KHALIL, 2002), um função vetorial $f(t, \epsilon) \in \mathfrak{R}^n$ é da ordem de $O(\epsilon)$ sobre um intervalo $[t_1, t_2]$ enquanto houver uma constante positiva C e ϵ^* tal que a Equação (3.4) é válida:

$$f(t, \epsilon) \leq C|\epsilon|, \quad \forall |\epsilon| \in [0, \epsilon^*], \quad \forall t \in [t_1, t_2]. \quad (3.4)$$

Será possível quantificar $O(\epsilon)$ conhecendo os valores estimados de C e ϵ^* , caso contrário é aceito que $O(\epsilon)$ é uma relação de ordem de grandeza, válida para ϵ suficientemente pequeno.

3.2.3 Extremum seeking

Mapa Estático

A demonstração da ideia básica de um algoritmo *extremum seeking* considerando a forma básica de um mapa estático quadrático³ com uma entrada e apenas uma saída é apresentado na Figura 3.1. Nesta figura, existem três parâmetros diferentes:

- θ^* é o ótimo desconhecido do mapa;
- $\hat{\theta}(t)$ é o valor estimado em tempo real de θ^* e
- $\theta(t)$ é o valor da entrada do mapa.

³O mapa estático é a representação do sistema em espaço de estados com matrizes invariantes no tempo, próximo ao ponto de convergência e variável de saída em termos da matriz Hessiana.

A Equação (3.5) representa o mapa apresentado no diagrama esquemático:

$$y := f(\theta) = f^* + \frac{f''}{2}(\theta - \theta^*)^2. \quad (3.5)$$

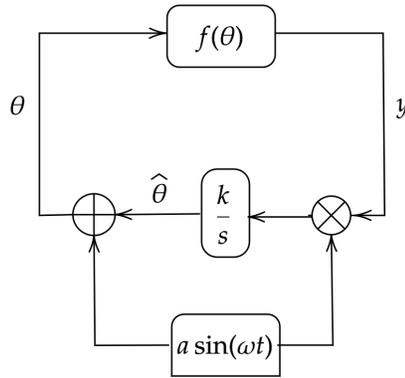


FIGURA 3.1 Diagrama esquemático do *Extremum seeking* para um mapa estático de entrada única.

Os valores numéricos de f^* , f'' e θ^* não são necessariamente conhecidos somente o sinal da matriz Hessiana f'' , o que determinará se o mapa tem um máximo ($f'' < 0$) ou um mínimo ($f'' > 0$), e conseqüentemente definirá a escolha do sinal para a adaptação do ganho k tal que $k = -f''$. Adicionalmente, o valor da frequência ω deve ser escolhido maior que os valores escolhidos para a , k , e f'' . Neste esquema, o sinal perturba a entrada $\theta(t)$, usualmente escolhida como onda senoidal, para estimar o gradiente $f''(\theta - \theta^*)$ do mapa $f(\theta)$.

Este sinal de perturbação não tem que ser uma onda senoidal, mas deve ser um sinal de média zero. Usando o integrador k/s com o ganho de adaptação k é estimado $\hat{\theta}(t)$, o qual é responsável pelo controle da velocidade de estimação.

É definido que $\tilde{\theta}(t)$ é o erro entre $\hat{\theta}(t)$ e θ^* :

$$\tilde{\theta}(t) = \hat{\theta}(t) - \theta^*, \quad (3.6)$$

e o algoritmo *extremum seeking* é considerado bem sucedido desde que o referido erro convirja para zero.

Observando o diagrama na Figura 3.1, pode ser visto que θ é obtido pelo estimado $\hat{\theta}$ aditivamente perturbado com a função senoidal, assim, é obtida a expressão desse erro,

$$\theta - \theta^* = \tilde{\theta}(t) + a \sin(\omega t). \quad (3.7)$$

A simples substituição algébrica da Equação (3.7) na expressão do sistema expandido em série de Taylor na Equação (3.5) resulta em:

$$f(\theta) = f^* + \frac{f''}{2}(\tilde{\theta}(t) + a \sin(\omega t))^2. \quad (3.8)$$

De acordo com o diagrama apresentado na Figura 3.1, a perturbação $f(\theta)$ é multiplicada por um sinal $\sin(\omega t)$, sendo integrado e portanto, $\hat{\theta}(t)$ é estimado por:

$$\hat{\theta}(t) = yka \sin(\omega t). \quad (3.9)$$

A substituição da Equação (3.8) do sistema na Equação (3.9) apresenta-se como:

$$\frac{d\tilde{\theta}(t)}{dt} = ka \sin(\omega t) \left[f^* + \frac{f''}{2}(\tilde{\theta} + a \sin(\omega t))^2 \right]. \quad (3.10)$$

A análise dessa desse sinal depende da expansão dos termos do lado direito da Equação (3.10), que resulta na expressão:

$$\frac{d\tilde{\theta}(t)}{dt} = kaf^* \sin(\omega t) + ka^3 \frac{f''}{2} \sin^3(\omega t) + ka \frac{f''}{2} \sin(\omega t) \tilde{\theta}(t)^2 + ka^2 f'' \sin^2(\omega t) \tilde{\theta}(t). \quad (3.11)$$

A Equação (3.11) reescrita a partir de relações trigonométricas é apresentada como

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\theta}(t)}{dt} = & kaf^* \sin(\omega t) + ka^3 \frac{f''}{2} \sin(\omega t) \left[\frac{1 - \cos(2\omega t)}{2} \right] + ka \frac{f''}{2} \sin(\omega t) \tilde{\theta}(t)^2 + \\ & + ka^2 f'' \left[\frac{1 - \cos(2\omega t)}{2} \right] \tilde{\theta}(t). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Aproximadamente, o comportamento médio do sistema ao longo do tempo pode ser mais facilmente analisado pela Equação (3.12), que possui parcelas com funções e cosseno com média temporal zero. Esta análise simplifica a expressão, que resulta no sistema médio exponencialmente estável apresentado a seguir:

$$\frac{d\tilde{\theta}_{avg}}{dt} = \frac{kf''a^2}{2} \tilde{\theta}_{avg}. \quad (3.13)$$

A teoria do sistema médio (KHALIL, 2002) garante que, para um valor grande o suficiente de ω , a estimativa inicial $\hat{\theta}(0)$ estará perto o suficiente de θ^* tal que o seguinte limite superior é válido:

$$|\theta(t) - \theta^*| \leq |\theta(0) - \theta^*| \exp\left(\frac{kf''a^2}{2}t\right) + O\left(\frac{1}{\omega}\right) + O(a), \quad \forall t \geq 0. \quad (3.14)$$

Esta desigualdade garante que há um ω suficientemente grande, que escolhendo um pequeno valor de a resultará na entrada de $\theta(t)$ convergindo para um pequeno intervalo entorno do ótimo θ^* , conseqüentemente, a saída $f(\theta(t))$ convergirá para a proximidade de seu valor ótimo f^* .

Sistemas de equações diferenciais

Nesta seção será apresentada a aplicação do *extremum seeking* para um sistema de equações diferenciais. Neste caso, ele será feito com poucas adaptações para o algoritmo de mapa estático, como apresentado por Ariyur e Krstic (2003).

A busca pela maximização (sem perda de generalidade) de uma saída arbitrária, desconhecida e mapa dinâmico não linear, pode-se considerar a seguinte representação geral:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, u), \quad (3.15a)$$

$$y = g(\mathbf{x}), \quad (3.15b)$$

onde $\mathbf{x} \in \mathfrak{R}^m$ é o vetor de estado m -dimensional, $u \in \mathfrak{R}$ e $y \in \mathfrak{R}$ representa os escalares entrada e saída, respectivamente, e $\mathbf{f} : \mathfrak{R}^m \times \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}^m$ bem como $g : \mathfrak{R}^m \rightarrow \mathfrak{R}$ são suaves (KRSTIĆ; WANG, 2000). Estabelecendo uma lei de controle suave $\alpha : \mathfrak{R}^m \times \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$

$$u = \alpha(\mathbf{x}, \theta) \quad (3.16)$$

parametrizada por um parâmetro escalar θ agindo sobre a planta ⁴, obtém-se o sistema em malha fechada

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \alpha(\mathbf{x}, \theta)). \quad (3.17)$$

Seu equilíbrio, caracterizado pelo parâmetro θ , são especificados por meio das seguintes hipóteses (KRSTIĆ; WANG, 2000).

Hipótese A1: Existe um campo vetorial suave $\mathbf{l} : \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}^m$ tal que

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \alpha(\mathbf{x}, \theta)) = \mathbf{0} \quad (3.18)$$

se e somente se

$$\mathbf{x} = \mathbf{l}(\theta). \quad (3.19)$$

⁴Por simplicidade, foi assumido que há uma lei de controle com retroalimentação de estado; seria trivial estender o resultado para feedback de saída dinâmico, já que $y = g(\mathbf{x})$ na (3.15b) (KRSTIĆ; WANG, 2000).

┘

Hipótese A2: Para todo os valores do parâmetro $\theta \in \mathfrak{R}$, o equilíbrio local do sistema (3.17) é exponencialmente estável com decaimento e overshoot constantes uniforme em θ . ┘

Hipótese A2 é não restritiva desde que em um contexto geral pode abranger uma ampla classe completa de plantas não lineares dadas por (3.15a)–(3.15b). Basicamente, assume-se que há uma lei de controle (3.16) a qual é robusta em relação aos seus próprios parâmetros θ no sentido que ele estabiliza exponencialmente qualquer um dos equilíbrios que θ pode produzir. Significa simplesmente que temos uma lei de controle projetada para estabilização local e essa lei de controle não precisa ser baseada no conhecimento de modelagem de nenhum dos dois $f(x, u)$ ou $l(\theta)$.

Assim, é assumido que a saída do mapa de equilíbrio é

$$y(t) = g\left(\mathbf{1}(\theta(t))\right), \quad (3.20)$$

de acordo com as Hipóteses A1 e A2.

Definindo $f : \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ como a composição de um função de saída g de um sistema SISO na (3.15b) e a função de vetor de estados $\mathbf{1}$ na (3.52)

$$f(\cdot) = (g \circ \mathbf{1})(\cdot), \quad (3.21)$$

foi formulado o problema de otimização como

$$\max_{\theta \in \mathfrak{R}} f(\theta(t)), \quad (3.22)$$

onde o valor máximo correspondente é denotado por θ^* , de acordo com a próxima hipótese.

Hipótese A3: Existe $\theta^ \in \mathfrak{R}$ no interior de um intervalo (local) fechado $\theta \in [a, b]$ tal que*

$$\left. \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta^*} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta^*} = f'' < 0, \quad (3.23)$$

para maximização por *extremum seeking*. ┘

Então, é assumido que a saída do mapa de equilíbrio $y = f(\theta)$ tem um máximo para $\theta = \theta^*$, e o objetivo é o desenvolvimento de um mecanismo *feedback* no qual maximiza o estado estacionário para y , mas sem conhecer θ^* nem as funções g e l .

Sob as condições acima, a busca extrema se estende de maneira relativamente direta de mapas estáticos a sistemas dinâmicos, desde que a dinâmica seja estável (ou estabilizada pela

lei de controle $u = \alpha(x, \theta)$ e os parâmetros do algoritmo de busca de extremos são escolhidos de modo que a dinâmica do algoritmo seja mais lenta que a da planta em malha fechada. Na presença de dinâmica, o mapa de equilíbrio (3.20)–(3.21) satisfará pelo menos as mesmas condições que no mapa estático (3.5) e, portanto, a convergência é garantida. A principal diferença é que o limite superior para $|\theta(t) - \theta^*|$ no (3.14) conteria um termo exponencial com taxa de decaimento mais lenta e o conjunto residual de ordem $O(1/\omega)$ é substituído por um termo de ordem $O(\omega)$.

A análise de estabilidade na presença de dinâmica emprega perturbações médias e singulares, em uma ordem específica. As diretrizes de projeto para a seleção dos parâmetros do algoritmo seguem a análise. Embora as diretrizes sejam muito longas para serem declaradas aqui, elas garantem que a dinâmica da planta esteja em uma escala de tempo rápida, as perturbações estejam em uma escala de tempo média e o algoritmo de busca extrema esteja em uma escala de tempo lenta (KRSTIĆ; WANG, 2000).

3.3 Extremum Seeking generalizado

Há muitos artigos que demonstram a aplicabilidade do *Extremum Seeking Control*, particularmente aqueles aplicados a dinâmica de reatores biológicos. O projeto desses controladores tem sido investigado pela modificação de filtros, adaptabilidade da amplitude de *dithers* (ATTA; GUAY, 2019), e a modificação do algoritmo ES (GUAY; DOCHAIN, 2017).

A adaptabilidade (LETCINDJIO et al., 2019) e a busca semi-global e global envolvendo uma classe especial de *dithers* (TAN et al., 2009) foi dado destaque na literatura recente. Neste contexto, é proposta nesta tese, uma alternativa para uma função de excitação geral, para promover flexibilidade aos movimentos do sinal do *dither* da busca extremal, enquanto minimiza a oscilação da entrada e saída e assim alcança o estado ótimo. A trigonometria proposta por Borges (1998) apresenta um conjunto de funções que possuem as propriedades necessárias e justificadas por Tan et al. (2010). A função $\sin_q(\cdot)$ apresentada na seção 2.2 é utilizada aditivamente a uma função $\sin(\cdot)$, compondo o sinal de perturbação como demonstrado no diagrama da Figura 3.2. Portanto, a equação do desvio do parâmetro θ é dada por:

$$\frac{d\theta}{dt} = k(a_q \sin_q(\omega_q t) + \dots a_1 \sin_1(\omega t)) \left[f^* + \frac{f''}{2} (\tilde{\theta} + (a_q \sin_q(\omega_q t) + a_1 \sin_1(\omega t)))^2 \right], \quad (3.24)$$

com parâmetros $a_q = a_1$, $\omega_q = \omega_1$ e $q > 1$. O limite quando t tende ao infinito é dado por:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\theta}{dt} &\approx f^* k a_1 \sin_1(\omega t) + \dots \\ \frac{f''}{2} k a_1 \sin_1(\omega t) \tilde{\theta}^2 + f'' k a_1^2 \sin_1^2(\omega t) \tilde{\theta} + \frac{f''}{2} k a_1^3 \sin_1^3(\omega t). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Para o caso em que cada parcela contribui com os parâmetros de amplitude $a_q = \frac{a}{2}$, $a_1 = \frac{a}{2}$ e $q \rightarrow 1$, obtém-se a expressão:

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 1} \frac{d\theta}{dt} &= k \frac{a}{2} (\sin_1(\omega t) + \dots \\ \sin_1(\omega t)) &\left[f^* + \frac{f''}{2} (\tilde{\theta} + \frac{a^2}{4} (\sin_1(\omega t) + \sin_1(\omega t)))^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Rigorosamente, a proposta de modificação do *extremum seeking control* deve atender não somente às propriedades da abordagem clássica, mas também garantir a convergência exponencial. Para compreender as contribuições desta proposição, a Equação (3.24) foi expandida e reagrupada em termos de $\sin(\cdot)$ e θ de mesma potência:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\theta}}{dt} &= f^* k a_q \sin_q(\omega t) + f^* k a_1 \sin_1(\omega t) + \dots \\ \frac{f''}{2} \tilde{\theta}^2 k a_q \sin_q(\omega t) + \frac{f''}{2} \tilde{\theta}^2 k a_1 \sin_1(\omega t) + \dots \\ f'' \tilde{\theta} k a_q^2 \sin_q^2(\omega t) + f'' \tilde{\theta} k a_1^2 \sin_1^2(\omega t) + \dots \\ 2 f'' \tilde{\theta} k a_q \sin_q(\omega t) a_1 \sin_1(\omega t) + \dots \\ \frac{f''}{2} k a_q^3 \sin_q^3(\omega t) + \frac{f''}{2} k a_1^3 \sin_1^3(\omega t) + \dots \\ \frac{3 f''}{2} k a_q^2 \sin_q^2(\omega t) a_1 \sin_1(\omega t) + \frac{3 f''}{2} k a_1^2 \sin_1^2(\omega t) a_q \sin_q(\omega t). \end{aligned} \quad (3.27)$$

A função de perturbação proposta deve atender a propriedades específicas do *extremum seeking*, como listadas por Liu (LIU; KRSTIC, 2012), com média zero ($1/T \int_0^T f(\omega t) dt = 0$) e função média quadrada positiva ($1/T \int_0^T f^2(\omega t) dt > 0$).

Para aplicar o teorema da média temporal sobre a Equação (3.27), entre outros procedimentos, deve-se calcular $\int_0^T \sin_q(\omega t) dt$. O teorema generalizado de De Moivre é então utilizado para demonstrar como obter esta integral. Para exemplificar, consideramos a integral

$$\int \exp(\pm ix) dx$$

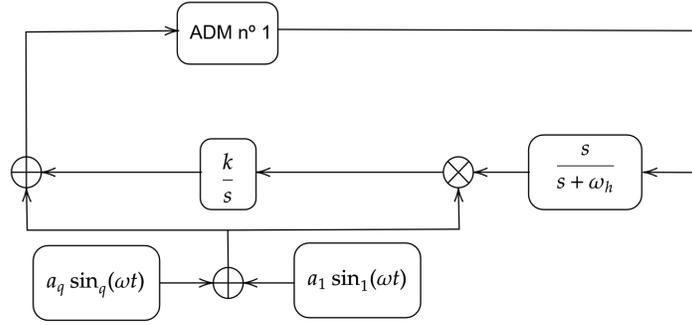


FIGURA 3.2 Diagrama do *extremum seeking* generalizado.

e, para evitar notações complicadas, consideramos somente $\exp_q(ix)$. Inicialmente, nós utilizamos o método da substituição e obtivemos a base da função q -exponencial:

$$\int [u]^{\frac{1}{1-q}} \frac{-i}{1-q} du = \frac{-i}{2-q} [\exp_q(ix)]^{2-q}. \quad (3.28)$$

Lembrando da propriedade

$$[\exp_q(x)]^b = \exp_{1-(1-q)/b}(bx), \quad (3.29)$$

nós obtemos:

$$-\frac{i}{2-q} [\exp_q(ix)]^{2-q} = -\frac{i}{2-q} [1 - (1-q)ix]^{\frac{2-q}{1-q}}. \quad (3.30)$$

A expansão da Equação (3.30) por meio da equação geral de De Moivre (ver Equação (3.31)) é usado para demonstrar que a integral da q -exponencial é composta pelas integrais de $\sin_q(x)$ e $\cos_q(x)$:

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{2-q} (\cos_q(x) + i \sin_q(x))^{2-q} = \dots \\ & = -\frac{i}{2-q} (\cos_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x) + i \sin_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)x)). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Assim, foi analisado o comportamento da equação (3.27) quando submetido ao sistema médio em média temporal. As Figuras 3.3(a-f) apresentam a média do sistema através de uma abordagem numérica. A integração numérica do $\sin_q(\omega t)$ observada na Figura 3.3(a), equivale ao resultado analítico de uma função $\cos_{q^*}(\cdot)$ reparametrizada no resultado analítico da Equação (2.24), em que o termo de frequência aparece no denominador:

$$\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) dt = -\frac{1}{\omega T(2-q)} \cos_{1-\frac{1-q}{2-q}}((2-q)\omega t) \Big|_0^T, \quad (3.32)$$

ainda é possível simplificar esta equação como

$$\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) dt = -\frac{1}{\omega T(2-q)} \cos_{\frac{1}{2-q}}((2-q)\omega t) \Big|_0^T. \quad (3.33)$$

Como demonstrado na Equação (2.19), a função $\cos_{q^*}(\omega t)$ tem os componentes,

$$\rho_{q^*}(\omega t) = [1 + (1 - q^*)^2(\omega t)^2]^{1/(2(1-q^*))}$$

e

$$\cos_1(\phi_{q^*}(\omega t)).$$

Estas funções são usadas (definidas) para um tempo limitado sobre (t^l) aproximado por:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow t^l} \rho_{q^*}(\omega t) &\approx |(1 - q^*)(\omega t)|^{\frac{1}{1-q^*}} \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{q^*}(\omega t) &= \frac{\pi}{2} \left| \frac{1}{1 - q^*} \right|. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Uma lei de potência aproximada governa o decaimento da Equação (3.33) para um amplo intervalo de tempo. Uma avaliação do parâmetro q de 1.0 para 1.5, o decaimento da cauda da Equação (3.33) tem dependência $\approx t^{-1}$ para alcançar $\approx t^{-3}$. Similarmente, as outras integrais de ordem superior tem comportamento mais rápido que o valor usual $q = 1$, isto é, o termo correspondente para $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) dt$ tende para um valor constante e a média da equação diferencial dado pela Equação (3.27) torna-se:

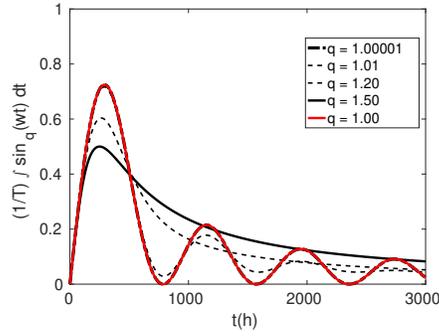
$$\frac{d\tilde{\theta}_{avg}}{dt} = \frac{k f'' a_1^2}{2} \tilde{\theta}_{avg}. \quad (3.35)$$

Ao analisar este sistema para um pequeno intervalo de tempo, fora da região estática, é possível observar as contribuições dessa abordagem. Considerando os termos quadráticos da Equação (3.27), é obtido:

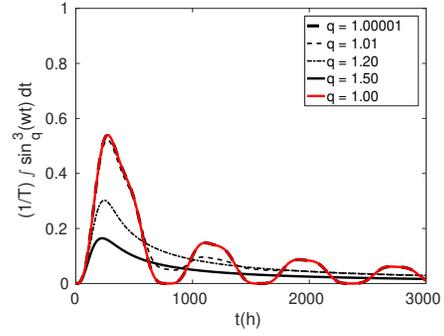
$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\theta}}{dt} &\approx f'' \tilde{\theta} k a_q^2 \sin_q^2(\omega t) + f'' \tilde{\theta} k a_1^2 \sin_1^2(\omega t) + 2 f'' \tilde{\theta} k a_q \sin_q(\omega t) a_1 \sin_1(\omega t) \\ &\frac{d\tilde{\theta}}{dt} \approx f'' \tilde{\theta} k (a_q \sin_q(\omega t) + a_1 \sin_1(\omega t))^2. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Para a primeira linha em (3.36) e o $\sin_q(\omega t)$ definido em (2.15)–(2.16), obtém-se o seguinte modelo médio na escala temporal $\tau = \omega t$:

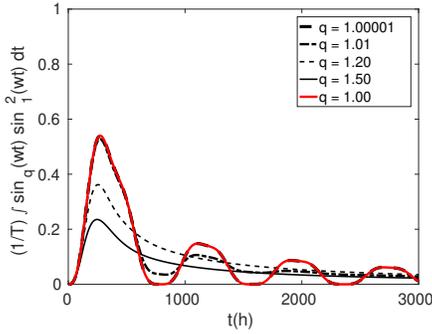
$$\frac{d\tilde{\theta}_{avg}}{d\tau} = k c f'' [a_q^2 \exp_q((1-q)\tau^2) + a_1^2] \tilde{\theta}_{avg}, \quad (3.37)$$



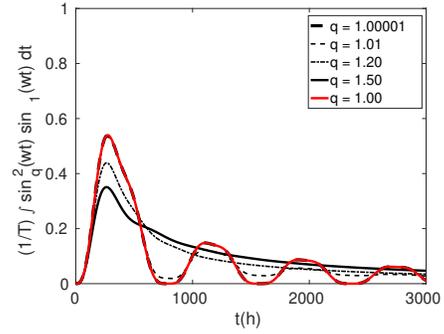
(a) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) dt$



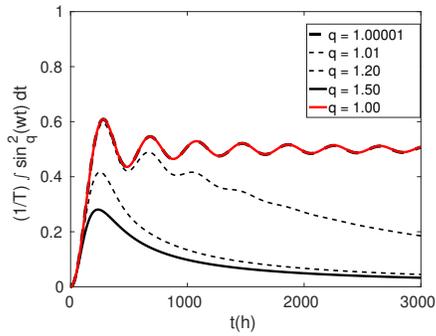
(b) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q^3(\omega t) dt$



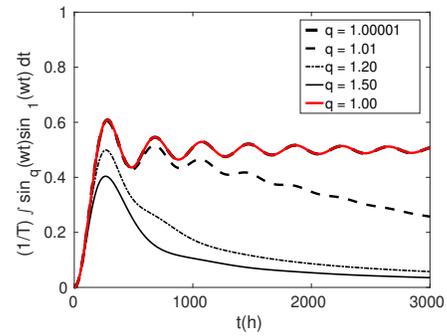
(c) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) \sin_1^2(\omega t) dt$



(d) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q^2(\omega t) \sin_1(\omega t) dt$



(e) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q^2(\omega t) dt$



(f) $\frac{1}{T} \int_0^T \sin_q(\omega t) \sin_1(\omega t) dt$

FIGURA 3.3 As figuras (a)–(f) representam o comportamento dos termos das integrais de média temporal da equação Equação (3.36), onde T denota o período da função de perturbação (sendo $\omega_q = \omega_1$).

para uma constante apropriada $c > 0$. Observe que ao fazer o limite $q \rightarrow 1$, os termos entre colchetes tornam-se Equação (3.35).

Então, a comparação entre (3.13) e (3.37), nós podemos concluir que o novo projeto de controlador aplicando o conceito de dithers generalizados permite acelerar a taxa de convergência (dominada pelo fase transitória) pelo termo $\exp_q((1-q)\tau^2) > 0$, dado que o termo é monotonicamente decrescente para algum instante de tempo finito τ^* . Existe solução analítica para a Equação (3.37) por meio da representação das funções q -exponential e q -gaussian ser expressada em termos de funções hipergeométricas.

A função hipergeométrica ${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x)$ pode ser escrita em função do símbolo de Pochhammer é definido por:

$$(a)_n = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1) = \frac{(a+n-1)!}{(a-1)!}, \quad (3.38)$$

A hipergeométrica aplicada neste seção é dada pela equação:

$${}_2F_1(a, b; c; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{x^n}{n!}. \quad (3.39)$$

A $\exp_q((1-q)\tau^2)$ deve ser expressada em termos das funções hipergeométrica generalizadas ${}_2F_1(\alpha, \beta, \gamma, z)$ obtidas de Gradshteyn⁵:

$${}_2F_1(-m, b; b, -z) = (1+z)^m, \quad (3.40)$$

onde $z = (1-q)^2\tau^2$ e $m = 1/(1-q)$, assim

$$\exp_q((1-q)\tau^2) = {}_2F_1\left(\frac{1}{q-1}, b; b; -(1-q)^2\tau^2\right). \quad (3.41)$$

A abordagem deste trabalho requer a representação integral para resolver a integral da equação de convergência do parâmetro $\tilde{\theta}_{avg}$. Isto é possível pelo uso da equação hipergeométrica⁶ para resolver o primeiro termo dentro dos colchetes da equação diferencial (3.37):

$$\int_0^u \frac{x^{\mu-1} dx}{(1+\beta x)^\nu} = \frac{u^\mu}{\mu} {}_2F_1(\nu, \mu; 1+\mu; -\beta u), \quad (3.42)$$

$$|\arg(1+\beta u)| < \pi, \quad \Re\{\mu\} > 0.$$

A integração do primeiro termo da Equação (3.37) foi calculada pelo rearranjo dos termos numa representação integral das funções hipergeométricas (3.42), com $x = \tau^2$, $\nu = 1/(q-1)$,

⁵ver equação nº9.121 ^{1.8} na referência (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007)

⁶ver equação nº3.194 1. na referência (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007)

$\beta = (1 - q)^2$ and $\mu = 1/2$:

$$\int_0^{\tau^*} \exp_q((1 - q)\tau^2) d\tau = \tau^* {}_2F_1\left(\frac{1}{q-1}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -(1 - q)^2 \tau^{*2}\right),$$

$$|1 + (q - 1)^2 \tau^{*2}| < \pi, \quad (3.43)$$

tal que

$$\left| \frac{\tilde{\theta}_{avg}(\tau) - \theta^*}{\tilde{\theta}_{avg}(0) - \theta^*} \right| \leq \exp\left(\tau k c f''\left(a_q^2 {}_2F_1\left(\frac{1}{q-1}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -(1 - q)^2 \tau^2\right) + a_1^2\right)\right), \quad (3.44)$$

$$0 \leq \tau < \tau^*.$$

3.4 Sintonia e adaptabilidade à perturbações

A metodologia utilizada para avaliação do desempenho do controlador consiste na aplicação de um sistema representado por um conjunto de equações diferenciais. Particularmente, no capítulo 5 desta tese, será apresentado o modelo ADM N°. 1 previamente parametrizado para um reator CSTR. Sendo aplicado como modelo nominal, numa abordagem extremum seeking livre modelo. Ou seja, as únicas variáveis observadas são aquelas previstas na função objetivo do controlador, enquanto a atuação do algoritmo ocorre sobre a variável de decisão do problema.

Tan, Nešić e Mareels (2005) propuseram métodos para sintonizar que permitiriam ampliar o domínio de busca das condições iniciais; entretanto, aqui é demonstrado que é possível controlar o comportamento de regime, varrendo grandes regiões da variável de decisão. O $\sin_q(\omega_q t)$ tem um número de ciclos limitado que depende dos parâmetros ω_q e q . Neste sentido, é possível projetar o intervalo de tempo de dissipação do sinal.

Dado o sistema sob o qual serão realizados os testes do algoritmo extremum seeking generalizado, o próximo passo envolve a sua sintonia. Inicialmente, a abordagem segue a sintonia do algoritmo extremum seeking clássico (WANG; KRSTIC, 2000). Sendo que todo sistema feedback, ou seja, sistema (neste caso modelo nominal), funções de perturbação e filtros devem seguir três escalas de tempo, mais rápida, média e mais lenta, respectivamente. Portanto, a planta com a estabilização do controlador deve ter a escala de tempo mais rápida, enquanto a função de perturbação periódica obedece uma escala de tempo média e por fim a escala de tempo mais lenta é obedecida pelo esquema de filtro de busca do pico. Esta descrição pode ser resumida em termos matemáticos como $\mathcal{O}(1) \gg \omega \gg \omega_h, a, k$ (ver Figura 3.2). Ou seja, para o caso clássico, os parâmetros tem os valores $q = 1$ e $a_q = 0$. Assim, com as devidas

provas apresentadas por Krstić e Wang (2000) define-se o resultado principal das discussões apresentadas no teorema:

Teorema 1: Considere o sistema feedback em malha fechada apresentado na Figura 3.2. Assume-se que a velocidade da dinâmica do sistema é mais rápida que as perturbações senoidais e a sintonia dos parâmetros satisfaz:

$$\mathcal{O}(1) \gg \omega \gg \omega_h, a, k, \quad (3.45)$$

então, a lei de adaptação para o parâmetro de entrada é dada por:

$$\dot{D}(t) = ka \sin(\omega t) \xi(t) + a \sin(\omega t) \quad (3.46)$$

garante a maximização da variável de saída, consistente com a **Hipótese A3** o qual deve atender as seguintes propriedades:

1. para D num intervalo $[D_1, D_2]$, existe um equilíbrio $E(D)$ que depende suavemente sobre D ,
2. cada equilíbrio $E([D_1, D_2])$ é exponencialmente estável com uma taxa de decaimento $\mathcal{O}(1)$,
3. o valor de equilíbrio da saída y sobre $E([D_1, D_2])$ é uma função suave de D com valor máximo y^* para D^* .

┘

Baseado no *Teorema 1* como referência à sintonia supracitada do algoritmo clássico do extremum seeking, é possível estabelecer de forma comparativa os benefícios gerados pela aplicação do algoritmo Extremum Seeking generalizado. Assim, é proposta uma avaliação na qual apenas a parcela da perturbação generalizada é considerada, ou seja, fazendo $a_q \neq 0$ e $a_1 = 0$ para o algoritmo. E uma última investigação numérica que é constituída da combinação da contribuição das duas funções de perturbação com $a_q \neq 0$ e $a_1 \neq 0$.

É importante notar que o valor de sintonia da amplitude a para o extremum seeking clássico deve ser usado como referência para manter a ordem da magnitude do domínio da variável de decisão, portanto, é estabelecida a condição $a_q + a_1 \approx a$. Enquanto que para promover o efeito de aceleração, reduzindo a amplitude de oscilação da resposta entorno do valor de pico, uma segunda condição é estabelecida, $a_q \gg a_1$, logo, deve-se respeitar a um procedimento de ajuste prévio do esquema do extremum seeking clássico e incorporar o efeito do sinal dissipativo sem violar as condições limítrofes da variável de decisão. Então, é possível alcançar mais rápido a vizinhança do ponto máximo e mantê-lo nesta região reduzida, em última análise limitada por a_1 ao invés de a , devido a dissipação do $\sin_q(\omega t)$ e a persistência do sinal $\sin_1(\omega t)$.

Os principais resultados obtidos na seção 3.3 são destacados no teorema a seguir: *Teorema*

2: *Considere o sistema feedback em malha fechada apresentado na Figura 3.2. Assume-se que a velocidade da dinâmica do sistema é mais rápida que a soma das perturbações senoidais clássica e generalizada e a sintonia dos parâmetros satisfaz:*

$$\mathcal{O}(1) \gg \omega \gg \omega_h, a, k, \quad (3.47)$$

$$q \geq 1, \quad (3.48)$$

deve obedecer as condições:

$$a_q + a_1 \approx a, \quad (3.49)$$

$$a_q \gg a_1, \quad (3.50)$$

$$\omega_q = \omega_1 = \omega, \quad (3.51)$$

então, a lei de adaptação para o parâmetro de entrada é dado por:

$$\dot{D}(t) = k(a_1 \sin_1(\omega_1 t) + a_q \sin_q(\omega_q t))\xi(t) + (a_1 \sin_1(\omega_1 t) + a_q \sin_q(\omega_q t)) \quad (3.52)$$

e garante a maximização da variável de saída, consistente com a Hipótese A3, a qual deve atender as seguintes propriedades:

1. *para D num intervalo $[D_1, D_2]$, existe um equilíbrio $E(D)$ que depende suavemente sobre D ,*
2. *cada equilíbrio $E([D_1, D_2])$ é exponencialmente estável com uma taxa de decaimento acelerada em relação ao caso clássico, superior a $\mathcal{O}(1)$,*
3. *o valor de equilíbrio da saída y sobre $E([D_1, D_2])$ é uma função suave de D com valor máximo y^* para D^**

┘

As discussões e teoremas desenvolvidos nesta seção embasam a apresentação dos resultados apresentados na Parte I do Capítulo 6 Resultados e discussões.

4 Modelos generalizados de interações de longo alcance

Os trabalhos sobre tensão superficial em soluções de eletrólitos tem obtido resultados através de diferentes modelos que descrevem o comportamento na interface entre uma solução de eletrólitos e outra fase em equilíbrio (MARKIN; VOLKOV, 2002; LEVIN; Dos Santos; DIEHL, 2009). Tais desenvolvimentos estão no contexto da teoria de Wagner (1924), que discute o efeito da imagem do íon sobre o incremento da tensão superficial em sistemas constituídos por uma fase de solução de eletrólitos e ar que apresentam grande diferença de valores de permissividade elétrica (LEVIN, 2000). A hipótese de depleção de íons nesta interface foi formulada por Wagner (1924) através de uma relação implícita entre o potencial eletrostático e a concentração de íons e posteriormente, Onsager e Samaras (1934) alcançaram uma equação explícita para tal relação. Entre as aproximações realizadas por Onsager e Samaras destaca-se o tratamento do coeficiente de atividade iônico médio como negligenciável para este cálculo, pois a sua variação não é significativa para a condição de solução diluída.

Modelos recentes consideram significativo o efeito do coeficiente de atividade sobre propriedades tais como a tensão superficial. A propriedade da tensão interfacial de soluções concentradas de eletrólitos inorgânicos tem sido investigado na literatura de teoria de sistemas físico-químicos por diferentes modelos, destaca-se a equação de Schmutzer modificada que utiliza a equação da isoterma de Gibbs sem aproximações, além disso, são incluídos efeitos de especificidade dos íons dependente da concentração na camada *bulk* bem como o coeficiente de atividade, densidade, constante dielétrica e a contribuição da energia de hidratação. Os resultados de tais modelos de tensão superficial estima uma grande variedade de soluções de sais inorgânicos.

Embora esta abordagem seja consistente, é necessário ponderar o aumento do número de parâmetros. A representação do potencial eletrostático em soluções eletrolíticas pode ser calculada pela solução da equação diferencial de Poisson-Boltzmann e suas modificações, a equação de Debye-Hückel é solução para versão linearizada da equação de Poisson-Boltzmann. Também é possível obter o potencial pela solução numérica da equação diferencial não linear.

Detalhes sobre os efeitos estéricos são discutidos por Borukhov et al. (BORUKHOV; ANDELMAN; ORLAND, 1997) e Alijó et al. (ALIJÓ; TAVARES; BISCAIA, 2012). A equação de Poisson-Fermi é uma alternativa em relação a limitação da equação de Poisson-Boltzmann em relação ao tamanho finito dos íons (LIU; LI, 2019). Também conhecido como modelo de Birkeman, a equação de Poisson-Fermi obedece a distribuição de Fermi-Dirac Horng, Tsai e Lin (2017) ao invés da distribuição de Boltzmann. Em geral, o efeito estérico de cada íon sobre as propriedades: coeficiente de atividade, permissividade elétrica, pressão osmótica e tensão interfacial tem sido o foco principal destes trabalhos. Embora esta teoria seja bastante avançada no tratamento de solução de sais inorgânicos, a complexidade de solventes orgânicos de cadeia longa e ou líquidos iônicos tem gerado novos dados experimentais que requerem modelos mais robustos (LIMA et al., 2013).

Uma rota diferente para obtenção do potencial eletrostático numa solução de eletrólitos pode ser realizada pela modificação direta da equação de Debye-Hückel (DH), o que permite alcançar resultados mais eficientes em termos da modelagem de dados experimentais. O comprimento de Debye não está restrito aos grupo de sistemas de soluções eletrólitos. Pesquisas na área de sistemas de plasma tem investigado interações de longo alcance baseado na equação de Debye-Hückel. Entretanto nem todos os sistemas de plasma respeitam DH. Assim, a modificação de DH para a modelagem da blindagem e fator de penetração foi proposto por Quarati e Scarfone (QUARATI; SCARFONE, 2007) e depois amplamente explorado por Livadiotis (LIVADIOTIS; MCCOMAS, 2014) e (LIVADIOTIS, 2019). Especialmente, no trabalho de Ait Gougam (Ait Gougam; TRIBECHÉ, 2011), a modificação foi realizada na equação de Poisson-Boltzmann, atribuindo uma lei de potência ao invés do fator de Boltzmann. Este procedimento tem sido adotado na grande área de meios dielétricos para a a modelagem de propriedades de *Monolayer-protected clusters* em soluções de eletrólitos por meio da inserção da dependência sobre uma lei de potência ao invés da hipótese básica de distribuição de Boltzmann (CERVERA; MAFÉ, 2008) e (GARCIA-MORALES; MAFÉ, 2007). Estes trabalhos foram realizados no contexto da Mecânica Estatística não Extensiva. Além disso, neste capítulo, nós exploramos os métodos desta área como forma de generalização da versão do potencial de Debye-Hückel que são mais eficientes na representação de propriedades como a tensão superficial em soluções eletrolíticas.

4.1 Potencial de Debye-Hückel

A equação de Poisson $\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0}$ representa a relação entre o potencial eletrostático ψ e a densidade de carga ρ em meios dielétricos ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e ϵ_r é a permissividade relativa do meio que rigorosamente é uma função da molalidade C_m . Sob as

condições que os íons seguem a distribuição de Boltzmann, Debye-Hückel definiram a equação de Poisson-Boltzmann como:

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i^n z_i |e| c_{i,\infty} \exp\left(-\frac{z_i |e| \psi(r)}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

onde $c_{i,\infty}$ é o número de íons de cada espécie i por volume na camada *bulk*, z_i é a valência de cada espécie i , e é a carga elementar, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O procedimento de linearização da equação (4.1) adotado por Debye-Hückel (DEBYE; HÜCKEL, 1923) (ver referências (ROBINSON; STOKES, 2012; FOWLER; GUGGENHEIM, 1956)) com $\frac{|e| |z_i \psi(r)|}{k_B T} \ll 1$ e condição de eletroneutralidade ($\sum_i c_i z_i = 0$) resulta em:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(r) &= \frac{e^2 \sum_i^n c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \psi(r) \\ &= \kappa^2 \psi(r) \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde κ^{-1} é o comprimento de Debye,

$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum_i^n c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}. \quad (4.3)$$

A solução obtido por Debye-Hückel,

$$\psi(r) = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r) \quad (4.4)$$

com a condição de contorno usual $\psi(\infty) = 0$ e $\frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=\infty} = 0$, tem-se o valor de $A = \frac{z_\alpha |e|}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 (1 + \kappa a)}$.

Um possível caminho para a determinação do parâmetro A e para o conhecimento do valor do potencial sobre a superfície $\psi_s(a)$ é realizado considerando apenas os primeiros termos da expansão em série da equação 4.4:

$$\psi(r) = \frac{A}{r} - A\kappa. \quad (4.5)$$

Para o limite de $\lim_{N_i \rightarrow 0} \kappa = 0$, e o potencial na superfície para um único íon é dado por $\psi_s(a) = \frac{z_+ e}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 a}$, logo,

$$\psi(r) = \frac{z_+ e}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} - \frac{z_+ e \kappa}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0}. \quad (4.6)$$

Alternativamente, é possível seguir esta estimativa pela definição da indução elétrica da carga sobre o íon α na direção radial, que é dada por:

$$-\epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{z_\alpha |e|}{a^2}, \quad (4.7)$$

para resolver o lado esquerdo dessa equação, substitui-se a equação 4.4 que resulta em:

$$-\epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{r^2} \exp(-\kappa r)(1 + \kappa r) \quad (r \geq a) \quad (4.8)$$

logo,

$$\frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{a^2} \exp(-\kappa a)(1 + \kappa a) = \frac{z_\alpha |e|}{a^2} \quad (4.9)$$

que permite que o parâmetro A seja resolvido e substituído na equação (4.4) que parametrizada torna-se:

$$\psi(r) = \frac{z_\alpha |e|}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \frac{\exp(-\kappa(r - a))}{1 + \kappa a}. \quad (4.10)$$

Ao assumir valor $r = a$, é obtido o potencial sobre a superfície do íon na direção radial:

$$\psi_s(a) = \frac{z_\alpha |e|}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0} \frac{1}{1 + \kappa a} \quad (4.11)$$

e o potencial exercido pelo íon α dado por:

$$\psi_\alpha(a) = -\frac{z_\alpha |e|}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (4.12)$$

Este método será útil para a estimativa de parâmetros do potencial generalizado apresentado nas seção a seguir.

É importante notar que num caso mais geral, há dependência da permissividade elétrica sobre a concentração dos íons, i.e., localmente $\epsilon = \epsilon(r)$. Neste capítulo, é adotado o valor da permissividade como a condição da camada *bulk* $\epsilon(\infty)$, ou seja, invariável na condição de equilíbrio.

Nas seções a seguir é abordado o problema de eletrólitos sob a perspectiva da generalização da equação de Debye-Hückel nas seguintes geometrias e sistemas:

- a geometria esférica, considerando a formulação desenvolvida por Quarati e Scarfone (QUARATI; SCARFONE, 2007);
- geometria plana (o problema da camada dupla), na qual nós generalizamos a solução da analítica da equação de Poisson-Boltzmann obtida separadamente por Gouy e Chapman e
- a geometria cilíndrica, por meio da generalização da equação de Poisson-Boltzmann resolvida por Manning (MANNING, 1969) para o problema de condensação de contraíons.

Tais desenvolvimentos foram realizados pela substituição do fator exponencial do potencial eletrostático de Debye-Hückel pelo fator generalizado q -exponencial que está definido no contexto da Mecânica Estatística não Extensiva (TSALLIS, 1988).

4.1.1 Geometria esférica

A função exponencial é comumente encontrada em modelos termodinâmicos que decorrem do fator de Boltzmann, geralmente falham quando interações de longo alcance estão presentes no sistema. A Mecânica Estatística não Extensiva generaliza o fator de Boltzmann através da q -exponencial (ver equação (2.2)) (TSALLIS, 1994),

$$\exp_q(x) = [1 + (1 - q)\alpha x]_+^{\frac{1}{1-q}} \quad (x, q, \alpha) \in \mathbb{R} \quad (4.13)$$

onde $[1 + (1 - q)\alpha x]_+ \equiv \max\{[1 + (1 - q)\alpha x], 0\}$ representa um *cutoff*.

De acordo com a expansão em série de Taylor da $\exp_q(x)$ (ver equação 2.10), obtém-se de forma simples a superposição entre $1/x$ e $\exp_q(-x)/x$ observada na figura 2.2, quando $x \approx 0$ e a equação (2.10) é truncada para $n = 1$, estas funções tem a mesma expressão analítica. Alternativamente, a igualdade destas expressões é recuperada fazendo $\lim_{q \rightarrow \infty} \exp_q(-x)/x = 1/x$. Estas funções e os casos particulares são fundamentais para as próximas seções.

Quarati e Scarfone (QUARATI; SCARFONE, 2007) generalizaram o potencial de Debye-Hückel para a geometria esférica no contexto da astrofísica de plasma,

$$\psi(r) = \frac{A_q}{r} \exp_q(-\kappa r). \quad (4.14)$$

A estimativa do parâmetro A_q nessa equação, para atender o problema de eletrólitos, pode ser realizada por meio da condição de contorno dada pela equação da indução elétrica na direção radial, como demonstrado na seção anterior para o potencial de Debye-Hückel. Portanto, é substituída na equação (4.7), a derivada do potencial generalizado, dado pela equação (4.14) e com alguns passos algébricos é possível conhecer a expressão de A_q e finalmente, substituí-la na equação do potencial generalizado, sendo obtida a equação parametrizada como:

$$\psi_q(r) = \frac{z_\alpha |e|}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(1 + \kappa a(\exp_q(-\kappa a))^{q-1})r} \frac{\exp_q(-\kappa r)}{\exp_q(-\kappa a)}. \quad (4.15)$$

A figura 4.1 compara o potencial adimensionalizado $\Psi_q(x) = \frac{|e|z_\alpha\psi_q(r)}{k_B T}$ para diferentes valores de q . Para valores de $q < 1$ o potencial decai mais rápido ao longo da distância quando comparado com o potencial eletrostático de Debye-Hückel. Enquanto para que $q > 1$ apresenta resultado oposto.

4.1.2 Geometria Plana

Uma superfície plana eventualmente carregada por cargas positivas ou negativas, com uma das faces de contato com uma solução de eletrólitos forma duas camadas, a primeira, a camada de Stern, a qual é constituída essencialmente por cargas opostas as da parede, ou seja, com

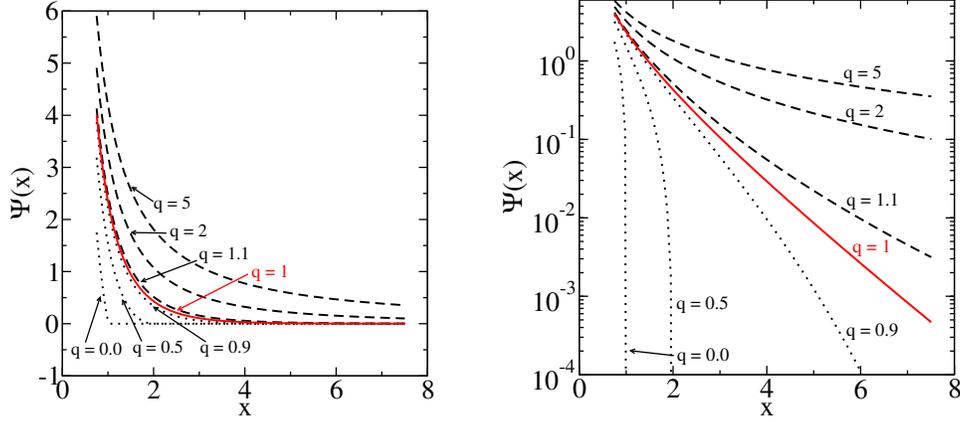


FIGURA 4.1 Potencial adimensionalizado como função da distância adimensional $x = \kappa r$ para a geometria esférica equação (4.15). Linha vermelha sólida: caso ordinário ($q = 1$) para a equação (4.14); linha pontilhada preta com $q < 1$ e linha tracejada preta para $q > 1$.

cargas opostas aos coíons; a segunda é conhecida por camada difusa, na qual os íons são mais dispersos, sendo possível ter distribuição de coíons e contraíons.

A solução da equação de Poisson-Boltzmann para a geometria plana é

$$\psi = \frac{2k_B T}{ze} \ln \left(\frac{1 + t_0 \exp(-\kappa x)}{1 - t_0 \exp(-\kappa x)} \right), \quad (4.16)$$

sendo $t_0 = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right)$ e ψ_x o potencial relativo ao plano central. Detalhes sobre a solução analítica obtida por Gouy (1910) e Chapman (1913) podem ser verificados em trabalhos mais recentes como Israelachvili (2011) ou Bard e Faulkner Larry R. (2000).

O trabalho de Gouy (1910) apresenta uma solução mais geral para este problema, sendo a equação (4.16) apenas um caso particular para íons de mesma valência.

O trabalho desta seção da tese consiste no procedimento de generalização da Equação de Gouy-Chapman pela substituição direta da função exponencial pela $\exp_q(x)$ (ver Equação 4.13), e assim, é proposta a equação de Gouy-Chapman generalizada como:

$$\psi_q(x) \equiv \frac{2k_B T}{ze} \ln \left(\frac{1 + t_0 \exp_q(-\kappa x)}{1 - t_0 \exp_q(-\kappa x)} \right), \quad (4.17)$$

sendo $t_0 = \tanh\left(\frac{\Psi_0}{4}\right)$ and $\Psi_0 = \frac{z_1|e|\psi_0}{k_B T}$.

O problema de dupla camada resolvido por Gouy (1910) (GOUY, 1910) e Chapman (1913) (CHAPMAN, 1913) não está restrito às hipóteses de Debye-Hückel. Embora, a equação de Debye-Hückel seja um caso particular da solução obtida na equação (4.17), para $q = 1$ e a condição $\Psi \ll 1$ obtém-se $\psi_1 = \psi_{0,1} \exp_1(-\kappa x)$.

A figura 4.2 exhibe o comportamento do potencial como descrito pela equação (4.17) para

os casos $q < 1$ e $q > 1$. A figura 4.2a apresenta a escala linear-linear, e o *cut-off* claramente percebido para $q < 1$, assim como a longa cauda para $q > 1$. A figura 4.2b apresenta escala log-linear, para a qual o caso ordinário ($q = 1$) aparece como uma reta.

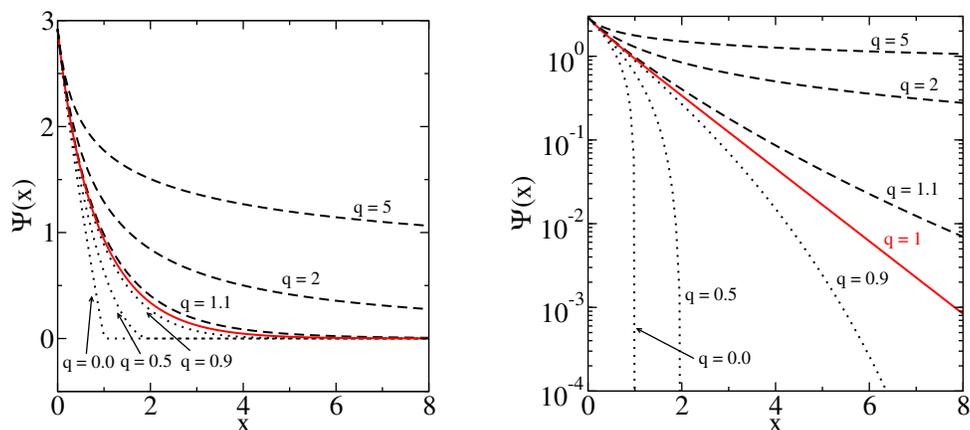


FIGURA 4.2 Potencial adimensionalizado como função adimensional para a geometria plana, equação (4.17). Linha sólida vermelha: Caso ordinário ($q = 1$), equação (4.16); linha pontilhada preta: $q < 1$; linha tracejada preta: $q > 1$. (a) escala linear-linear; (b) escala log-linear.

4.1.3 Geometria Cilíndrica

A formulação da teoria de condensação de contraíons desenvolvida por Manning (1969) (MANNING, 1969) para a solução de eletrólitos permanece relevante na explicação do comportamento de suas propriedades coligativas. Manning tratou este problema com as seguintes hipóteses:

- A cadeia polimérica é substituída por uma linha infinita uniformemente carregada;
- A interação entre dois ou mais poli-íons são negligenciadas;
- O solvente é considerado como meio contínuo e a constante dielétrica é considerada como a mesma do solvente puro para a mesma temperatura;
- Numa solução diluída um número suficiente de contraíons condensará sobre o poli-íon para reduzir a densidade de carga do polieletrólito que o mantém acima do valor do parâmetro de estabilidade ξ ;
- Íons não condensados são tratados pela aproximação de Debye-Hückel.

Seguindo a abordagem de Manning, cada elemento infinitesimal do poli-íon interage de acordo com o potencial de Debye-Hückel. A integração deste efeito de interação ao longo de

toda a cadeia infinita, alcançamos a equação do potencial $\psi(\rho)$ para o meio difuso em relação ao polieletrólito para a distância ρ dado por

$$\psi(u) = 2\frac{\beta}{\epsilon} \int_1^{+\infty} \frac{\exp(-\kappa ut)}{\sqrt{t^2 - 1}} dt, \quad (4.18)$$

onde β é uma densidade de carga linear do polieletrólito. Considerando a representação integral da função modificada de Bessel de segundo tipo e ordem zero (GRADSHTEYN et al., 2014), o potencial fica escrito como

$$\psi(u) = 2\frac{\beta}{\epsilon} K_0(u). \quad (4.19)$$

O critério de divergência na função de partição $\xi \geq |z_i z_p|^{-1}$ implica na hipótese 4 de Manning e garante a estabilidade de Manning. Para os casos que não atendem este critério, Manning formulou a teoria de condensação de contraíons. Respeitando o critério de Onsager, define-se nesta tese a versão generalizada da função modificada de Bessel de segunda espécie tomando como base a sua representação integral e por conseguinte substituindo a função exponencial pela função q -exponencial

$$K_{0,q}(u) = \int_1^{\infty} \frac{\exp_q(-ut)}{\sqrt{t^2 - 1}} dt. \quad (4.20)$$

e assim, define-se a versão generalizada do potencial para a geometria cilíndrica

$$\psi_q(u) = 2\frac{\beta}{\epsilon} K_{0,q}(\kappa u). \quad (4.21)$$

A figura 4.3 ilustra o comportamento do potencial generalizado do poli-íon para a geometria cilíndrica. A equação (4.21) foi adimensionalizada de forma similar ao trabalho de Lampert e Crandall (1980), sendo definida como:

$$\Psi_q(u) = \Psi^* K_{0,q}(\kappa u) / K_{0,q}(\kappa a), \quad (4.22)$$

onde Ψ^* é um número positivo arbitrário.

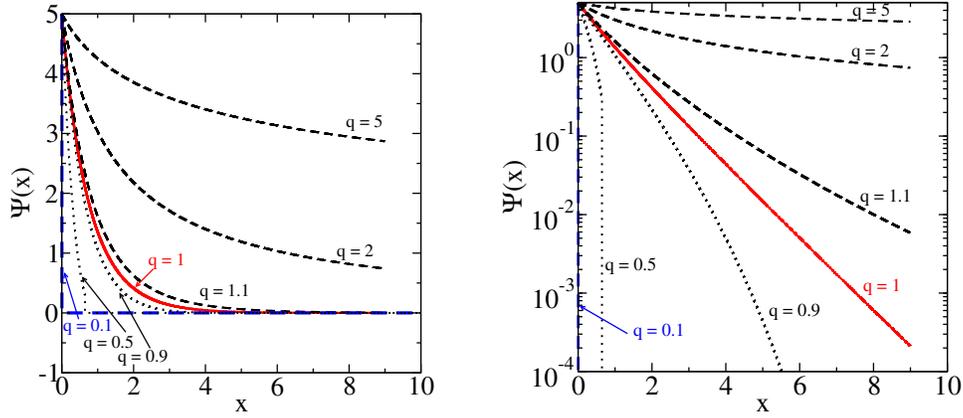


FIGURA 4.3 Potencial adimensionalizado como função da distância para a geometria cilíndrica, equação (4.21). Linha sólida vermelha: caso ordinário ($q = 1$), equação (4.16); linha pontilhada preta: $q < 1$; linha tracejada preta: $q > 1$. (a) Escala linear-linear (b) Escala log-linear.

4.2 Tensão Superficial e Coeficiente de Atividade

Onsager e Samaras simplificaram os cálculos de Wagner e demonstraram analiticamente uma equação explícita entre a tensão superficial e a concentração de íons para eletrólitos fortes para a condição limite de diluição (ONSAGER; SAMARAS, 1934). O resultado obtido considera uma hipótese adicional, a invariância do comprimento de Debye com a distância radial $\kappa^2(z) = \kappa^2(\infty)$.

A equação fundamental da termodinâmica aplicada à superfície de interface entre duas fases consideradas homogêneas na distribuição dos componentes até alcançar este limite é dada por:

$$dF^S = -S^S dT + \sigma dA + \mu_2 d(\Gamma_2^{(1)} A) + \mu_3 d(\Gamma_3^{(1)} A) + \dots, \quad (4.23)$$

onde F^S é a energia livre na superfície, A a área de adsorção, $\mu_{(i \neq 1)}^{(1)}$ é o potencial químico na superfície, enquanto que $\Gamma_{(i \neq 1)}^{(1)}$ é a quantidade de partículas adsorvidas da espécie i na superfície em relação ao solvente 1. Substituindo a relação de Euler para energia livre, $F^S = -\sigma A + \mu_2 \Gamma_2^{(1)} A + \mu_3 \Gamma_3^{(1)} A + \dots$, na Equação 4.23 é obtida a equação análoga à relação de Gibbs-Duhem:

$$A d\sigma = -S^S dT - A \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 + A \Gamma_3^{(1)} d\mu_3 + \dots$$

, (4.24)

fazendo T constante e expressando o potencial químico em termos do coeficiente de atividade ($\mu_i = \mu_o + K_B T \ln(a_i)$) obtém-se a isoterma de adsorção de Gibbs:

$$\Gamma_i = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} \right)_{T,P}, \quad (4.25)$$

onde σ representa a tensão superficial e a_i a atividade da espécie i . Onsager e Samaras demonstraram numericamente que a parcela da integral para o cálculo da tensão superficial correspondente ao coeficiente de atividade iônica médio é negligenciável, logo, a equação (4.25) é simplificada para $\Gamma_i = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \right)_{T,P}$. Para o cálculo da tensão superficial foi seguido o mesmo procedimento apresentado por Onsager e Samaras exceto pela substituição do potencial de Debye-Hückel pelo potencial generalizado. Para a inteira compreensão deste passo, será inicialmente apresentado a versão de Onsager e Samaras. O potencial eletrostático, equação (4.15), permite definir o potencial da força da imagem como:

$$u_q^{im}(z) = \frac{(z_\alpha |e|)^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(1 + \kappa a(\exp_q(-2\kappa a))^{q-1})} \frac{\exp_q(-2\kappa z)}{4z \exp_q(-2\kappa a)}. \quad (4.26)$$

Enquanto a distribuição da energia de interação para interface segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann, assim a equação é escrita como:

$$\Gamma_i^{z=0}(c_i, q) = c_i \int_0^\infty (\exp(-u_q^{im}(z)/k_B T) - 1) dz. \quad (4.27)$$

Finalmente, substitui-se a equação (4.27) na isoterma de Gibbs simplificada e pela integração dessa equação é obtido o incremento da tensão $\Delta\sigma$ com c_i :

$$\Delta\sigma = -k_B T \sum_i \int_0^{c_i} \Gamma_i(c_i, q) d \ln c_i. \quad (4.28)$$

Esta formulação é completamente baseada na versão de Onsager e Samaras e é facilmente recuperada para $q = 1$. Embora o coeficiente de atividade iônica médio tenha sido negligenciado na estimativa da tensão superficial, seu comportamento devido a equação de Debye-Hückel pode ser calculado através de uma abordagem numérica pelo processo de carga de Guntelberg (ROBINSON; STOKES, 2012). Como consequência o potencial da atmosfera em relação a um íon é obtido como:

$$\psi_{q_b, \alpha} = \frac{z_\alpha |e|}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(1 + \kappa a(\exp_{q_b}(-\kappa a))^{q_b-1})a} - \frac{z_\alpha |e|}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a}, \quad (4.29)$$

onde o parâmetro q_b é identificado com a letra b para diferenciar do parâmetro q utilizado na aplicação da tensão superficial e a energia livre é calculado por:

$$F^{el} = \int_0^1 \sum_{\alpha} \psi_{q_b, \alpha}(\lambda) z_{\alpha} d\lambda. \quad (4.30)$$

Para o cálculo do potencial é necessário ainda fazer:

$$\mu^{el} = \frac{\partial G^{el}}{\partial N_i}, \quad (4.31)$$

desde que $G^{el} = F^{el}$.

4.3 Ajuste de parâmetros do modelo

Na seção 4.2 foi demonstrado que os trabalhos de Onsager e Samaras (ONSAGER; SAMARAS, 1934) e Schmutzer (SCHMUTZER, 1955) adotam a hipótese de termo do coeficiente de atividade iônica médio negligenciável para o cálculo da tensão superficial, o que permite definir a integração numérica da Equação (4.27) para o potencial u_q^{im} Eq.(4.26) que resulta no cálculo da adsorção iônica.

Enquanto o modelo de Slavchov e Novev (2012) baseia-se num *framework* dependente do ajuste de parâmetros empíricos com dependência com a concentração para cada uma das propriedades; permissividade elétrica, coeficiente de atividade e massa específica, e a condição de hidratação da camada de íons da camada de interface entre solução e ar, a proposta apresentada nesta tese envolve apenas o ajuste de um parâmetro q para representar uma ampla faixa de variação da tensão com a concentração. Este único parâmetro q representa somente a curvatura côncava para o incremento da tensão superficial $\Delta\sigma$, contudo, o modelo de Slavchov não se limita a esta condição.

Os problemas de energia livre de hidratação e a depleção de íons nas vizinhanças da interface tem sido consistentemente investigado (MANCIU; RUCKENSTEIN, 2001; RUCKENSTEIN; MANCIU, 2002; LEROY et al., 2010; LEROY; LASSIN, 2014; SLAVCHOV; NOVEV, 2012). Especialmente, numa abordagem que considera o número de coordenação, Manciu, Manciu e Ruckenstein (2016) exploram esta propriedade com um fator de correção para a tensão superficial. Além disso, a abordagem desta tese representa uma medida alternativa de desvio da lei limite Onsager e Samaras, a qual inclui o efeito de especificidade iônica pela adição de apenas um parâmetro para uma ampla faixa de concentração investigada.

A estratégia adotada para o ajuste do parâmetro q da equação (4.28) se limita, tão somente, a atender uma melhor representação dos dados experimentais da tensão superficial em relação ao ajuste adota por Slavchov e Novev (2012). Sendo a escolha de um conjunto de soluções de

eletrólitos simples monovalentes para uma ampla faixa de concentração adequada para esta avaliação.

Na seção 6.3, o cálculo da tensão superficial é comparado aos resultados experimentais para seis soluções de eletrólitos e ao modelo proposto por Slavchov e Novev (2012).

A aplicação do modelo do coeficiente de atividade, derivado da equação 4.31, envolve a determinação do parâmetro q_b , que é submetido ao critério da representação do comportamento dos coeficientes de atividade iônica médio. Apesar da existência de propostas que atendem a representação do coeficiente de atividade iônica médio para altas concentrações de eletrólitos (LI; CHOU; LIU, 2023; SHILOV; LYASHCHENKO, 2019), a proposta apresentada neste capítulo tem o objetivo de observar, de forma concisa, a natureza do desvio da equação de Debye-Hückel. Assim, é apresentado na seção 6.3 um conjunto de resultados do ajuste do parâmetro q_b para a representação dessa propriedade a partir da condição de diluição infinita até o máximo concentração eletrólitos na qual o coeficiente de atividade decresce.

5 Modelos de digestão anaeróbia

5.1 Sistemas biológicos

Neste capítulo, são apresentados alguns modelos de sistemas biológicos utilizados em aplicações industriais como produção de alimentos, vacinas e tratamento de efluentes. Em geral, podem ser representados por sistemas de equações diferenciais e/ou algébrico diferenciais. Os desenvolvimentos desse capítulo concentra-se em alguns sistemas de equações algébrico diferenciais que auxiliam no desenvolvimento da investigação da solubilidade de metano e também fornece um modelo nominal para a avaliação do desempenho de algoritmos extremum seeking propostos no Capítulo 3 desta tese.

Os desenvolvimentos realizados nessa tese necessitam de dois tipos distintos de modelos, o primeiro formado por equações diferenciais a parâmetros concentrados que dedica-se à representação da dinâmica do sistema e o segundo focado na representação de estados termodinâmicos por meio de equações algébricas não lineares que representam as relações de equilíbrio químicos e de fases.

5.1.1 Cinética de Monod-Haldane

Jacques Lucien Monod em parceria com François Jacob e André Lwoff realizaram descobertas sobre controle genético da síntese de enzimas e vírus, trabalho que foi reconhecido pela premiação do Nobel em Fisiologia ou Medicina em 1965. Contudo, foi ao final da década de 40 (século XX) que Monod apresentou uma ampla discussão sobre a dinâmica dos microorganismos em função de substrato limitado (MONOD, 1949). Naquele trabalho, concluiu-se que a taxa de crescimento da cultura de bactérias pode seguir uma equação similar a isoterma de adsorção ou equação de Michaelis. Apesar das diferenças observadas na expressão desse crescimento em termos de concentração do número de bactérias ou densidade de bactérias, tal dinâmica pode ser representada pela equação:

$$\mu_1 = \frac{\mu_{1,max} S_1}{K_{S_1} + S_1}, \quad (5.1)$$

onde μ_1 é a taxa de crescimento da concentração, $\mu_{1,max}$ é a taxa limite do crescimento da concentração, K_{S_1} é concentração de substrato orgânico para a qual a taxa é metade do valor máximo e S_1 é a concentração de nutrientes. O modelo de Monod é base para o desenvolvimento de outros sistemas de equações dedicados à modelagem de digestão anaeróbia. A literatura de reatores biológicos é vasta, bem como os avanços de equações diferenciais não lineares. O balanço material do reator tanque com agitação contínua (*Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR)) para a condição de digestão anaeróbia, constituída das reações de hidrólise e metanogênese, incluindo a cinética com termos que representam a inibição propostas por Haldane, foi apresentado por (ANDREWS, 1968) como:

$$\dot{S}_1 = D(S_{1f} - S_1) - k_1\mu_1(S_1)X_1, \quad (5.2)$$

$$\dot{X}_1 = \mu_1(S_1)X_1 - aDX_1, \quad (5.3)$$

$$\dot{S}_2 = D(S_{2f} - S_2) + k_2\mu_1(S_1)X_1 - k_3\mu_2(S_2)X_2, \quad (5.4)$$

$$\dot{X}_2 = \mu_2(S_2)X_2 - aDX_2. \quad (5.5)$$

Onde a variável X_1 corresponde à concentração de bactérias acidogênicas, que consomem os substratos orgânicos S_1 e tem como resultado o substrato secundário S_2 , termo que representa a concentração de ácidos orgânicos voláteis. Tais substratos secundários são consumidos pelas bactérias metanogênicas que tem sua concentração dada por X_2 . A variável D é a taxa de diluição do reator e o parâmetro a representa uma combinação entre um reator ideal de leito fixo e um CSTR, sendo suas versões específicas quando assume os valores 0 ou 1, respectivamente (LARA-CISNEROS; AGUILAR-LÓPEZ; FEMAT, 2015). Enquanto a função $\mu_1(\cdot)$ é suave e monótona, a cinética de Haldane é definida pela função não monótona,

$$\mu_2 = \frac{\mu_{2,max}S_2}{K_{S_2} + S_2 + S_2^2/K_{I_2}}, \quad (5.6)$$

onde K_{I_2} é a constante de inibição, $\mu_{2,max}$ é a taxa limite do crescimento da concentração do microorganismo associado ao consumo do substrato secundário e K_{S_2} é concentração de nutriente para a qual a taxa é metade do valor máximo. O termo quadrático no denominador é ponderado pela constante de inibição, que representa a relação do microorganismo com o excesso de um específico nutriente. É comum encontrar na literatura a análise de estabilidade desses sistemas de equações diferenciais constituídos por dois estágios (HANAKI et al., 2021). Tais análises são fundamentais para aspectos de controle de sistemas não lineares. É possí-

vel identificar regiões para as quais as reações são mais favoráveis à produção do biogás ou aquelas que promovem a inibição. Esta modelagem dada pelas equações (5.2–5.5), apesar de ser um sistema equações diferenciais de um reator biológico com apenas duas reações, pode gerar comportamentos não lineares, a depender das condições de taxa de diluição, concentração de substratos e quantidade de microorganismos. À medida que esses modelos tornam-se mais detalhados, ou seja, mais aspectos físico-químicos (equilíbrio de fases e eletroquímico, propriedades coligativas etc.) e mais reações químicas ou biológicas são considerados – com diferentes populações de microorganismos – bem como os fenômenos de transporte, aumenta significativamente o número de parâmetros e complexidade para estima-los, pois dependem das medições de muitas variáveis (BERNARD et al., 2001). Além disso, a aplicação de modelos de digestão anaeróbia apresenta um desafio que se expressa na determinação dos níveis de incerteza dos parâmetros do modelo, como avaliado por (BATSTONE et al., 2004), sendo distribuído entre os problemas de correlação entre parâmetros, dificuldade na determinação de parâmetros e na execução de testes dinâmicos adequados ao processo. Na próxima seção é apresentado o Modelo de Digestão Anaeróbia n. 1 (ADM1) que é formado por mais reações químicas e mais relações físico-químicas.

5.2 Modelo de Digestão Anaeróbia n. 1 (ADM1)

O Modelo de Digestão Anaeróbia n. 1 (ADM1) tem sido utilizado tradicionalmente para representar a remoção de carbono. Este modelo considera sete grupos de bactérias e constituintes responsáveis pela solubilização intracelular e extra-celular com processos extra-celulares responsáveis pela solubilização de matéria orgânica em substrato solúvel, enquanto o processo intracelular é responsável para a transformação deste substrato solúvel em vários produtos químicos. A cinética de Monod descreve o processo intracelular, enquanto as cinéticas de primeira ordem descrevem o processo extra-celular e decaimento de biomassa.

5.2.1 Dinâmica do modelo de um reator anaeróbio-anóxico para reações de remoção de carbono e nitrogênio

De acordo com Mendes, Esquerre e Queiroz (2016), o processo completo de digestão anaeróbia com remoção simultânea de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio amoniacal é composto por:

1. Hidrólise de carboidratos
2. Hidrólise de proteínas
3. Hidrólise de lipídeos

4. Acidogênese de açúcares
5. Acidogênese de aminoácidos
6. Acetogênese de ácidos graxos de cadeia longa
7. Acetogênese de propionato
8. Acetogênese de butirato e valerato
9. Metanogênese de propionato e
10. Metanogênese hidrogenotrófica

Consideradas as reações supracitadas, às equações de balanço de massa de um reator, com comportamento aproximado de um CSTR, podem ser agrupadas pela degradação de substrato solúvel no modelo ADM1 segue as seguintes equações:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = D(S_{in,i} - S_{liq,i}) - \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j}; \quad i = 1, \dots, 3; \quad i = 8, \dots, 12. \quad (5.7)$$

O modelo baseia-se na avaliação de que butiratos, valeratos, propionatos e acetatos ($i = 4, \dots, 7$) são doadores de elétrons na presença de N-óxidos, esta premissa é necessária para modificar o balanço de massa dos referidos componentes (MENDES; ESQUERRE; QUEIROZ, 2016). Aplicando esta modificação para a Equação (5.7), obtém-se:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = D(S_{in,i} - S_{liq,i}) - \sum_{j=5}^7 \rho_j v_{i,j} - \sum_{j=8}^{10} (\rho_j + \rho_{j,nox}) v_{i,j} + \dots - \rho_{11} v_{7,11} I_{nox} - \rho_{j,n}; \quad i = 4, \dots, 7. \quad (5.8)$$

Os termos do lado direito da equação diferencial são, respectivamente:

- o balanço de massa do substrato para o um *continuous stirred-tank reactor* (CSTR);
- a equação do processo para a absorção de aminoácidos pela fermentação;
- acetogênese de componentes i solúveis na ausência de N-óxidos pela desnitrificação;
- a metanogênese multiplicada por um fator de inibição de N-óxidos (I_{nox}) para contabilizar os efeitos inibitórios de N-óxidos sobre a metanogênese acetoclásticas;
- e a absorção de substratos solúveis por desnitrificação na presença de nitratos e nitritos.

A próxima equação para a utilização de butirato, valerato e propionato por anaeróbios facultativos na ausência de N-óxidos é dada por:

$$\rho_{j,nox} = k_{m,j} \frac{S_i}{K_S + S_i} \left[\frac{K_{S,NO_3}}{K_{S,NO_3} + S_{NO_3}} \frac{K_{S,NO_2}}{K_{S,NO_2} + S_{NO_2}} \right] \frac{S_i}{S_{va} + S_{bu} + S_{pro}} X_{f,nox}, \quad (5.9)$$

onde $K_{m,j}$ é a taxa constante para a fermentação de processos j e $X_{f,nox}$ é a população de anaeróbios facultativas. O balanço de massa para N-óxidos (nitrato, nitrito e gás nitrogênio) é:

$$\frac{dS_{liq,i,nox}}{dt} = D(S_{in,i,nox} - S_{liq,i,nox}) + \rho_{j,n}; \quad i = 25, \dots, 27. \quad (5.10)$$

O modelo assume que o gás nitrogênio obedece a lei do gás ideal e que existe uma temperatura que é equivalente a temperatura da fase líquida em volume constante (perfeitamente misturado), a uma pressão de topo constante. A Equação (5.11) representa esta relação:

$$\frac{dS_{gas,N_2}}{dt} = \frac{q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,N_2} + \rho_{T,N_2} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}. \quad (5.11)$$

A Equação (5.12) expressa a taxa de transferência de massa de gás nitrogênio ρ_{T,N_2} e Equação (5.13) define a pressão parcial de gás nitrogênio p_{gas,N_2}

$$\rho_{T,N_2} = k_L a (S_{liq,N_2} - 28 K_{H,N_2} p_{gas,N_2}), \quad (5.12)$$

$$p_{gas,N_2} = S_{gas,N_2} RT. \quad (5.13)$$

As Equações (5.14) e (5.15) representam o comportamento dinâmico dos particulados na fase líquida e subprodutos gasosos,

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = D(X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum \rho_j v_{i,j}; \quad i = 13, \dots, 24, \quad (5.14)$$

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = \frac{q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,i} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}; \quad i = CH_4, CO_2 \text{ and } H_2, \quad (5.15)$$

onde:

- q_{gas} é o fluxo de gás ($m^3 \cdot h^{-1}$),
- V_{gas} é o volume de gás no reator,
- $S_{gas,i}$ ($mol \cdot L^{-1}$) é a concentração do gás na fase gasosa do componente i e $\rho_{T,i}$ taxa de transferência de massa de gás i é dado por:

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_H p_{gas,i}); \quad i = CH_4, CO_2 \text{ and } H_2. \quad (5.16)$$

O coeficiente global de transferência de massa multiplicado pela área de transferência específica é numericamente igual a $k_L a$. As Equações (5.17)–(5.20) descrevem as pressões parciais de gás

$$P_{gas,H_2} = S_{gas,H_2} \frac{RT}{16}, \quad (5.17)$$

$$P_{gas,CH_4} = S_{gas,CH_4} \frac{RT}{64}, \quad (5.18)$$

$$P_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} RT \quad (5.19)$$

e

$$P_{gas,H_2O} = 0.00313 \exp \left[5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5.20)$$

Finalmente, as Equações (5.21) e (5.22) determinam a pressão de gás total e fluxo de gás, respectivamente:

$$P_{gas} = P_{gas,H_2} + P_{gas,CH_4} + P_{gas,CO_2} + P_{gas,H_2O}, \quad (5.21)$$

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{gas} - p_{gas,H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} \right). \quad (5.22)$$

A produção de metano via digestão anaeróbia tem uma relevante redução de impacto ambiental devido a produção industrial de energia verde. Logo, a maximização da produção de metano é fundamental para justificar o uso da digestão anaeróbia sobre outros processos, tais como a oxidação aeróbia.

O estado de saída (3.15b) para a composição da função objetivo é convenientemente definido como solução da equação diferencial

$$\frac{dS_{CH_4}(t)}{dt} = -S_{CH_4}(t) \frac{q_{gas}}{V_{gas}} + \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \rho_{T_0}(D(t)), \quad (5.23)$$

pela solução do sistema ADM1, no qual determina-se a concentração de metano a ser maximizada. Em outras palavras, o estado, resultado da solução do sistemas de equações algébrico diferenciais do ADM1, determina a concentração de metano $S_{CH_4}(t)$ e define a saída que será alvo da busca extremal:

$$y = S_{CH_4}(t). \quad (5.24)$$

TABELA 5.1 Matriz do balanço estequiométrico para componentes solúveis

	i	4	5	6	7	25	26	27	30	$\rho_{j,n}$
Processo ↓		S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{NO_3}	S_{NO_2}	S_{N_2}	$X_{f,nox}$	$(Kg\ DQO\ m^{-3}\ h^{-1})$
Absorção	NO^{3-}	-1				$\frac{-(1-Y_{c4})}{1.14}$	$\frac{-(1-Y_{c4})}{1.14}$		Y_{C_4}	$k_{NO_3,va} \frac{S_{va}}{K_{NO_3,va}+S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3}+S_{NO_3}}$
Valerato	NO^{2-}	-1					$\frac{-(1-Y_{c4})}{0.57}$	$\frac{-(1-Y_{c4})}{0.57}$	Y_{C_4}	$k_{NO_2,va} \frac{S_{va}}{K_{NO_2,va}+S_{va}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2}+S_{NO_2}}$
Absorção	NO^{3-}		-1			$\frac{-(1-Y_{c4})}{1.14}$	$\frac{-(1-Y_{c4})}{1.14}$		Y_{C_4}	$k_{NO_3,bu} \frac{S_{bu}}{K_{NO_3,bu}+S_{bu}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3}+S_{NO_3}}$
Butirato	NO^{2-}		-1				$\frac{-(1-Y_{c4})}{0.57}$	$\frac{-(1-Y_{c4})}{0.57}$	Y_{C_4}	$k_{NO_2,bu} \frac{S_{bu}}{K_{NO_2,bu}+S_{bu}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2}+S_{NO_2}}$
Absorção	NO^{3-}				-1	$\frac{-(1-Y_{pro})}{1.14}$	$\frac{(1-Y_{pro})}{1.14}$		Y_{pro}	$k_{NO_3,pro} \frac{S_{pro}}{K_{NO_3,pro}+S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3}+S_{NO_3}}$
Propionato	NO^{2-}				-1		$\frac{-(1-Y_{pro})}{0.57}$	$\frac{(1-Y_{pro})}{0.57}$	Y_{pro}	$k_{NO_2,pro} \frac{S_{pro}}{K_{NO_2,pro}+S_{pro}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2}+S_{NO_2}}$
Absorção	NO^{3-}				-1	$\frac{-(1-Y_{ac})}{1.14}$	$\frac{(1-Y_{ac})}{1.14}$		Y_{ac}	$k_{NO_3,ac} \frac{S_{ac}}{K_{NO_3,ac}+S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3}+S_{NO_3}}$
Acetato	NO^{2-}				-1		$\frac{-(1-Y_{ac})}{0.57}$	$\frac{(1-Y_{ac})}{0.57}$	Y_{ac}	$k_{NO_2,ac} \frac{S_{ac}}{K_{NO_2,ac}+S_{ac}} X_{f,nox} \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2}+S_{NO_2}}$
Decaimento									-1	$k_{dec} X_{f,nox}$

5.3 Modelos Termodinâmicos

Uma extensão do modelo ADM1 proposto por (MENDES; ESQUERRE; QUEIROZ, 2016), foi implementado no software Matlab® para modelar a digestão anaeróbia de lodo de esgoto sob temperatura mesófila em um digestor CSTR. Este modelo foi calibrado com dados obtidos através de experimentos conduzidos em um reator de batelada sequencial (SBR) em escala de laboratório alimentado com substrato sintético ($1500mgDQO.L^{-1}$) e inoculado com lodo floculante ($500mgSSV.L^{-1}$) de uma escala real do reator UASB. A composição do substrato é mostrada na Tabela 1.

TABELA 5.2 Parâmetros da composição do efluente.

Símbolo	Composto	Concentração
S_{IC}	Carbono Inorgânico	0,08
S_{IN}	Nitrogênio Inorgânico	0,0197
X_{XC}	Compósito	1,183
X_{aa}	Aminoácido	0,7244
X_{C_4}	Valerato + Butirato	0,6141
X_{pro}	Proteína	0,4093
X_{ac}	Acetato	0,5116
X_{H_2}	Hidrogênio	0,614
S_{cat}	Cátions	0,045 ($kmol.m^{-3}$)
S_{an}	Ânions	0,004 ($kmol.m^{-3}$)
$S_{H,ion}$		$10^{-7}(KmolH^+.m^{-3})$

Concentração em termos de demanda de oxigênio (DQO- $kg.m^{-3}$)

O modelo ADM1 compreende processos bioquímicos como acidogênese (a partir de aminoácidos e açúcares), acetogênese (a partir de LCFA, propionato, butirato e valerato) e metanogênese (promovidas pelas Archaeas acetoclástica e hidrogenotrófica). Esse conjunto de reações é baseado na atividade enzimática e na degradação de matéria orgânica complexa em compostos assimilados por microorganismos. Além disso, o modelo ADM1 compreende fatores de inibição como pH, hidrogênio (para grupos acetogênicos) e amônia livre (para metanogênios acetoclásticos).

A representação dos processos físico-químicos que normalmente ocorrem em reatores anaeróbios compreende reações de associação/dissociação iônica (líquido-líquido) e de transferência gasosa (gás-líquido). No modelo ADM1, as interações líquido-líquido são muitas vezes referidas como reações de equilíbrio e podem ser representadas por equações algébricas que visam calcular as concentrações de íons de hidrogênio, amônia livre, VFA e dióxido de carbono. A formação das espécies gasosas (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) é representado pela equação:

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = \frac{q_{gas}S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}, \quad i = CH_4, CO_2 \text{ e } H_2. \quad (5.25)$$

Nesta equação, pode-se perceber que é necessário incluir um termo de transferência de gás $\rho_{T,i}$. Portanto, é possível notar que os coeficientes globais determinam o fluxo de gás. O termo $\rho_{T,i}$ indica a taxa de transferência de massa do gás da espécie i , como pode ser visto na Eq. (2):

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_H p_{gas,i}). \quad (5.26)$$

Esses aspectos tornam atraente a integração entre o modelo ADM1 e o Aspen Plus®. Aspen Plus® é um programa de software de engenharia de processo integrado que executa simulações de processo dinâmico e de estado estacionário. O software inclui cálculos termodinâmicos, a capacidade de usar equilíbrios eletrolíticos e uma ampla gama de operações unitárias. Portanto, Aspen Plus® pode ser aplicado com sucesso para simular operações industriais como a digestão anaeróbia de diferentes substratos, incluindo as propriedades dos componentes (MENACHO; MAZID; DAS, 2022).

Conforme explicado anteriormente, no modelo ADM1, a Lei de Henry é utilizada para representar as interações líquido-gás durante o processo anaeróbio, ou seja, a principal premissa é que o substrato é uma solução ideal. No entanto, substratos, como lodo de esgoto, por exemplo, geralmente são compostos por vários grupos funcionais que possuem diferentes tamanhos e estruturas moleculares. Esse aspecto afeta as interações entre as moléculas e a tendência do biometano escapar da fase líquida para a gasosa em reatores

anaeróbios. Portanto, em hipótese rigorosa, o sistema não poderia ser considerado ideal, o que invalidaria a aplicação irrestrita da Lei de Henry associada à Lei de Raoult.

A abordagem termodinâmica desenvolvida pelo estudo de equilíbrio entre as fases líquido-gás permite avaliar se a condição de supersaturação do biometano na fase líquida pode ser consequência da composição do substrato, e não exclusivamente das condições de transporte de massa e difusão nos reatores. Especificamente, modelos de composição local para soluções líquidas, que levam em conta diferenças no tamanho molecular e variações nas forças de interação molecular, podem ser úteis. Por outro lado, para a fase gasosa, os modelos termodinâmicos contabilizam o desvio da condição ideal do sistema avaliando as variações volumétricas.

Portanto, os estados do sistema, obtidos em função da solução das equações diferenciais não lineares do ADM1 são enviados por meio de uma plataforma de comunicação entre o MATLAB e Aspen Plus®, no qual são avaliadas as condições de equilíbrio. No modelo ADM1, essas equações foram resolvidas pelo método ODE15s, considerando tolerância padrão de erro relativo equivalente a 10^{-3} e absoluto 10^{-6} . A cada interação, o ADM1 avançava uma etapa na degradação do substrato e na produção de biogás, ou seja, os ácidos orgânicos resultantes do metabolismo dos microorganismos fermentativos eram convertida em substrato para os microorganismos acetogênicos, por exemplo.

Para aplicar a abordagem termodinâmica, a composição do substrato resultante de cada etapa da rota de biodegradação anaeróbia do lodo de esgoto foi enviada instantaneamente para o software Aspen Plus®, onde as condições de equilíbrio termodinâmico foram avaliadas instantaneamente com base nos métodos escolhidos.

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} \quad (5.27)$$

As simulações foram realizadas utilizando dois métodos disponíveis no software Aspen Plus®: Elecnrtl e Ideal. O método Elecnrtl compreende a Equação de Estado de Redlich Kwong, a Lei de Henry para gases não condensáveis e a equação de Excesso de Gibbs e-NRTL. O excesso de energia livre de Gibbs pode ser decomposto de forma a representar interações de curto, médio e longo alcance, como pode ser visto na equação 5.27.

Desvios da Lei de Henry podem ser observados quando espécies gasosas são altamente dissolvidas na fase líquida, como ocorreu nos estudos de caso experimentais citados anteriormente. Espera-se que a solubilidade de um gás possa ser afetada pela solubilidade de outras espécies químicas. A relação entre as solubilidades será abordada pelo coeficiente de atividade (γ), que considera a tendência das moléculas escaparem da fase líquida para

a gasosa (fugacidade) e a composição das espécies na fase líquida (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000).

Tanto o coeficiente de atividade quanto a composição são fundamentais para estimar o Excess Gibbs Energy (G) de um sistema, a fim de contabilizar o quão longe o comportamento de uma solução real está de uma solução ideal. Os modelos Excess Gibbs, como o e-NRTL, podem ser estendidos de misturas binárias para multicomponentes considerando os parâmetros binários (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000). Portanto, o método Elecrtl foi escolhido para verificar se o comportamento não ideal causado por interações de longo e médio alcance poderia ser a fonte de um desvio significativo na solubilidade de biometano, dióxido de carbono e hidrogênio, e as concentrações relatadas na fase líquido.

O Caso 1 é definido por duas simulações. Uma para contabilizar o método Ideal e outro para contabilizar o método Elecrtl. As reações de acidogênese ([R1] e [R2]), acetogênese ([R3] e [R4]), metanogênese ([R5] e [R6]) e ácido-base ([R7]–[R12]) foram representadas no simulador. A molécula $C_5H_7NO_2$ foi escolhida para representar a biomassa conforme sugerido por Nguyen (2014). O Caso 1 foi elaborado sem integração entre o modelo ADM1 e o Aspen Plus®. O objetivo foi verificar se o processo anaeróbio de degradação de substratos orgânicos, conforme proposto no modelo ADM1, foi representado com precisão no Aspen Plus®. A composição do substrato foi definida no simulador. A simulação foi considerada representativa e adequada quando os resultados obtidos no simulador foram semelhantes aos obtidos no ADM1. Uma vez confirmada aproximação, a integração entre o modelo ADM1 e Aspen Plus® foram estabelecidas.

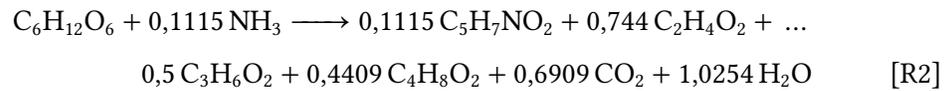
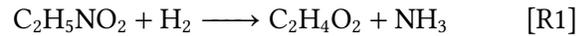
No Caso 2, é definido pelas reações ácido-base e de equilíbrio para os ácidos butírico, valérico e propiônico (ver reações [R7] a [R15]). O objetivo foi verificar a influência de processos físico-químicos na solubilidade do biometano; portanto, as reações bioquímicas foram desconsideradas. O método Ideal foi utilizado nesta simulação para verificar se os mesmos resultados seriam previstos pelo modelo ADM1 e pelo Aspen Plus®, considerando apenas as reações de equilíbrio físico-químico.

O caso 3 aplica o método Ideal, porém, apenas as reações ácido-base (ver reações [R7] a [R12]). O objetivo foi investigar se as reações dos ácidos graxos voláteis exercem influência na distribuição do biometano entre as fases líquida e gasosa.

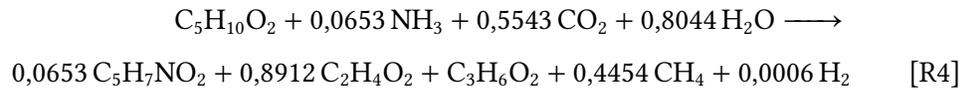
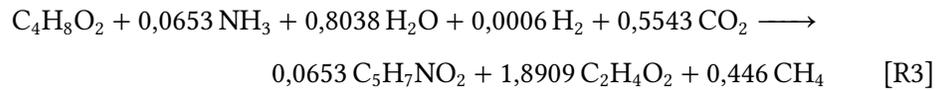
O caso 4 aplica o método Elecrtl e as reações ácido-base [R7] a [R16] foram consideradas para verificar o quanto o sistema se desvia da condição ideal. Os parâmetros e propriedades físicas dos compostos do substrato foram obtidos principalmente da biblioteca do simulador, que se baseia nas publicações clássicas de (KNAPP; DECHEMA, 1982) e NIST. Em relação às espécies carbônicas, as propriedades foram obtidas com base em

(PERIS, 2011). Os ácidos voláteis foram representados pelos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico. No Aspen Plus®, as reações de equilíbrio ácido-base foram especificadas como *equilíbrio* para todos os casos. Outras reações foram especificadas como *estequiométricas*.

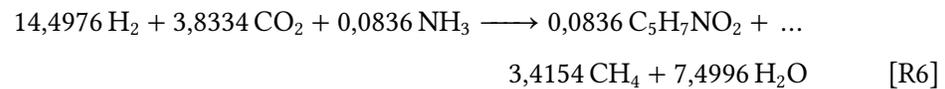
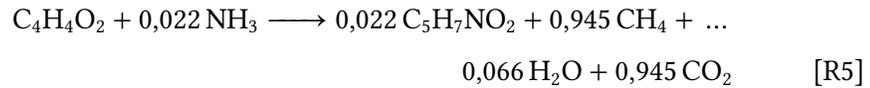
Reações de acidogênese



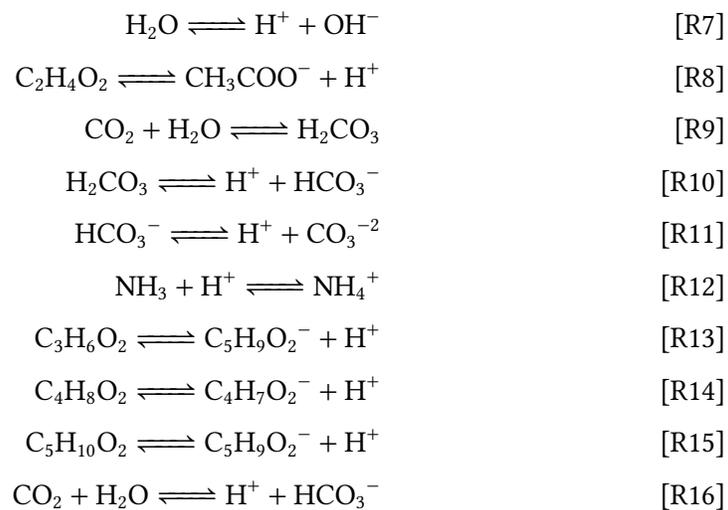
Reações de acetogênese



Reações de metanogênese



Reações ácido-base



6 Resultados e discussões

Este capítulo divide-se em três partes principais, sendo a Parte I dedicada às aplicações de busca extremal por meio dos modelos generalizados propostos no Capítulo 3 desta tese. O modelo ADM1 utilizado nesta etapa é baseado em parâmetros ajustados por meio de dados experimentais disponibilizados em Mendes et. al. (2016). Contudo, a abordagem aplicada é clássica, extremum seeking livre de modelo. Em seguida, na Parte II, são explorados os aspectos termodinâmico, particularmente as influências de espécies iônicas e reações químicas específicas na determinação da distribuição do metano em fases líquida e vapor, correspondente à modelagem do Capítulo 5.

Ao longo dessa seção são discutidos os principais resultados e incertezas dessa abordagem que considera desvio da idealidade nas interações entre os componentes. Por fim, na Parte III, são exploradas novas alternativas de cálculo de propriedades iônicas em soluções eletrolíticas, por meio dos modelos generalizados de potenciais eletrostáticos propostos no Capítulo 4 desta tese. Os resultados estão unidos por dois caminhos, o primeiro que reuni as investigações do desempenho da produção de metano da Parte I e a discussão sobre a real distribuição desse metano nas fases líquida e gasosa na Parte II. Num segundo caminho unem-se as partes I, III devido a observação da aplicação de modelos fundamentados na matemática oriunda da Mecânica Estatística não Aditiva. Apesar da existência da conexão entre os resultados observados na Parte II e III, devido aos efeitos dos eletrólitos sobre a condição de equilíbrio de fases, os modelos de coeficiente de atividade desenvolvidos a partir do Debye-Hückel generalizados não foram testados em misturas com presença de metano.

6.1 Parte I: Extremum Seeking

Nesta seção são apresentados os resultados numéricos referentes à aplicação do algoritmo extremum seeking generalizado. São comparadas diferentes sintonias dos parâmetros do algoritmo que demonstram os benefícios em relação a versão clássica. Adicionalmente, são discutidos os resultados da adaptabilidade da resposta do algoritmo extremum seeking generalizado frente aos diferentes níveis de variação de parâmetros do modelo ADM N°.1.

A revisão da literatura apresentada ao longo do Capítulo 3 demonstra uma ampla aplicação de algoritmos extremum seeking para alcançar máxima produção de metano em reatores de digestão anaeróbia. Contudo, o benefício de atingir esta máxima produção associada à baixa perturbação entorno desse ponto operacional é demonstrado como uma lacuna. Portanto, é apresentado nesta seção por meio de resultados numéricos da simulação de casos clássicos de extremum seeking e a versão generalizada proposta nesta tese. Ambos os modelos foram implementados e investigados com base no Modelo ADM1 modificado (MENDES; ESQUERRE; QUEIROZ, 2016) representando o modelo nominal.

O algoritmo Extremum Seeking não exige a garantia da existência ponto ótimo, contudo, com intuito de demonstrar numericamente que a região de busca das simulações preservam as características necessárias para esta investigação, é demonstrado numericamente a sua existência. É possível observar, de acordo com as Figuras 6.1 e 6.2, que o pico da concentração de metano ocorre para uma taxa de diluição de $D^* = 4,25 \times 10^{-4} m^3 h^{-1} / V_{liq}$ e concentração de metano máxima de aproximadamente $y^* = 0,225 kgCOD.m^{-3}$.

Para atingir este ponto de convergência do mapa, o algoritmo extremum seeking clássico utiliza a seguinte sintonia de parâmetros de acordo *Teorema 1* apresentado na seção 3.4: $\omega_h = 5 \times 10^{-5}$, $\omega = 8 \times 10^{-5}$, $a = 5 \times 10^{-5}$, $k = 1$.

Dado que os parâmetros de sintonias são os mesmos, são escolhidas duas condições iniciais diferentes para aplicação do algoritmo extremum seeking: primeiro uma condição inicial menor do que o valor ideal $D_0 = 0,4h^{-1}$ e outra condição com valor superior ao valor ótimo $D_0 = 0,6h^{-1}$. O processo de busca pelo valor ótimo de vazão foi realizado, portanto, para os limites do intervalo da taxa de diluição, ou seja, para as condições iniciais de diluição abaixo e acima do valor ótimo, como pode ser observado na Figura 6.3, enquanto a variável da concentração de metano tem sua dinâmica apresentada para ambas as condições nas Figura 6.4 e Figura 6.5, respectivamente. A análise destas figuras apresenta que as simulações com a condição inicial mais baixa de diluição tem tempo de processo de $223h$, enquanto a simulação com alto valor de diluição tem um tempo de processo de $805h$, considerando uma incerteza de aproximadamente de 5%. Esta é

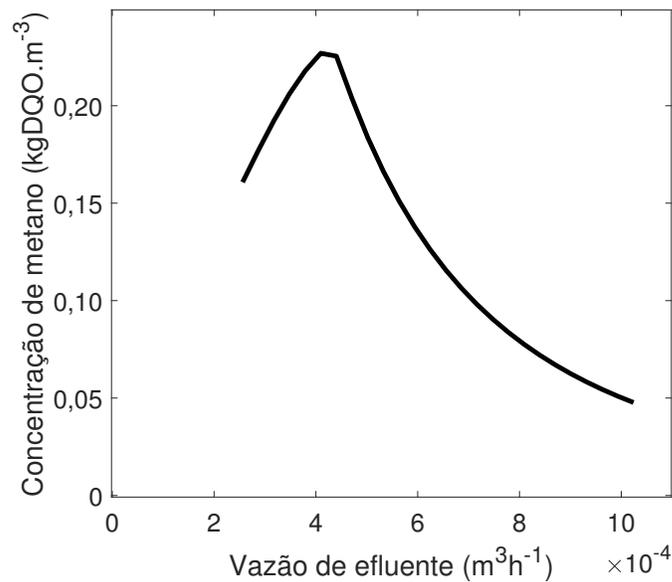


FIGURA 6.1 Mapeamento da função objetivo, fluxo de metano em função da taxa de diluição.

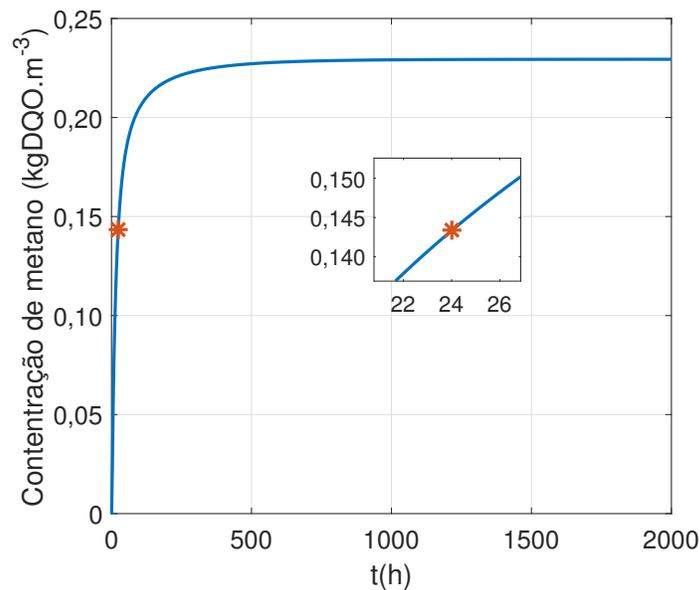


FIGURA 6.2 Comportamento do fluxo de metano em função do tempo.

uma melhoria de 18,5% e uma melhoria da taxa de aproximadamente de $0,1\%h^{-1}$ para a primeira simulação e uma melhoria de 19% com uma taxa de $0,03\%h^{-1}$ para a segunda simulação. Apesar destas taxas de melhoria não serem tão significativas, elas são satisfatória (XUE; LI; XI, 2015). Contudo, modificando o processo do extremum seeking, o conjunto de parâmetros pode resultar no desenvolvimento da melhoria das taxas. Es-

colhendo condições iniciais mais próximas do valor ótimo D^* , levará também uma alta melhoria da taxa, embora este tipo de abordagem esconda as potencialidades do esquema da busca extremal.

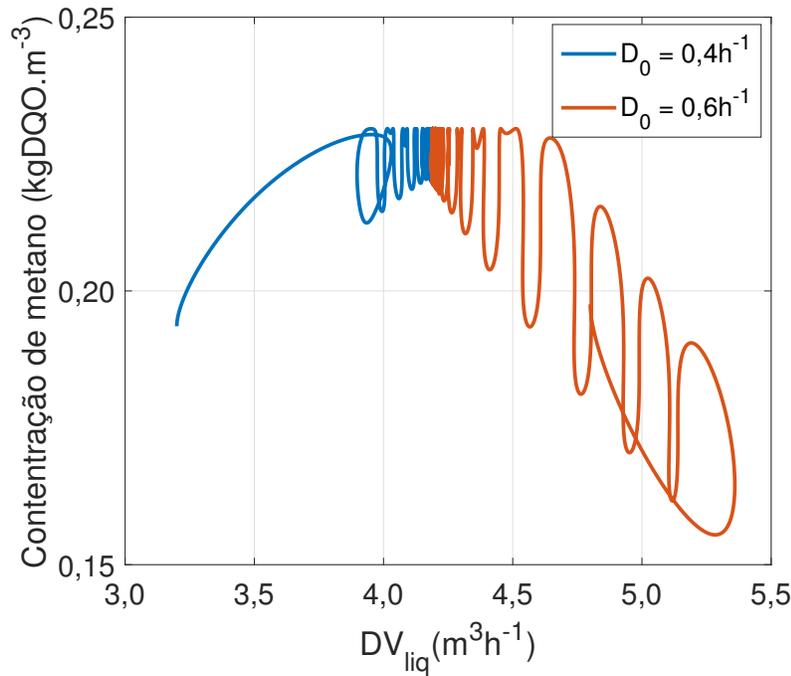


FIGURA 6.3 Avaliação numérica da região de convergência entorno do valor ótimo para as condições de diluição dadas por $D_0 = 0,4h^{-1}$ (esquerda) and $D_0 = 0,6h^{-1}$ (direita).

As Figuras 6.6 e 6.7 demonstram que os resultados numéricos para as diferentes sintonias não promoveram diferenças significativas no comportamento de busca para os primeiros ciclos da região inicial das simulações numéricas. Entretanto, para a sintonia em que $a_q = 0$ e $a_1 = a$, ao realizar a avaliação do limite de t vai para o infinito, as variáveis alcançam um estado pseudo estacionário, o máximo local.

Observando as figuras 6.6 e 6.7, torna-se evidente que é possível limitar o sinal num intervalo planejado pelo uso da função $\sin_q(\omega t)$. Além disso, devido à sua natureza dissipativa, esta função atua como acelerador para a redução do gradiente para a performance do extremum seeking.

Adicionalmente, assumindo regiões comparáveis de convergência para a variável de decisão, a aplicação do extremum seeking clássico para o mapa estático do modelos ADM1 alcança o valor ótimo após $800h$ (Figura 6.5). Enquanto que a aplicação do extremum seeking generalizado para o modelo ADM1 dinâmico não linear alcança a mesma região entorno de $400h$ (Figura 6.6).

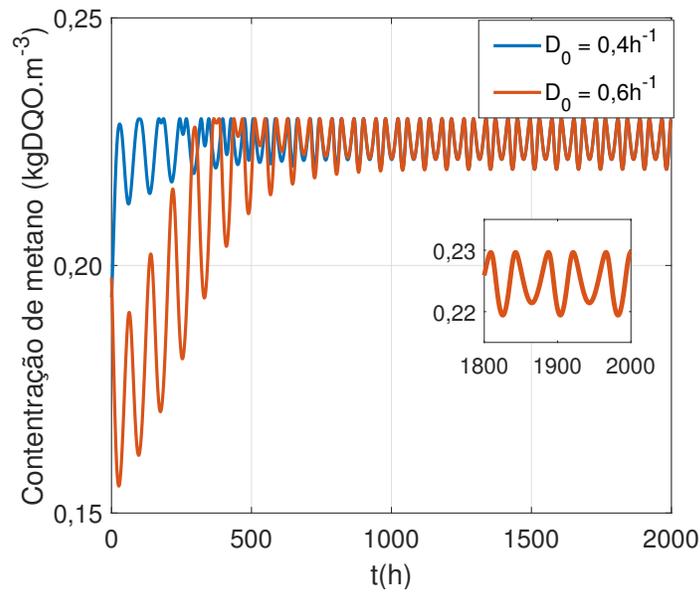


FIGURA 6.4 Tempo de resposta da saída de metano com valores iniciais de diluição de $D_0 = 0,4h^{-1}$ (esquerda) $D_0 = 0,6h^{-1}$ (direita)

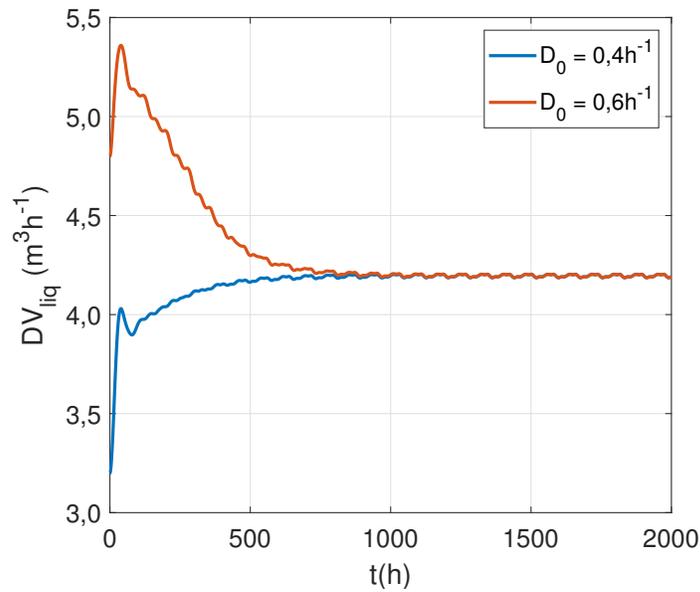


FIGURA 6.5 Tempo de resposta da diluição para diferentes condições iniciais de diluição.

Reatores são suscetíveis a diferentes tipos de perturbações, por isso, é necessário manter a função $\sin_1(\cdot)$ no extremum seeking generalizado. Este sinal mantém a busca em função do gradiente, desde que alterações das condições externas ao sistema promovam perturbações ao sistema numa a ordem de grandeza da variável de saída, caso contrário,

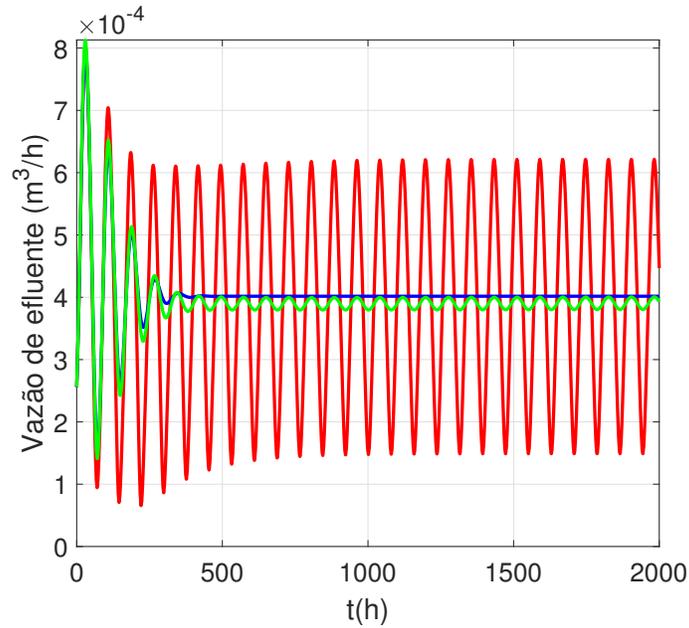


FIGURA 6.6 Comportamento da vazão de efluente para diferentes sintonias do extremum seeking generalizado. A curva vermelha representa a performance do extremum seeking clássico com amplitude $a_1 = 2,0 \times 10^{-4}$ ($a_q = 0$). A curva azul representa a performance do extremum seeking generalizado com parâmetros sintonizados $q = 1,01$; $a_q = 2,0 \times 10^{-4}$ e $a_1 = 0$. A curva verde representa a performance do extremum seeking proposto composto pelo sinal persistente e o transiente com $a_1 = 1,0 \times 10^{-5}$; $q = 1,01$ e $a_q = 2,0 \times 10^{-4}$. Em todos os casos, os parâmetros foram sintonizados como $\omega = 8 \times 10^{-2}$, $\omega_h = 5 \times 10^{-3}$ e $k = 1$.

permanece dentro dos limites esperados, garantidos pelas condições de convergência. Para o caso de $a_1 = 0$, não há ação sobre θ desde que a função $\sin_q(\cdot)$ tende para 0 ao longo do tempo, como apresentado na Figura 6.7.

As Figuras 6.8 (a), (b) e (c) apresentam três curvas tracejadas representando o mapeamento da função objetivo $-S_{CH_4}$ versus vazão de efluente DV_{liq} – para três diferentes condições paramétricas da concentração de S_{aa}^{in} , S_{va}^{in} e S_{bu}^{in} . A curva tracejada preta representa a condição $S_{aa}^{in} = 0$, $S_{va}^{in} = 0$ e $S_{bu}^{in} = 0$, as curvas tracejadas vermelha e azul apresentam as condições de 50% e 100% dos valores máximos de referência destes parâmetros, respectivamente. A trajetória de busca sobre o intervalo de tempo de 2000 h é representado pela linha contínua azul. A diferença entre os gráficos é somente devido aos valores distintos de sintonia do parâmetro a_1 , onde $a_1 = 1,0 \times 10^{-5}$ para a Figura (a), $a_1 = 2,5 \times 10^{-5}$ para a Figura 6.8(b) e $a_1 = 5,0 \times 10^{-5}$ para a Figura 6.8(c). Todos os parâmetros restantes são os mesmos adotados na Figura 6.6, com $q = 1,01$ e $a_q = 2 \times 10^{-4}$. A dinâmica correspondente de $S_{CH_4}(t)$ nas Figuras 6.8(a), 6.8(b) e 6.8(c) são comparados na Figura 6.8(d). Inicialmente, o valor das concentrações dos parâmetros de três ácidos são $S_{aa}^{in} = 0S_{aa}^{ref}$, $S_{va}^{in} = 0S_{va}^{ref}$ e $S_{bu}^{in} = 0S_{bu}^{ref}$. Então, é gerada uma perturbação degrau (para o

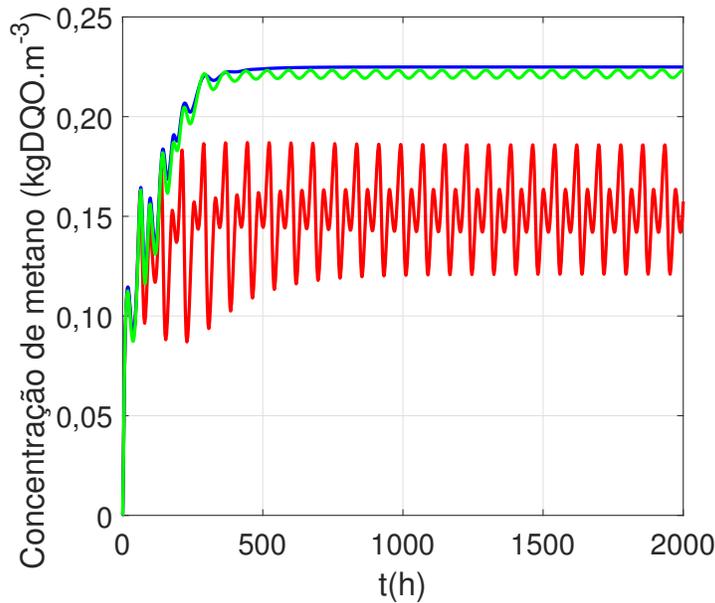
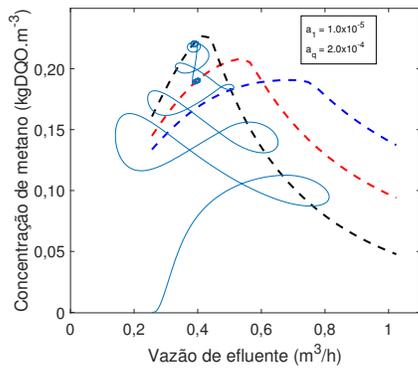


FIGURA 6.7 Comportamento da concentração de metano na saída do reator em função de três diferentes configurações do extremum seeking generalizado. A curva vermelha representa a performance do extremum seeking clássico com amplitude $a_1 = 2,0 \times 10^{-4}$ ($a_q = 0$). A curva azul representa a performance do extremum seeking generalizado com parâmetros sintonizados $q = 1,01$; $a_q = 2,0 \times 10^{-4}$ e $a_1 = 0$. A curva verde representa a performance do extremum seeking proposto composto pelo sinal persistente e o transiente com $a_1 = 1,0 \times 10^{-5}$; $q = 1,01$ e $a_q = 2,0 \times 10^{-4}$. Em todos os casos, os parâmetros foram sintonizados como $\omega = 8 \times 10^{-2}$, $\omega_h = 5 \times 10^{-3}$ e $k = 1$.

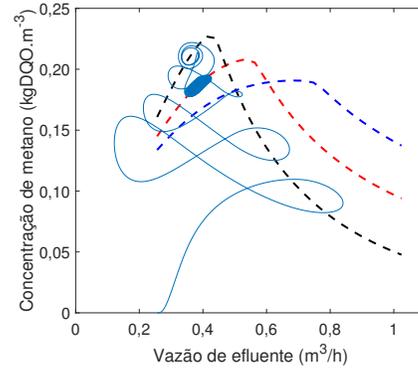
tempo de $500h$ até $2000h$) em tais parâmetros que as concentrações de ácidos tornam-se $S_{aa}^{in} = 0,5S_{aa}^{ref}$, $S_{va}^{in} = 0,5S_{va}^{ref}$ e $S_{bu}^{in} = 0,5S_{bu}^{ref}$.

Cada uma das Figuras 6.8(a)–6.8(c) apresenta um estado ótimo correspondente, que são mapeadas pela função objetivo $y = S_{CH_4}$, devido à variação das perturbações externas.

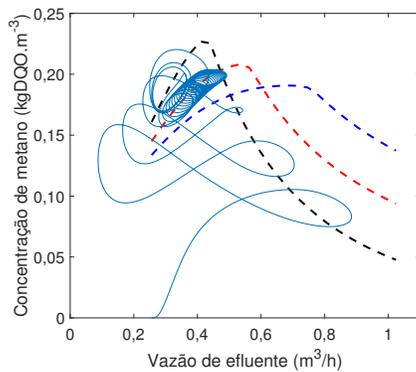
Estes sinais de perturbação são performados como uma condição degrau em alguns componentes solúveis de reações intermediárias da digestão (S_{aa}^{in} , S_{va}^{in} e S_{bu}^{in}). Torna-se evidente pelos resultados numéricos que a busca pelo ponto ótimo comporta-se de acordo duas ordens de magnitude, resultante dos efeitos das amplitudes correspondente aos *dithers* com a_q e a_1 . Depois de estabelecida uma condição padrão, a perturbação externa é evoluída para 50% do valor máximo para as concentrações de amino ácidos, ácido valérico e butírico, Primeiro para a valor padrão no qual tem sido utilizado $a_q = 2,0 \times 10^{-4}$ e $a_1 = 1,0 \times 10^{-5}$ e as sintonias adotadas na Figura 6.7, é representado que para a nova condição, devido à perturbação há deslocamento da superfície de otimização. Apesar de uma perturbação relevante explorada para o sistema, com a presença do sinal permanente $\sin_1(\cdot)$, é possível preservar a condição de subótimo na curva tracejada vermelha. Com a investigação da sintonia do parâmetro a_1 (Figuras 6.8(a)–(c)), é possível notar uma perda



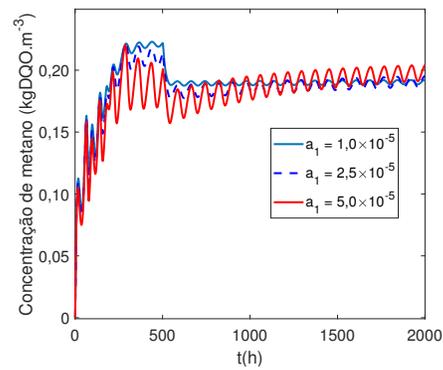
(a) Comportamento da busca extremal para mudança de ponto de operação e sintonia do parâmetro $a_1 = 1,0 \times 10^{-5}$.



(b) Comportamento da busca extremal para mudança de ponto de operação e sintonia do parâmetro $a_1 = 2,5 \times 10^{-5}$.



(c) Comportamento da busca extremal para mudança de ponto de operação e sintonia do parâmetro $a_1 = 5,0 \times 10^{-5}$.



(d) Comportamento da resposta para a mudança do ponto de máximo.

FIGURA 6.8 Desempenho do algoritmo extremum seeking para sistemas sujeitos a perturbações nos parâmetros do modelo ADM1.

de performance do máximo alcançado depois da aplicação da perturbação para o tempo de $500h$. Entretanto, o elevado valor de a_1 , aumenta sua capacidade de adaptação à resposta do sistema à perturbações, e a velocidade de resposta na busca para o novo ponto ótimo. No limite que $a_1 \rightarrow 0$, o sistema tende a não responder à presença de distúrbio externo.

6.2 Parte II: Equilíbrio termodinâmica

Os resultados obtidos nas simulações dos modelos de equilíbrio realizados no simulador Aspen Plus® são demonstrados na Tabela 6.1, que contém os valores percentuais do gás biometano na fase líquida do reator ao final do processo anaeróbio¹. Considera-se que o ADM1 apresenta um fluxo denominado gás metano (S_{gas,CH_4}) que corresponde à fase gasosa, e um fluxo de metano dissolvido em fase líquida, ou fase solúvel (S_{CH_4}). O fluxo de metano é enviado do ADM1 para o Aspen Plus®, que recalcula o equilíbrio. Neste ponto, o simulador indica a distribuição da fase final e considera uma concentração de líquido remanescente e uma concentração de fase gasosa remanescente para cada vazão recebida. As simulações do Caso 1 foram realizadas considerando o método Elecrtl e depois o Ideal. Os valores percentuais de metano (% de CH_4) são resultado da avaliação da base mássica do componente metano distribuído nas fases líquida e vapor, ou seja, não representa a fração mássica de metano em relação a toda massa da fase líquida. Para compreender a relação com as concentração da fase líquida é disponibilizado o valor da concentração de metano ($g.m^{-3}$ de CH_4 dissolvido).

As Figuras 6.9(a)–(b) mostram a comparação entre as previsões do modelo ADM1 e as previsões do simulador para gás metano e CO_2 , respectivamente.

TABELA 6.1 Percentual de metano dissolvido na fase líquida.

	Total CH_4 ($kgCOD.m^{-3}$)	Método	% de CH_4 dissolvido	($g.m^{-3}$) de CH_4 dissolvido
ADM1	0,2088	-	2,97	1,55
Caso 1	0,2100	Ideal	0,68	0,36
	0,2090	ELECNRTL	1,82	0,95
Caso 2	0,2088	Ideal	0,69	0,36
Caso 3	0,2088	Ideal	0,36	0,19
Caso 4	0,2088	ELECNRTL	0,0034	$1,77 \times 10^{-3}$

Em relação ao fluxo de metano na fase líquida, a concentração previsto pelo Aspen Plus® é inferior ao previsto no ADM1 para ambos os métodos testados. Este resultado demonstra que o equilíbrio termodinâmico tende a redistribuir a composição do metano dissolvido na fase gasosa após os cálculos. A Figura 6.10 mostra a comparação do metano solúvel previsto pelo modelo ADM1 (linha azul) e Aspen Plus® (linha preta e triângulo).

Os casos 2 e 3 foram testados por meio da aproximação da idealidade (Ideal). Os mesmos resultados do Caso 1 foram obtidos para a concentração dos gases CH_4 , N_2 e H_2 . O caso 2 considerou apenas reações ácido-base por meio da inclusão de reações de equilíbrio dos

¹O fator de conversão de $gCOD$ para a $Kmol$ de metano está disponível em (RODRÍGUEZ et al., 2006).

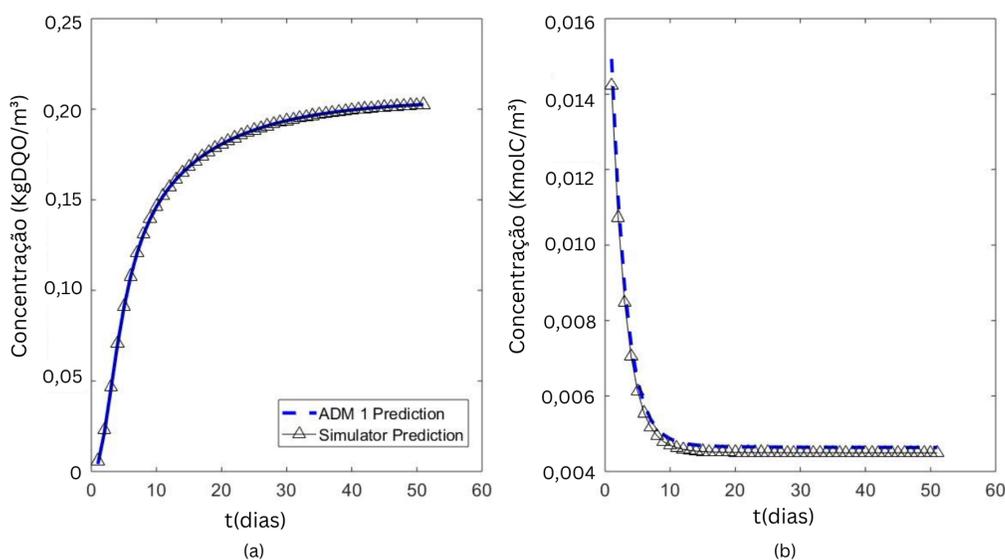


FIGURA 6.9 Caso 1: Comparação da previsão da concentração de gases no modelo ADM1 e simulador.

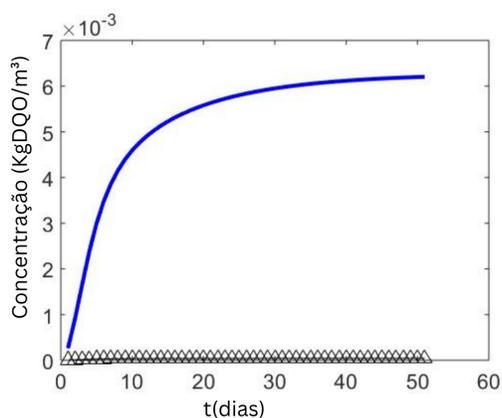


FIGURA 6.10 Caso 1: Comparação da previsão da concentração de metano para corrente líquida (S_{CH_4}) no modelo ADM1 e simulador.

ácidos butírico, valérico e propiônico. No ADM1, a previsão de dióxido de carbono foi de $0,0046 \text{ Kmol.Cm}^{-3}$. Neste caso, a previsão de CO_2 simulada no Aspen Plus® indicou um valor da ordem de 10^{-5} . A equação de equilíbrio do CO_2 no Aspen Plus® foi representada pela etapa de formação do H_2CO_3 . A ionização deste ácido não foi indicada. A diferença observada para a previsão da concentração de CO_2 pode ser atribuída ao fato de o ADM1 considerar o HCO_3^- para o equilíbrio e não contabilizar a espécie H_2CO_3 . A porcentagem de metano dissolvido foi semelhante ao resultado observado no Caso 1, quando aplicado o método Ideal. As Figuras 6.11(a)–(b) indicam as concentrações previstas de CO_2 , HCO_3^- e as espécies iônicas presentes nas reações de equilíbrio. É possível

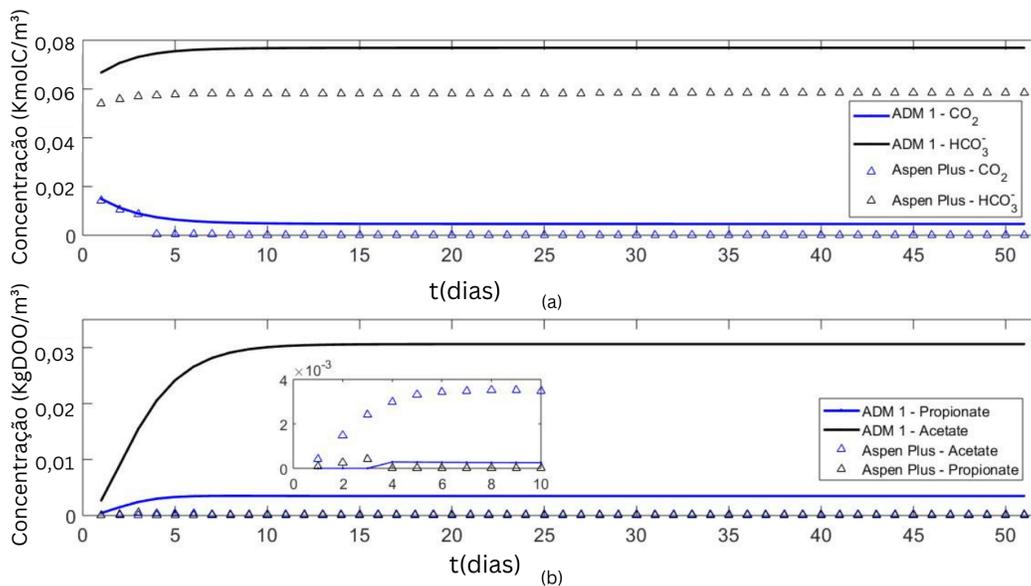


FIGURA 6.11 Caso 2: Comparação da previsão da concentração de CO_2 e HCO_3^- entre o modelo ADM1 e simulador.

notar a mesma tendência, e valores próximos. O aumento da concentração de HCO_3^- é proporcional à diminuição da concentração de CO_2 , uma vez que se correspondem em equilíbrio. O equilíbrio simulado revelou que a concentração da fase líquida dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico foi consideravelmente menor do que as previsões do modelo ADM1. Como não há reações bioquímica representadas nesta simulação para indicar o consumo de compostos como CO_2 e os Ácidos Graxos Voláteis (AGV), logo, a condição de equilíbrio prevê maiores concentrações na fase líquida. Assim, a queda do pH verificada na Figura 6.12, pode ser justificada uma vez que o pH precisa ser totalmente controlado, com base nas reações de equilíbrio.

Para as definidas condições, uma concentração de $0,2012 \text{ kgCOD.m}^{-3}$ gás metano foi atingida no Caso 2, sendo um valor ligeiramente inferior ao previsto no Caso 1 (método Ideal de $0,2024 \text{ kgCOD.m}^{-3}$), o que pode ser uma influência da queda do pH. O caso 3 foi simulado com o método Ideal, apresentando uma concentração de CO_2 maior que a prevista pelo ADM1. Os AGV não foram considerados nas reações ácido-base desta simulação. Na Figura 6.13, as previsões do íon HCO_3^- são comparadas. Este componente é a forma ionizada do gás CO_2 em meio aquoso.

Uma possível justificativa é que a equação de equilíbrio adicionada no simulador contabiliza a concentração de HCO_3^- através dos íons CO_3^{2-} e H^+ , conforme indicado na Tabela 2. O valor de zero previsto pelo simulador indica que o Aspen Plus® distribui todo o fluxo do composto HCO_3^- como CO_2 na fase gasosa, enquanto o ADM1 considera o

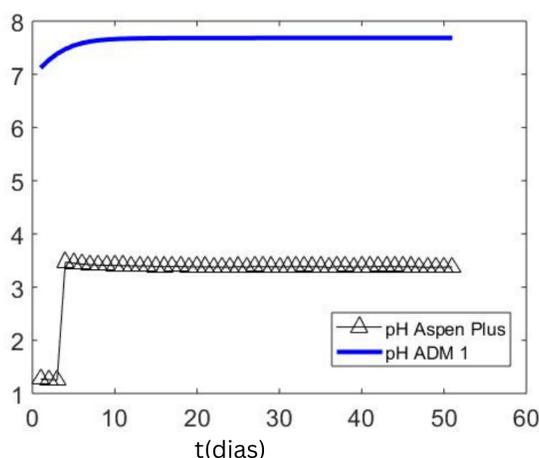


FIGURA 6.12 Caso 2: Comparação da predição do pH entre o modelo ADM1 e simulador.

íon presente na fase líquida como HCO_3^- . A concentração insignificante de HCO_3^- prevista na simulação termodinâmica indica que o íon não está presente na fase líquida, mas na fase gasosa como CO_2 . Devido a isso, a fase gasosa simulada apresenta uma alta concentração de CO_2 . Os resultados obtidos em (BATSTONE et al., 2012) destacam a importância de se calcular os coeficientes de atividade da substância ou composto químico de cada efluente. Além disso, os autores estabelecem os limites de aplicação de cada nível de molalidade da solução e apontam a relevância do sistema de carbono inorgânico, que corrobora os resultados obtidos em nossas simulações. Os casos 1, 2 e 4 não contabilizam o composto CO_3^{2-} e é evidente que o pH é ácido. Por outro lado, no Caso 3, o CO_3^{2-} foi considerado nas reações de equilíbrio (ver reação [R11]) e o pH era básico. É possível concluir que este é um resultado direto da condição de equilíbrio de CO_3^{2-} resultando na formação de HCO_3^- e CO_2 , corroborando as observações de (BATSTONE et al., 2012).

O caso 4 apresentou correspondência com os demais casos quanto às concentrações dos gases CH_4 , N_2 e H_2 . O gás CO_2 foi bem representado pelas condições de equilíbrio no simulador e isso indicou o menor valor de metano dissolvido. Apesar disso, os valores de pH previstos com base no ADM1, para o Caso 4, indicaram um meio básico, assim como para o Caso 3. Em relação à distribuição de fases das espécies carbônicas, os resultados obtidos no Caso 4 demonstram maior consistência com as previsões do modelo ADM1, uma vez que as reações de equilíbrio para CO_2 em Aspen Plus® representavam as mesmas espécies consideradas no ADM1. Portanto, este caso é mais fidedigno a inferência da vazão de saída do reator, devido à similaridade das reações de equilíbrio, conforme afirmado por (BATSTONE et al., 2012). Além disso, considerando exclusivamente o equilíbrio termodinâmico para espécies ácido-base, a previsão de biometano dissolvido é menor do que nos outros casos quando se aplica o método Elecrtl. Por-

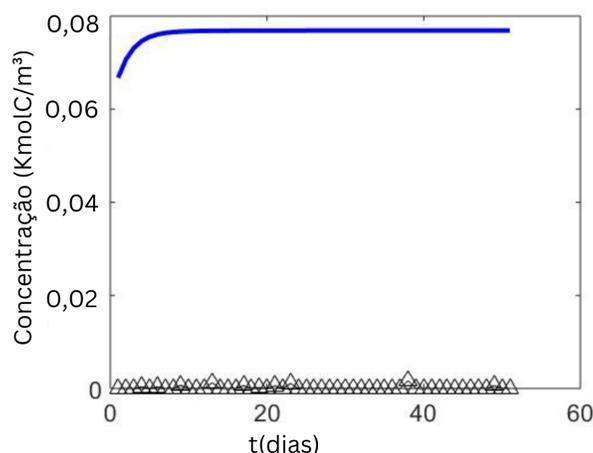


FIGURA 6.13 Caso 3: Comparação da predição da concentração de HCO_3^- entre o modelo ADM1 e simulador.

tanto, os valores previstos de biometano dissolvido pela abordagem termodinâmica são inferiores aos obtidos por meio da aplicação de reações bioquímicas.

Não foi possível observar diferenças relevantes quanto à concentração prevista de metano dissolvido para os métodos Ideal e Eletrolítico. Contrariamente, o equilíbrio realizado indicou variações relevantes para o gás CO_2 com base em mecanismos ácido-base.

A utilização do método Elecctrl não implicou previsões diferentes, mesmo para uma caracterização mais próxima das concentrações da fluxo de alimentação do reator. No entanto, para cada simulação, a distribuição de fase dos compostos foi ligeiramente diferente para o ADM1. Além disso, o fluxo de metano dissolvido de ADM1 foi redistribuído na fase gasosa em Aspen Plus®.

Considerando a abordagem termodinâmica e as condições de equilíbrio, os valores de biometano dissolvido previstos foram de 10^{-6} a 10^{-4} , enquanto a maior parte do fluxo de metano dissolvido do ADM1 estava presente na fase gasosa. Assim, foi possível verificar que a consideração de leis de idealidade no ADM1 são admissíveis e que correções de não idealidades não são necessárias.

De acordo com os resultados, o uso de equações rigorosas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) não interferiu na previsão final do biometano, nem na observação de supersaturação desse gás em níveis críticos como indicado na literatura recente (TAUBER et al., 2019). Ainda que sejam implementadas estratégias de recuperação do metano dissolvido (SANTOS et al., 2022) e dos limites termodinâmicos não necessariamente serem a explicação fundamental do seu aprisionamento na fase líquida, é necessário compreender os mecanismos pelos quais sua difusão para fase vapor não é completamente alcançada. Vale

ressaltar que o substrato considerado não apresenta alta força iônica. Embora contenha compostos de estruturas diferentes, a simplificação de comportamento de solução ideal é válida.

Batstone et al. (2012) afirmam que é necessário realizar a correção de atividade para efluentes concentrados, com altas forças iônicas, levando a desvios do comportamento da solução ideal, e portanto justificando a necessidade da equação do coeficiente de atividade iônica médio de Debye-Hückel ou sua versão extendida. Apesar disso, a maioria dos trabalhos sobre alta concentração de metano dissolvido relata um desvio considerável do equilíbrio previsto pela Lei de Henry; (GIMÉNEZ et al., 2012) verificaram concentrações de metano próximas aos valores de equilíbrio. No entanto, 43% do metano produzido no reator foi perdido devido a limitações de transporte. (SCHAUM; FUNDA-NEIDER; CORNEL, 2016) apontam o grande potencial de emissões de metano da digestão de lodo enquanto poucos dados estão disponíveis. Os autores também indicam a falta de dados sobre o grau de supersaturação de metano para este efluente, o que aumenta a necessidade de investigações. Este é um fator importante, pois a falta de dados limita o uso irrestrito de ferramentas de modelagem.

Os resultados mostraram que para prever a geração de gás durante a digestão anaeróbia do lodo de esgoto, não é necessário considerar não idealidades. No entanto, estudos anteriores que usaram o Aspen Plus® apenas para simular a etapa de purificação do biogás concluíram que as considerações das não idealidades são obrigatórias (RAJENDRAN et al., 2014). Os mecanismos de transporte de massa são influentes para as perdas de metano, cuja representação em ferramentas de modelagem também é um desafio. Assim, de acordo com os resultados verificados neste trabalho, a suposição de um comportamento ideal é admissível e não revela informações sobre a supersaturação do metano. Nesse sentido, a representação comum é adequada. No entanto, permanecem vigentes o desafio de investigar os mecanismos que levam à perdas de metano no fluxo de líquido e sua subsequente modelagem. Este tópico ainda requer mais investigação exploratória sobre os principais mecanismos e abordagem adequada em ferramentas de modelagem.

Apesar das divergências de resultados encontrados da condição de equilíbrio para os sistemas de digestão anaeróbia que possuem alta complexidade, mesmo o problema do comportamento das soluções na presença de eletrólitos ainda permanece com lacunas que tem sido exploradas na literatura recente. Portanto, é explorado na seção a seguir um conjunto de resultados para esse problema baseado num desenvolvimento de equação de coeficiente de atividade iônica para soluções simples.

6.3 Parte III: Potenciais eletrostáticos

Na seção anterior foram apresentados os principais resultados de equilíbrio de fases com soluções na presença de eletrólitos, aqui, são investigados os resultados da representação da versão generalizada da equação de Debye-Hückel para propriedades de soluções aquosas de eletrólitos.

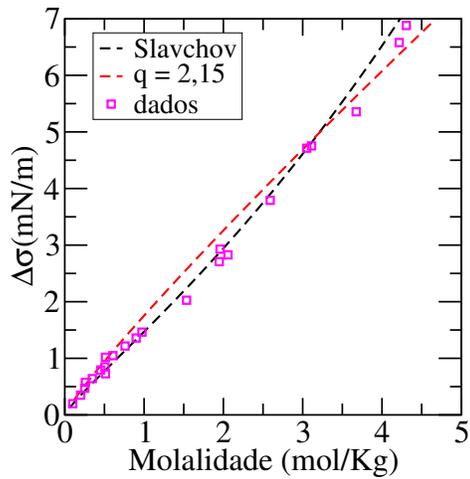
A tabela 6.2 apresenta o resultado do procedimento de ajuste para o incremento da tensão superficial. Nestes casos onde $r_- > r_+$ (onde + refere-se aos cátions e - aos aniões) e a dissimilaridade entre cátions não é significativa como a diferença entre cátions e aniões e que pode indicar correlação com o parâmetro q . Este comportamento indica correlação entre a dimensão dos aniões e o parâmetro q .

TABELA 6.2 Parâmetro q ajustado para dados de tensão superficial de solução de eletrólitos.

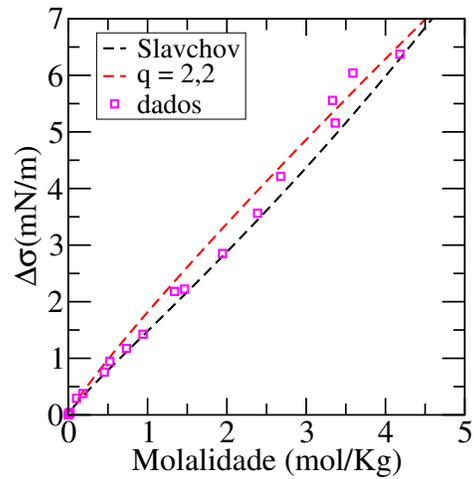
	q	r_+	r_-
NaCl	2,15	1,02	1,81
NaBr	2,65	1,02	1,96
NaI	1,15	1,02	2,20
KCl	2,20	1,38	1,81
KBr	2,00	1,38	1,96
KI	1,15	1,38	2,20

A Figura 6.15 compara o coeficiente de atividade iônico médio calculado pela derivada numérica da Eq. (4.30) com os dados experimentais obtidos de Hamer e Wu (1972). Embora alguns modelos semi-empíricos sejam eficientes no ajuste aos dados experimentais do coeficiente de atividade iônico médio (PITZER, 1973), em geral, são baseado na equação de Debye-Hückel com correções *ad hoc*. Nesta tese é apresentado um caminho alternativo para uma região de limitada de concentração na qual o coeficiente de atividade decresce monotonamente com a concentração.

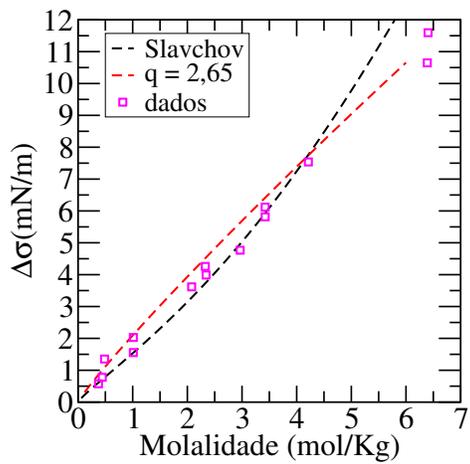
O valor do parâmetro q_b é 3,5 para soluções de sais de sódio com aniões monovalentes e 2,5 para sais de potássio também univalentes. Para os casos apresentados está claro a limitação do uso do potencial de Debye-Hückel, com o uso do modelo q -Debye-Hückel. Este resultado conduz à interpretação de que o efeito global de interações de longo alcance na solução de eletrólitos pode ser explicado por potencial generalizado como a equação (4.15). Isto também suporta o argumento de depleção de íons por causa do comportamento monotônico para a tensão superficial medida na camada interfacial. Logo, a tensão superficial é modelada como uma função da camada *bulk*, mas o comportamento da tensão deve ser associado ao potencial da imagem pela versão generalizada sob condições da concentração efetiva dessa camada.



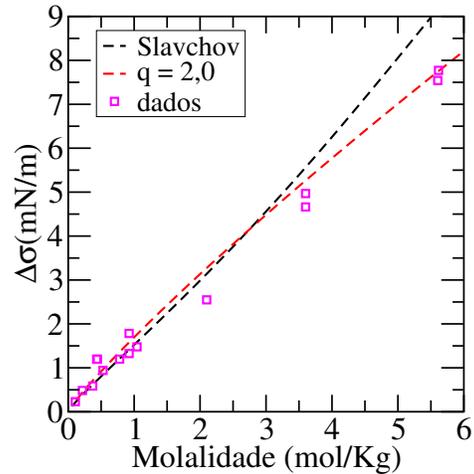
(a) NaCl



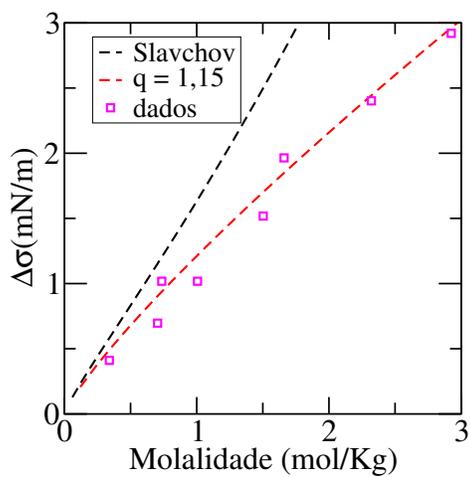
(b) KCl



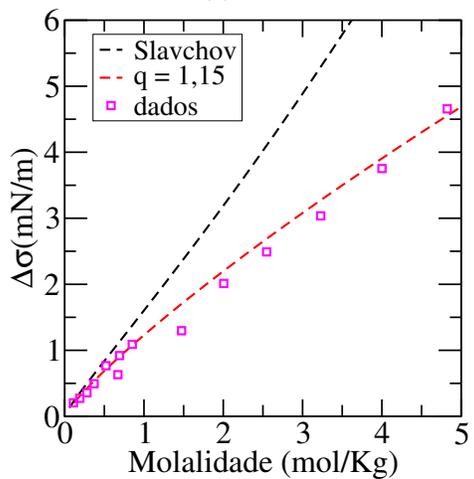
(c) NaBr



(d) KBr



(e) NaI



(f) KI

FIGURA 6.14 Comparação entre modelo de Schmutzer modificado (linha tracejada preta) e o modelo generalizado da tensão superficial (linha tracejada vermelha). Os dados experimentais foram obtidos das imagens do artigo (SLAVCHOV; NOVEV, 2012). Eles estão representados pelos quadrados rosa.

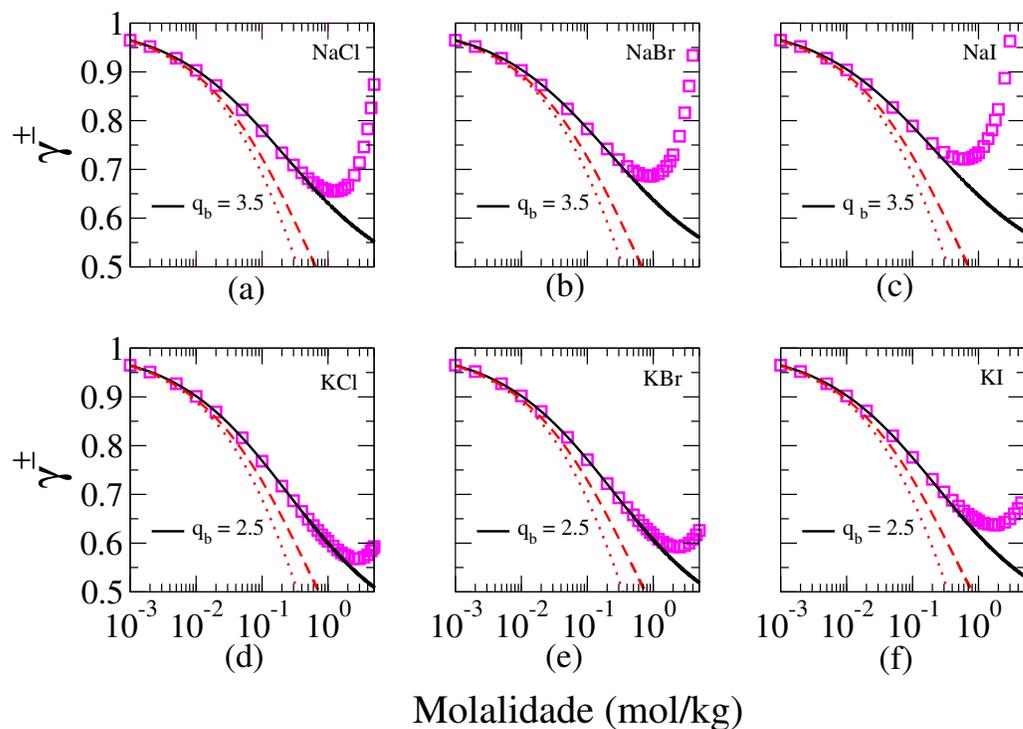


FIGURA 6.15 Influência do parâmetro q_b sobre o coeficiente de atividade iônico médio de acordo com a derivada numérica da Eq. (4.30) na escala linear-log. Os dados experimentais foram obtidos de Hamer e Wu (1972). As linhas sólidas pretas os coeficientes de atividade iônico médio calculado de acordo com a Eq. (4.30) para $q_b \neq 1$, linha tracejada vermelha para $q_b = 1$ e a linha pontilhada vermelha corresponde a lei limite de Debye-Hückel (FOWLER; GUGGENHEIM, 1956). Todas as figuras tem os mesmos limites de escala para a abcissa e ordenada.

Para a faixa de força iônica tipicamente investigada em digestores anaeróbios, o coeficiente de atividade iônico médio, é tipicamente modelado considerando o potencial de Debye-Hückel. Contudo, a literatura tem apresentado resultados que necessitam de equações que consideram, por exemplo, a aproximação de Davies (SOLON et al., 2015) que atende a uma ampla faixa de molalidade, contudo com uma equação que dificulta a interpretação das interações desses íons no meio. Como demonstrado nessa seção, o uso da definição do potencial generalizado de Debye-Hückel consegue explicar para ampla faixa de valores o comportamento da tensão superficial e para íons simples monovalentes com molalidades $< 1 \text{ mol/kg}$ é capaz de descrever o comportamento do coeficiente de atividade iônico médio. Logo, essa proposta pode ajudar no aprofundamento de hipóteses a respeito das interações iônicas de longo alcance em misturas tão complexas como as presente em digestores anaeróbios. Dada as múltiplas interações que constitui misturas de digestão anaeróbia é importante condicionar tais estimativas por métodos como os apresentados por (SOLON et al., 2015; FLORES-ALSINA et al., 2015).

7 Conclusões

7.1 Parte I: Extremum Seeking

Nesta tese, foi introduzida uma função seno generalizada oriunda da q -trigonometria de Borges, para cumprir o papel de *dither* numa estrutura de busca extremal. As principais características alcançadas por essa representação consistem na variação da amplitude ao longo do tempo e o número limitado de ciclos. Esta proposição foi investigada à luz do modelo ADM1, demonstrando que o modelo generalizado de extremum seeking é capaz de alcançar velocidade de convergência duas vezes mais rápido que o modelo clássico aplicado ao ADM1 linearizado. Adicionalmente, ele reduz as oscilações na vizinhança do ponto ótimo. Analisando os resultados numéricos, é evidenciado que a taxa de diluição e a vazão de metano alcançam o valor ótimo num reator anaeróbio anóxico com remoção simultânea de carbono e nitrogênio, sendo este resultado válido para valores de condições iniciais inferiores e superiores ao ponto ótimo conhecido. Ambas simulações alcançaram as vizinhanças do valor extremo, mantendo um sinal de oscilação entorno de 3% do valor médio. Além disso, houve uma melhoria acima de 18.5% na vazão de metano, um aumento significativo da produção, considerando que se trata de remoção simultânea de carbono e nitrogênio. Embora o aumento da produção de metano tenha sido satisfatório, o ADM1 revela sérios problemas com a incerteza na inferência dos parâmetros e a consideração da leis físicas ideais. Por exemplo, o ADM1 considera a lei do gás ideal nos cálculos termodinâmicos, o que pode resultar em valores menos confiáveis de vazão de metano devido às condições de equilíbrio das fases líquida e vapor. Finalmente, a adoção de modelos empíricos é sugerida quando há necessidade de maior precisão da estimativa para a produção. Apesar das suas limitações, o ADM1 é um modelo que permite a simulação de uma faixa ampla de condições operacionais.

Extremum Seeking generalizado tem melhor comportamento quando sujeito a distúrbios moderados, demonstrando que é necessário permanecer com o termo clássico além do sinal dissipativo.

Neste sentido, tem sido demonstrado que $a_q \sin_q(\cdot)$ é monotonicamente decrescente e obedece uma lei de potência. A avaliação numérica da mudança do ponto ótimo leva à conclusão de que é necessário manter o sinal $a_1 \sin_1(\cdot)$ para garantir o balanço entre a velocidade de convergência e a capacidade da mudança de estado. Em investigações futuras, as funções trigonométricas devem ser usadas para permitir a exploração e expandir ferramentas de extremum seeking global e adaptativo. Além disso, as propriedades das funções trigonométricas deformadas por Costa e Borges tem sido identificado como opção interessante para sinais de dithers persistentes com frequência variável. Alternativamente, a trigonometria deformada de Kaniadakis pode ser explorada, dada sua característica de preservação da área unitária do círculo trigonométrico, contudo o efeito não seria equivalente a q -trigonometria, portanto, depende de novos desenvolvimentos de funções. Em relação ao critério de otimização, na avaliação de desempenho ambiental global do sistema de digestão anaeróbia devem ser consideradas a maximização da produção de metano e a minimização do resíduo presente no efluente final. Embora o foco tenha sido dedicado à produção de metano, ainda que a redução do desperdício não tenha sido uma grande questão, foram consideradas baixas concentrações de contaminantes. Assim, como tema de pesquisa futuras, deve-se considerar a inclusão de parâmetros de qualidade ambiental nas estratégias de otimização das condições operacionais.

7.2 Parte II: Equilíbrio termodinâmico

Os resultados da distribuição de fases do gás biometano, simulado por meio de modelo com contribuições de interações de curto e longo alcance, ainda que sejam consideradas reações bioquímicas, não geram diferentes estimativas em relação ao modelo ADM N°. 1. Portanto, não foi possível observar a supersaturação do biometano, embora as concentrações obtidas estivessem de acordo com os valores esperados nas condições de equilíbrio.

As diferentes simulações termodinâmica apresentaram as seguintes porcentagens de biometano dissolvido: de cerca de 0,68% e 1,82% para o Caso 1; 0,69% e 0,36% para os Casos 2 e 3, respectivamente e 0,0034% para o Caso 04. Todos esses valores permanecem abaixo do percentual de 2,97% estimado usando o modelo ADM1. Devido à proximidade dos resultados simulados pela aplicação de diferentes modelos termodinâmicos e as estimativas previstas pelo modelo ADM N°. 1, nas condições do sistema investigado é possível afirmar que as aproximações relacionadas ao equilíbrio de fases adotadas por Batstone et al. (2002) são suficientes para biometano.

Por outro lado, a distribuição de fases do CO₂ foi consideravelmente afetada pelas espécies definidas nas reações de equilíbrio. Esses resultados não foram obtidos por meio

do ADM N^o. 1, pois ele representa um complexo sistema tampão aliado ao equilíbrio ácido-base. Observou-se que as concentrações previstas no ADM N^o. 1 são semelhantes às previstas em simulações com diferentes distribuições de fases para alguns compostos. Os efeitos de um substrato de alta força iônica no ADM N^o. 1 provaram influenciar as previsões. Assim, é indicado verificar as constantes de equilíbrio para espécies de forma altamente não ideal.

7.3 Parte III: Interações de longo alcance

Foi desenvolvida a aplicação da equação generalizada do potencial de Debye-Hückel para soluções de eletrólitos realizada em três diferentes geometrias: plana (problema de camada dupla), cilíndrica e esférica, usando a função q -exponencial. Assim, ampliou-se as alternativas de investigação do comportamento de eletrólitos em soluções de alta concentração.

Particularmente, para a aplicação da geometria esférica generalizada, foi demonstrado que os potenciais de Coulumb e Debye-Hückel são casos particulares, desde que estabelecidas condições adequadas. Para concentrações baixas, as curvas de potencial se sobrepõem na forma linearizada (Debye-Hückel), independente do valor de q .

Além disso, como consequência dessa generalização, foi proposto nesta tese, um método para o cálculo da tensão superficial baseado na formulação de Onsager-Samaras, pela modificação do potencial da força da imagem, que resultou na representação para uma faixa ampla de concentração de soluções de eletrólitos, com o benefício da redução do número total de parâmetros empíricos de propriedades como permissividade elétrica, massa específica e coeficiente de atividade. Também foi desenvolvida e demonstrada a aplicação nesta tese, o ajuste do modelo generalizado do coeficiente de atividade iônico médio em função da concentração para a faixa de decaimento monotônico dessa propriedade.

A contribuição teórica desse trabalho é consistente ao argumento de depleção de íons utilizado por Wagner. Os modelos desenvolvidos nesta tese mostram resultados de modelagem da tensão superficial de sais de iodo para os quais outros modelos falham. A partir dessa contribuição, é possível explorar sua aplicação em condições de equilíbrio entre espécies iônicas presentes em leitos de digestores anaeróbios, permitindo o aprofundamento de hipóteses acerca dos potenciais eletrostáticos e interações de longo alcance, uma vez que a descrição rigorosa dessas espécies químicas é determinante em estimativas de fatores de inibição das reações.

7.4 Trabalhos futuros

A representação da digestão anaeróbia é um problema que não se reduz às questões do metano dissolvido. A abordagem pode envolver elementos de modelagem e otimização que estão além do controle médio das propriedades macroscópicas abordadas pela termodinâmica do sistema como concentrações, temperatura, equilíbrio de fases ou representação dos seus potenciais eletrostáticos como introduzido nesta tese.

Uma possível linha de trabalho consiste na investigação da competição entre microrganismos por meio de abordagens oriundas de consenso de grupos adversários multiagentes guiados por controle adaptativo por busca extremal (OLIVEIRA et al., 2021), aprofundando no melhor conjunto de funções candidatas à *dithers* na perspectiva da mecânica estatística não aditiva.

Trabalhos recentes tem demonstrado os benefícios de arquiteturas de controle baseadas em *self-optimizing Control* - SOC e extremum seeking, nesse sentido, os avanços apresentados nesta tese à respeito de *dithers* podem dar flexibilidade a esses arranjos que combinam otimização e controle em escalas de tempo distintas. Adicionalmente, tem surgido na área de aprendizado de máquina (JIA et al., 2023) e aprendizado reforçado (LEE et al.,) um conjunto de algoritmos que dependem respectivamente q -cálculo e do princípio da máxima entropia com aplicação da entropia de Tsallis em processo de Markov.

Quanto às linhas de trabalhos ligados aos potenciais eletrostáticos, para as geometrias cilíndrica e plana definidas nesta tese, há o interesse especial de observá-los em problemas de polieletrólitos presentes em sistemas de digestão anaeróbio, compreender o comportamento de tais partículas e aprofundar as pesquisas sobre as concentrações de contraíons e seus efeitos sobre a digestão anaeróbia. Aliado a estas relações, pretende-se desenvolver novas representações do coeficiente de atividade iônica médio, considerando o potencial de Born e as correções do coeficiente de permissividade elétrica em função da concentração iônica (SCHLUMPBERGER; BAZANT, 2017).

É incluído a lista de trabalhos futuros a exploração de modelos dedicados à representação dos desvios da lei de Arrhenius desenvolvidos por Aquilanti et al. (2010) para explorar comportamentos anômalos em reações químicas e bioquímicas.

Referências Bibliográficas

- ABDELGALIL, M.; TAHA, H. Extremum seeking with vanishing control oscillations. 2020. 23
- AGENCY, I. E. Database documentation - world energy balances 2021 edition. 2021. 2
- Ait Gougam, L.; TRIBECHE, M. Debye shielding in a nonextensive plasma. *Physics of Plasmas*, v. 18, n. 6, 2011. ISSN 1070664X. 39
- ALIJO, P. H.; TAVARES, F. W.; BISCAIA, J. C. Double layer interaction between charged parallel plates using a modified poisson-boltzmann equation to include size effects and ion specificity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier B.V., v. 412, p. 29–35, 2012. ISSN 18734359. 39
- ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING*, X, p. 707–723, 1968. 51
- AQUILANTI, V. et al. Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: Phenomenological approach to deviations from arrhenius law. *Chemical Physics Letters*, v. 498, p. 209–213, 9 2010. ISSN 00092614. 82
- ARIYUR, K. B.; KRSTIC, M. *Real-Time Optimization by Extremum-Seeking Control*. [S.l.]: Wiley, 2003. ISBN 9780471468592. 27
- ASSIS, E. M.; BORGES, E. P.; MELO, S. A. V. de. Generalized q-weibull model and the bathtub curve. *International Journal of Quality & Reliability Management*, v. 30, p. 720–736, 7 2013. ISSN 0265671X. 14
- ASSIS, E. M. H. D. et al. Machine learning and q-weibull applied to reliability analysis in hydropower sector. *IEEE Access*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., v. 8, p. 203331–203346, 2020. ISSN 21693536. 14
- ATTA, K. T.; GUAY, M. Adaptive amplitude fast proportional integral phasor extremum seeking control for a class of nonlinear system. *Journal of Process Control*, Elsevier Ltd, 2019. ISSN 09591524. 29
- AZMI, M. D.; CLEYMANS, J. Transverse momentum distributions at the LHC and tsallis thermodynamics. *Acta Physica Polonica B, Proceedings Supplement*, v. 7, n. 1, p. 9–16, 2014. ISSN 18992358. 12
- BARD, A. J.; Faulkner Larry R. Book. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: Wiley New York, 2000. ISBN 0-471-04372-9. 43
- BARGIACCHI, E. et al. Life cycle assessment of substitute natural gas production from biomass and electrolytic hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 46, p. 35974–35984, 10 2021. ISSN 03603199. 3

- BATSTONE, D. et al. The iwa anaerobic digestion model no 1 (adm1). *Water Science and Technology*, v. 45, p. 65–73, 5 2002. ISSN 0273-1223. 5, 80
- BATSTONE, D. J. et al. Towards a generalized physicochemical framework. *Water Science and Technology*, v. 66, p. 1147–1161, 2012. ISSN 02731223. 5, 73, 75
- BATSTONE, D. J. et al. Use of an anaerobic sequencing batch reactor for parameter estimation in modelling of anaerobic digestion. 2004. 52
- BENOSMAN, M. *Learning-Based Adaptive Control: An Extremum Seeking Approach – Theory and Applications*. [S.l.]: Elsevier Science, 2016. ISBN 9780128031513. 22
- BENOSMAN, M. et al. Editorial for the special issue on extremum seeking control: Theory and applications. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, v. 35, p. 1140–1142, 7 2021. ISSN 0890-6327. 22
- BERNARD, O. et al. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 75, p. 424–438, 11 2001. ISSN 0006-3592. 52
- BETZLER, A. S.; BORGES, E. P. Non-extensive statistical analysis of meteor showers and lunar flashes. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 447, p. 765–771, 2 2015. ISSN 13652966. 13
- BIJOS, J. C. F. et al. Methane liquid-gas phase distribution during anaerobic sludge digestion: A thermodynamic approach. *Chemosphere*, v. 298, p. 134325, 7 2022. ISSN 00456535. 5
- BORGES, E. On a q-generalization of circular and hyperbolic functions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 31, p. 5281, 1998. 7, 15, 16, 23, 29
- BORGES, E. A possible deformed algebra and calculus inspired in nonextensive thermostatics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 340, n. 1-3, p. 95–101, sep 2004. ISSN 03784371. 12, 14
- BORGES, E. P. Nonextensive local composition models in theories of solutions. jun 2012. 14
- BORUKHOV, I.; ANDELMAN, D.; ORLAND, H. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 3, p. 435–438, 1997. ISSN 10797114. 39
- BRASIL, E. de P. E. *Balanco Energético Nacional 2021: Ano base 2020*. 2021. 1-292 p. 3
- CARDOSO, P. G. S. et al. Nondistributive algebraic structures derived from nonextensive statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, v. 49, n. 9, p. 093509, 2008. ISSN 00222488. 12
- CERVERA, J.; MAFÉ, S. Electrical fluctuations in monolayer-protected metal nanoclusters. *Chemical Physics Letters*, v. 451, n. 4-6, p. 257–261, 2008. ISSN 00092614. 39
- CHAPMAN, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 25, n. 148, p. 475–481, apr 1913. ISSN 1941-5982. 43

- COMBE, G. et al. Experimental validation of a nonextensive scaling law in confined granular media. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 115, 12 2015. ISSN 10797114. 14
- COSTA, B. G. da; BORGES, E. P. Nonlinear quantum mechanics in a q-deformed hilbert space. *Physics Letters A*, Elsevier B.V., v. 1, p. 1–10, 2019. ISSN 03759601. 17
- CRONE, B. C. et al. Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 104, p. 520–531, 2016. ISSN 18792448. 4
- DAVEY, W.; WURZEI, T. Method for the production of urea from natural gas. 2010. 1
- DEBYE, P.; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes I. The lowering of the freezing point and related occurrences. *Physikalische Zeitschrift*, v. 24, p. 185–206, 1923. 40
- DEWASME, L.; WOUWER, A. V. Model-free extremum seeking control of bioprocesses: A review with a worked example. *Processes*, MDPI, v. 8, 10 2020. ISSN 22279717. 23
- FERREIRA, D. C.; OLIVEIRA, T. R.; KRSTIC, M. Inverse optimal extremum seeking under delays. *Systems and Control Letters*, Elsevier B.V., v. 177, 7 2023. ISSN 01676911. 22
- FLORES-ALSINA, X. et al. A plant-wide aqueous phase chemistry module describing ph variations and ion speciation/pairing in wastewater treatment process models. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 85, p. 255–265, 11 2015. ISSN 18792448. 6, 78
- FONTES, R. M.; MARTINS, M. A.; ODLOAK, D. An automatic tuning method for model predictive control strategies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 58, p. 21602–21613, 11 2019. ISSN 15205045. 21
- FOWLER, R.; GUGGENHEIM, E. *Statistical Thermodynamics: A Version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry*. [S.l.]: University Press, 1956. 40, 78
- GARCIA-MORALES, V.; MAFÉ, S. Monolayer-protected metallic nanoparticles: Limitations of the concentric sphere capacitor model. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 20, p. 7242–7250, 2007. ISSN 19327447. 39
- GIMÉNEZ, J. B. et al. Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (sanmbr) treating sulphate-rich urban wastewater: Evaluation of methane losses with the effluent. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 67–72, 8 2012. ISSN 09608524. 75
- GOMEZ, I. S.; BORGES, E. P. Algebraic structures and position-dependent mass schrödinger equation from group entropy theory. *Letters in Mathematical Physics*, Springer Science and Business Media B.V., v. 111, 4 2021. ISSN 15730530. 10
- GOUY, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, v. 9, n. 1, p. 457–468, 1910. ISSN 0368-3893. 43
- GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of Integrals, Series, and Products Seventh Edition*. [S.l.: s.n.], 2007. ISBN 978-0-12-373637-6. 34
- GRADSHTEYN, I. S. et al. *Table of integrals, series, and products; 8th ed*. Amsterdam: Academic Press, 2014. 45
- GUAY, M.; DOCHAIN, D. A proportional-integral extremum-seeking controller design technique. *Automatica*, Elsevier Ltd, v. 77, p. 61–67, 2017. ISSN 00051098. 29

- GUAY, M.; ZHANG, T. Adaptive extremum seeking control of nonlinear dynamic systems with parametric uncertainties. *Automatica*, v. 39, p. 1283–1293, 7 2003. ISSN 00051098. 22
- GUSTAFSSON, M.; SVENSSON, N. Cleaner heavy transports – environmental and economic analysis of liquefied natural gas and biomethane. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 278, 1 2021. ISSN 09596526. 4
- HAMER, W. J.; WU, Y.-C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni univalent Electrolytes in Water at 25°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 1, n. 4, p. 1047–1100, 1972. ISSN 15297845. 76, 78
- HANAKI, M. et al. Mathematical study of a two-stage anaerobic model when the hydrolysis is the limiting step. *Processes*, MDPI, v. 9, 11 2021. ISSN 22279717. 51
- HORNG, T.-I.; TSAI, P.-h.; LIN, T.-c. Modification of Bikerman model with specific ion sizes. *Computational and Mathematical Biophysics*, v. 5, n. 1, p. 142–149, dec 2017. ISSN 2544-7297. 39
- ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. [S.l.]: Elsevier, 2011. ISSN 1098-6596. ISBN 9780123919274. 43
- JAUREGUI, M.; TSALLIS, C. q-generalization of the inverse fourier transform. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, Elsevier B.V., v. 375, n. 21, p. 2085–2088, 2011. ISSN 03759601. 12
- JIA, K. et al. An adaptive optimization algorithm in lstm for soc estimation based on improved borges derivative. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, IEEE Computer Society, 2023. ISSN 19410050. 14, 82
- KANIADAKIS, G. Statistical mechanics in the context of special relativity. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 66, p. 17, 11 2002. ISSN 1063651X. 10
- KHALIL, H. K. *Nonlinear systems; 3rd ed.* [S.l.]: Prentice-Hall, 2002. The book can be consulted by contacting: PH-AID: Wallet,Lionel. 24, 26
- KIRSCHKE, S. et al. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, v. 6, p. 813–823, 10 2013. ISSN 17520894. 2
- KNAPP, H.; DECHEMA. *Vapor-liquid Equilibria for Mixtures of Low-boiling Substances: Ternary systems*. [S.l.]: DECHEMA, 1982. (Chemistry data series). ISBN 9783921567388. 59
- KRSTIĆ, M.; WANG, H.-H. Stability of extremum seeking feedback for general nonlinear dynamic systems. *Automatica*, v. 36, p. 595–601, 2000. ISSN 00051098. 22, 27, 29, 36
- LAMPERT, M. A.; CRANDALL, R. S. Nonlinear poisson-boltzmann theory for polyelectrolyte solutions: The counterion condensate around a line charge as a δ -function. *Chemical Physics Letters*, v. 72, n. 3, p. 481–486, 1980. ISSN 00092614. 45
- LARA-CISNEROS, G.; AGUILAR-LÓPEZ, R.; FEMAT, R. On the dynamic optimization of methane production in anaerobic digestion via extremum-seeking control approach. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 75, p. 49–59, 2015. ISSN 00981354. 51

- LATORA, V. et al. The rate of entropy increase at the edge of chaos. *Physics Letters A*, ELSEVIER SCIENCE BV, v. 273, p. 97–103, 2000. ISSN 0375-9601. 15
- LEBLANC, M. Sur l'electri"cation des chemins de fer au moyende courants alternatifs de frequence elevee. *Revue Generale del'Electricite*, 1922. 22
- LEE, K. et al. Generalized tsallis entropy reinforcement learning and its application to soft mobile robots. In: . [S.l.: s.n.]. 82
- LENZI, E. K.; BORGES, E. P.; MENDES, R. S. A q-generalization of laplace transforms. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 32, p. 8551–8561, 12 1999. ISSN 0305-4470. 14, 19
- LEROY, P.; LASSIN, A. Comment on "Surface tension of concentrated electrolyte solutions"(R.I. Slavchov, J.K. Novev, J. Colloid Interface Sci. 387 (2012) 234). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 423, p. 166–167, 2014. 48
- LEROY, P. et al. Predicting the surface tension of aqueous 1:1 electrolyte solutions at high salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, n. 19, p. 5427–5442, 2010. 48
- LETCHINDJIO, C. G. F. et al. An extremum seeking strategy based on block-oriented models: application to biomass productivity maximization in micro-algae cultures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. acs.iecr.9b00667, 6 2019. ISSN 0888-5885. 29
- LEVIN, Y. Interfacial tension of electrolyte solutions. *Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 21, p. 9722–9726, 2000. ISSN 00219606. 38
- LEVIN, Y.; Dos Santos, A. P.; DIEHL, A. Ions at the air-water interface: An end to a hundred-year-old mystery? *Physical Review Letters*, v. 103, n. 25, p. 1–4, 2009. ISSN 00319007. 38
- LI, C. L.; CHOU, S. Y.; LIU, J. L. Generalized debye–hückel model for activity coefficients of electrolytes in water–methanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 565, 2 2023. ISSN 03783812. 49
- LIMA, E. R. A. et al. Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 55–62, 2013. ISSN 01046632. 39
- LIU, J. L.; LI, C. L. A generalized Debye-Hückel theory of electrolyte solutions. *AIP Advances*, v. 9, n. 1, 2019. ISSN 21583226. 39
- LIU, S.-J.; KRSTIC, M. Stochastic averaging and stochastic extremum seeking. v. 9286, 2012. ISSN 0018-9286. 30
- LIVADIOTIS, G. On the generalized formulation of Debye shielding in plasmas. *Physics of Plasmas*, v. 26, n. 5, p. 050701, 2019. ISSN 1070-664X. 39
- LIVADIOTIS, G.; MCCOMAS, D. J. Electrostatic shielding in plasmas and the physical meaning of the Debye length. *Journal of Plasma Physics*, v. 80, n. 3, p. 341–378, 2014. ISSN 14697807. 39
- LOBATO, L. C.; CHERNICHARO, C. A.; SOUZA, C. L. Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, v. 66, p. 2745–2753, 2012. ISSN 02731223. 3

- MANCIU, M.; MANCIU, F. S.; RUCKENSTEIN, E. Ion-specific effects on surface potential and surface tension of water solutions explained via volume exclusion effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier B.V., v. 494, p. 156–161, 2016. 48
- MANCIU, M.; RUCKENSTEIN, E. Role of the hydration force in the stability of colloids at high ionic strengths. *Langmuir*, v. 17, n. 22, p. 7061–7070, 2001. 48
- MANNINA, G. et al. *Greenhouse gases from wastewater treatment - A review of modelling tools*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2016. 254-270 p. 3
- MANNING, G. S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 3, p. 924–933, aug 1969. ISSN 0021-9606. 41, 44
- MARKIN, V. S.; VOLKOV, A. G. Quantitative theory of surface tension and surface potential of aqueous solutions of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 45, p. 11810–11817, 2002. ISSN 10895647. 38
- MENACHO, W. A.; MAZID, A. M.; DAS, N. Modelling and analysis for biogas production process simulation of food waste using aspen plus. *Fuel (Guildford)*, Elsevier Ltd, Kidlington, v. 309, p. 122058, 2022. ISSN 0016-2361. 57
- MENDES, C.; ESQUERRE, K.; QUEIROZ, L. M. Modeling simultaneous carbon and nitrogen removal (scnr) in anaerobic/anoxic reactor treating domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 177, p. 119–128, 2016. ISSN 0301-4797. 6, 52, 53, 56, 63
- MOHAMMED, S. S. N. et al. Inverse laplace transform based on widder's method for tsallis exponential. 5 2022. 19, 20
- MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, v. 3, p. 371–394, 10 1949. ISSN 0066-4227. 50
- MOYANO, L. G.; TSALLIS, C.; GELL-MANN, M. Numerical indications of a q-generalised central limit theorem. *Europhysics Letters*, v. 73, n. 6, p. 813–819, 2006. ISSN 02955075. 12
- NAIK, S. R.; HAUBOLD, H. J. On the q-laplace transform and related special functions. *Axioms*, MDPI AG, v. 5, 9 2016. ISSN 20751680. 19
- NAUDTS, J. Deformed exponentials and logarithms in generalized thermostatics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 316, n. 1-4, p. 323–334, 2002. ISSN 03784371. 12
- NEGREIROS, A. C. S. V. de et al. Reliability data analysis of systems in the wear-out phase using a (corrected) q-exponential likelihood. *Reliability Engineering System Safety*, v. 197, p. 106787, 5 2020. ISSN 09518320. 14
- NIVANEN, L.; MÉHAUTÉ, A. L.; WANG, Q. Generalized algebra within a nonextensive statistics. *Reports on Mathematical Physics*, v. 52, n. 3, p. 437–444, dec 2003. ISSN 00344877. 12
- OLIVEIRA, T. R.; KRSTIC, M. *Extremum Seeking Through Delays and PDEs*. [S.l.]: SIAM, 2023. 1-442 p. 23

- OLIVEIRA, T. R. et al. Nash equilibrium seeking in quadratic noncooperative games under two delayed information-sharing schemes. *Journal of Optimization Theory and Applications*, Springer, v. 191, p. 700–735, 12 2021. ISSN 15732878. 82
- ONSAGER, L.; SAMARAS, N. N. The surface tension of debye-hückel electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 2, n. 8, p. 528–536, 1934. ISSN 00219606. 38, 46, 48
- PATHRIA, R.; BEALE, P. D. The statistical basis of thermodynamics. In: _____. [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 1–24. 9
- PERIS, R. S. *Biogas Process Simulation using Aspen Plus*. [S.l.: s.n.], 2011. 1-88 p. ISBN 9781118996911. 60
- PESSOA, R. W. et al. Numerical optimization based on generalized extremum seeking for fast methane production by a modified adm1. *Journal of Process Control*, Elsevier Ltd, v. 84, p. 56–69, 12 2019. ISSN 09591524. 7, 15
- PICOLI, S.; MENDES, R. S.; MALACARNE, L. C. q-exponential, weibull, and q-weibull distributions: An empirical analysis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 324, p. 678–688, 6 2003. ISSN 03784371. 14
- PINHO, S. T. R. de et al. Evolução das ideias da termodinâmica e da mecânica estatística. In: _____. *Origens e evolução das idéias da física*. [S.l.]: SciELO – EDUFBA, 2011. p. 136–181. 9
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 2, p. 268–277, 1973. 76
- POKHREL, S.; EISA, S. A. Control-affine extremum seeking control with attenuating oscillations. 5 2021. 23
- POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. *The Properties of Gases and Liquids 5E*. [S.l.]: McGraw Hill LLC, 2000. (McGraw Hill professional). ISBN 9780071499996. 59
- POSSETTI, G. R. C. et al. *Energy recovery from biogas in UASB reactors treating sewage*. [S.l.]: IWA Publishing, 2019. ISBN 9781780409238. 3
- PRISECARU, P. Cop26 agreements and recent eu strategies. *Euroinfo*, v. 5, n. 4, p. 20–27, December 2021. 3
- QUARATI, P.; SCARFONE, a. M. Modified Debye-Huckel Electron Shielding and Penetration Factor. *The Astrophysical Journal*, v. 666, n. 2, p. 1303–1310, sep 2007. ISSN 0004-637X. 5, 13, 39, 41, 42
- RAJENDRAN, K. et al. A novel process simulation model (psm) for anaerobic digestion using aspen plus. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 7–13, 2014. ISSN 18732976. 75
- REGUEIRA, V. B. et al. Calculation of bubble pressure for crude oils: The effect of q-weibull distribution for splitting the heavy fraction. *Journal of Chemical and Engineering Data*, American Chemical Society, v. 64, p. 1885–1897, 5 2019. ISSN 15205134. 14
- REPELE, M. et al. Life cycle assessment of bio-methane supply system based on natural gas infrastructure. *Agronomy Research*, v. 12, p. 999–1006, 2014. 3
- ROBINSON, R.; STOKES, R. *Electrolyte Solutions: Second Revised Edition*. [S.l.]: Dover Publications, Incorporated, 2012. (Dover Books on Chemistry Series). ISBN 9780486138787. 40, 47

- ROCKSTRÖM, J. et al. Planetary boundaries: Exploring the safe operating space for humanity. 2009. 1
- RODRIGUES, V. H. P.; OLIVEIRA, T. R.; HSU, L. Busca extremal baseada em eventos. In: . [S.l.]: SBA Sociedade Brasileira de Automática, 2021. 22
- RODRÍGUEZ, J. et al. Variable stoichiometry with thermodynamic control in adm1. *Water Science and Technology*, v. 54, p. 101–110, 2006. ISSN 02731223. 70
- RUCKENSTEIN, E.; MANCIU, M. The coupling between the hydration and double layer interactions. *Langmuir*, v. 18, n. 20, p. 7584–7593, 2002. 48
- SANTOS, C. M. et al. Use of spray nozzles to recover dissolved methane from an upflow anaerobic sludge blanket (uasb) reactor effluent. *Water Science and Technology*, IWA Publishing, v. 85, p. 1538–1548, 3 2022. ISSN 19969732. 74
- SANTOS, J. M. B. et al. Parte a: Avanço nas ferramentas e técnicas para estimativa de produção e tratamento de biogás em etes com reatores anaeróbios nota técnica 1 – tópicos de interesse. *Cadernos Técnicos Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 1, p. 5–19, 2021. 4
- SCHAUM, C.; FUNDNEIDER, T.; CORNEL, P. Analysis of methane emissions from digested sludge. *Water Science and Technology*, IWA Publishing, v. 73, p. 1599–1607, 4 2016. ISSN 02731223. 75
- SCHLUMPBERGER, S.; BAZANT, M. Z. Simple theory of ionic activity in concentrated electrolytes. *Geophysical Research Letters*, v. 37, p. 1–6, 9 2017. ISSN 00948276. 82
- SCHMUTZER, E. Zur theorie der oberflächenspannung von lösungen bemerkungen über den zusammenhang zwischen radialer verteilungsfunktion und den thermodynamischen funktion. *Z. Phys. chem. (Leipzig)*, n. 204, p. 131, 1955. 48
- SCHWENZER, M. et al. *Review on model predictive control: an engineering perspective*. [S.l.]: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2021. 1327-1349 p. 21
- SHILOV, I. Y.; LYASHCHENKO, A. K. Activity coefficient modeling for aqueous aluminum salt solutions in terms of the generalized debye–hückel theory. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Pleiades Publishing, v. 64, p. 1186–1189, 9 2019. ISSN 15318613. 49
- SKOGESTAD, S. Plantwide control: the search for the self-optimizing control structure. *Journal of Process Control*, v. 10, p. 487–507, 10 2000. ISSN 09591524. 22
- SLAVCHOV, R. I.; NOVEV, J. K. Surface tension of concentrated electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier Inc., v. 387, n. 1, p. 234–243, 2012. ISSN 00219797. 48, 49, 77
- SOLON, K. et al. Effects of ionic strength and ion pairing on (plant-wide) modelling of anaerobic digestion. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 70, p. 235–245, 3 2015. ISSN 18792448. 78
- SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A.; AQUINO, S. F. Quantification of dissolved methane in uasb reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Science and Technology*, v. 64, p. 2259–2264, 2011. ISSN 02731223. 4
- SOUZA, L. S.; BORGES, E. P.; PESSOA, F. L. Q-quadratic mixing rule for cubic equations of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 132, p. 150–158, 8 2015. ISSN 00092509. 14

- STRAUS, J.; KRISHNAMOORTHY, D.; SKOGESTAD, S. On combining self-optimizing control and extremum-seeking control – applied to an ammonia reactor case study. *Journal of Process Control*, Elsevier Ltd, v. 78, p. 78–87, 6 2019. ISSN 09591524. 21, 22
- STÜRMER, B. et al. Potential of renewable methane by anaerobic digestion from existing plant stock – an economic reflection of an austrian region. *Renewable Energy*, Elsevier Ltd, v. 130, p. 920–929, 1 2019. ISSN 18790682. 3, 4
- TAN, Y. et al. Extremum seeking from 1922 to 2010. In: . [S.l.: s.n.], 2010. p. 14–26. 23, 29
- TAN, Y.; NEŠIĆ, D.; MAREELS, I. On the choice of dither in extremum seeking systems: A case study. *Automatica*, v. 44, p. 1446–1450, 2008. ISSN 00051098. 6
- TAN, Y.; NEŠIĆ, D.; MAREELS, I. M. Y. On non-local stability properties of extremum seeking control. *IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)*, v. 16, p. 550–555, 2005. ISSN 14746670. 35
- TAN, Y. et al. On global extremum seeking in the presence of local extrema. *Automatica*, v. 45, p. 245–251, 2009. ISSN 0005-1098. 6, 29
- TAUBER, J. et al. Quantifying methane emissions from anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, v. 80, p. 1654–1661, 2019. ISSN 19969732. 4, 74
- TITICA, M.; DOCHAIN, D.; GUAY, M. Real-time optimization of fed-batch bioreactors via adaptive extremum-seeking control. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 81, p. 1289–1295, 2003. ISSN 02638762. 6
- TREICHEL, H.; FONGARO, G. *Improving Biogas Production: Technological Challenges, Alternative Sources, Future Developments*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2019. ISBN 9783030105167. 3
- TSALLIS, C. Possible generalization of boltzmann-gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, v. 52, p. 479–487, 7 1988. ISSN 0022-4715. 7, 9, 15, 41
- TSALLIS, C. What are the numbers that experiments provide. *Quimica Nova*, v. 17, n. 6, p. 468–471, 1994. 12, 42
- TSALLIS, C. Nonextensive statistical mechanics, anomalous diffusion and central limit theorems. *Milan Journal of Mathematics*, v. 73, n. 1, p. 145–176, 2005. ISSN 14249286. 12
- TSALLIS, C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2009. ISBN 0387853588. 7, 10, 12, 14
- TSALLIS, C.; BUKMAN, D. J. Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solutions and their thermostistical basis. *Physical Review E*, v. 54, p. R2197–R2200, 9 1996. ISSN 1063-651X. 14
- TSALLIS, C.; MENDES, R. S.; PLASTINO, A. R. The role of constraints within generalized nonextensive statistics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 261, p. 534–554, 1998. ISSN 03784371. 12
- UMAROV, S.; TSALLIS, C. *Mathematical Foundations of Nonextensive Statistical Mechanics*. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 2022. 17
- UMAROV, S.; TSALLIS, C.; STEINBERG, S. On a q-Central Limit Theorem Consistent with Nonextensive Statistical Mechanics. *Milan Journal of Mathematics*, v. 76, n. 1, p. 307–328, mar 2008. ISSN 1424-9286. 12

- UMAROV, S.; TSALLIS, C.; STEINBERG, S. On a q-central limit theorem consistent with nonextensive statistical mechanics. *Milan Journal of Mathematics*, v. 76, p. 307–328, 3 2008. ISSN 1424-9286. 15
- WAGNER, C. The surface tension of dilute solutions of electrolytes. *Physikalische Zeitschrift*, v. 25, p. 474–7, 1924. 38
- WANG, H.-H.; KRSTIC, M. Extremum seeking for limit cycle minimization. *IEEE Transactions on Automatic Control*, v. 45, p. 2432–2436, 2000. ISSN 00189286. 22, 35
- WANG, H. H.; KRSTIĆ, M.; BASTIN, G. Optimizing bioreactors by extremum seeking. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, v. 13, p. 651–669, 1999. ISSN 08906327. 6
- WANG, L. et al. Dynamics of the stochastic chemostat with monod-haldane response function. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, 12 2017. ISSN 20452322. 6
- WEEDERMANN, M.; WOLKOWICZ, G. S.; SASARA, J. Optimal biogas production in a model for anaerobic digestion. *Nonlinear Dynamics*, Kluwer Academic Publishers, v. 81, p. 1097–1112, 8 2015. ISSN 1573269X. 6
- XU, M. et al. On the q-weibull distribution for reliability applications: An adaptive hybrid artificial bee colony algorithm for parameter estimation. *Reliability Engineering and System Safety*, Elsevier Ltd, v. 158, p. 93–105, 2 2017. ISSN 09518320. 14
- XUE, L.; LI, D.; XI, Y. Nonlinear model predictive control of anaerobic digestion process based on reduced adm1. *2015 10th Asian Control Conference (ASCC)*, p. 1–6, 2015. 64
- YAMANO, T. Some properties of q-logarithm and q-exponential functions in Tsallis statistics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 305, n. 3-4, p. 486–496, 2002. ISSN 03784371. 12
- YEO, H. et al. Contribution of liquid/gas mass-transfer limitations to dissolved methane oversaturation in anaerobic treatment of dilute wastewater. *Environmental Science and Technology*, v. 49, p. 10366–10372, 2015. ISSN 15205851. 4

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

