



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**PROBLEMAS INVERSOS APLICADOS EM CARACTERIZAÇÃO
HIDRODINÂMICA DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO**

Jackline Rodrigues Ferreira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Dr. Emanuel Negrão Macêdo.

Coorientador: Dr. Diego Cardoso Estumano.

Belém- PA
25 de abril de 2025


“PROBLEMAS INVERSOS APLICADOS EM CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO”

Jackline Rodrigues Ferreira


TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **DIEGO CARDOSO ESTUMANO**
Data: 06/05/2025 07:06:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO GUILHERME BARBOSA DA CRUZ**
Data: 05/05/2025 20:17:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Antônio Guilherme Barbosa da Cruz
(Examinador - UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **BRUNO MARQUES VIEGAS**
Data: 05/05/2025 17:37:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Bruno Marques Viegas
(Examinador - UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **CLAUDIO JOSE CAVALCANTE BLANCO**
Data: 05/05/2025 17:30:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Cláudio José Cavalcante Blanco
(Examinador – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **NILTON PEREIRA DA SILVA**
Data: 05/05/2025 16:45:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nilton Pereira da Silva
(Examinador Externo – UFAM)

Documento assinado digitalmente
 **WELLINGTON BETENCURTE DA SILVA**
Data: 05/05/2025 13:46:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wellington Betencurte da Silva
(Examinador Externo – UFES)

Belém, PA - Brasil
Abril de 2025

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

R696p Rodrigues Ferreira, Jackline.
Problemas Inversos aplicados em caracterização hidrodinâmica
de reator anaeróbio de leito fixo / Jackline Rodrigues Ferreira. —
2025.
201 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientador(a): Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2025.

1. Reator anaeróbio. 2. Problemas Inversos. 3. Cadeia de
Markov. 4. Inferência bayesiana. 5. DTR. I. Título.

CDD 660

Dedico este trabalho aos meus pais Jackson e Maria, que durante estes anos carregaram todo o peso para que eu pudesse seguir neste caminho com mais leveza, sem nunca duvidar que eu cumpriria esta missão. Dedico também ao meu irmão Victor, por ser minha fonte inesgotável de amor, companheirismo e cumplicidade.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelo amor, proteção, saúde, sabedoria, paciência e força, que foram os combustíveis indispensáveis para que este sonho se tornasse realidade. Agradeço também pelas pessoas especiais que o Senhor pôs em meu caminho para que esta missão se tornasse menos árdua.

Agradeço aos meus pais Jackson e Maria pelo amor e pelo apoio incondicional, por escolherem me criar no caminho do bem, da justiça e do perdão. Por encararem o sol, para que eu e o Victor ficássemos sempre na sombra. Por não medirem esforços para assegurar minha educação e por permitirem que eu pudesse estudar sem me preocupar com despesas.

Agradeço ao meu irmão Victor por seu meu companheiro e pela sua cumplicidade ao cuidar tão bem dos nossos pais enquanto eu precisava estar ausente. Agradeço também pelo apoio e conforto nos momentos em que eu duvidei da minha capacidade. Sinto-me extremamente abençoada por ter um irmão como você.

Agradeço aos meus avós maternos, Daniel e Fátima, e aos meus avós paternos, Antônio e Raimunda, pelo amor, carinho e dedicação e por estarem sempre me esperando com a melhor xícara para tomar um café.

Agradeço aos meus tios, em especial, ao tio Jagno e a tia Juci, por depositarem em mim um verdadeiro amor filial, por acreditarem que a educação iria mudar a minha vida e por não medirem esforços para garanti-la. Vocês foram gigantes.

Agradeço aos meus priminhos, por serem minha dose de alegria e esperança.

Agradeço aos amigos que conheci ao longo dessa jornada: Fernanda, minha amiga de infância. Carol, minha dupla na graduação. Clerys, minha irmã do coração. Iara, minha conselheira de UFPA e de CBMPA. Tássio, meu companheiro de experimentos e irmão de farda.

Agradeço ao Adriano Passos, por ter sido técnico, engenheiro, psicólogo e professor ao longo destes anos de pesquisa. Mas especialmente por ser um grande amigo, por ter um coração tão generoso e por vibrar tanto com as minhas vitórias. Sem você, todas as etapas teriam sido muito mais difíceis.

Agradeço ao Prof. Nielson Fernando (in memoriam), por ter idealizado este trabalho e por acreditar que eu iria concluí-lo. Agradeço pela amizade, pela convivência

e por tanto conhecimento transmitido. Confesso que quando você partiu, eu pensei em desistir e não sabia como recomeçar. Porém, sei que hoje estás feliz e orgulhoso comigo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Emanuel Macêdo por me aceitar de braços abertos para o cumprimento desta missão e pela amizade, paciência e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho. Saiba que eu admiro a sua sapiência desde os primeiros semestres da graduação e que sinto muito orgulho e alegria por ter sido sua orientada.

Agradeço ao meu coorientador prof. Dr. Diego Estumano pelos ensinamentos, pelo carinho e pela confiança durante o desenvolvimento deste trabalho. Você plantou a sementinha de “Problemas inversos” ainda durante a minha graduação. E hoje estou aqui, mostrando que os frutos não caem muito longe da árvore.

Agradeço a todos os professores da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) que me ensinaram e me inspiraram a sonhar com a docência.

Agradeço aos amigos do MATCAM que nesta reta final me acolheram com muita alegria, paciência e entusiasmo: Miyagawa, Berilo, Brenda, Camila e Carlos Henrique.

Agradeço à grandiosa Universidade Federal do Pará, por ter sido minha segunda casa e a todos com quem convivi nela e tive a alegria de compartilhar cafés, almoços, churrascos e forrós.

Agradeço ao CNPQ pela bolsa e pela oportunidade de qualificação profissional.

Agradeço ao 14º Grupamento Bombeiro Militar (14º GBM), por ter me dado o apoio necessário nessa reta final. Em especial, ao Major Jairo, por ser um exemplo de militar pra mim e pela confiança, amizade e incentivo que vem sendo depositado ao longo dos dias de caserna.

Que Deus abençoe a vida de todos vocês. Contem comigo sempre!

“As fadigas que isto me causou e os esforços que me custaram, só Deus sabe. Quantas vezes desanimei e quantas voltei atrás, tornei a começar pelo desejo de saber; sei-o eu que passei por isso, e sabem-no também os que viviam em minha companhia. Agora, dou graças ao Senhor, pois que colho os saborosos frutos das raízes amargas dos estudos.”

São Jerônimo.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.).

PROBLEMAS INVERSOS APLICADOS EM CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DE REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO

Jackline Rodrigues Ferreira

Abril/2025

Orientadores: Dr. Emanuel Negrão Macêdo

Dr. Diego Cardoso Estumano

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Linha de Pesquisa: Modelagem e Simulação de Processos

Os reatores anaeróbios de leito fixo (RALF) são uma excelente alternativa para o tratamento de água, esgoto e resíduos industriais. Com isso, muitas áreas da engenharia passaram a realizar a modelagem hidrodinâmica destes equipamentos a partir da técnica de Distribuição do Tempo de Residência (DTR). A aplicação de Problemas Inversos tornou-se interessante neste contexto por possibilitar a estimativa de parâmetros que não poderiam ser obtidos experimentalmente e que forneceriam informações importantes sobre condições de projeto e de operação. Neste trabalho, propôs-se a aplicação do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) para realizar a estimativa de parâmetros do modelo hidrodinâmico Pistão, Dispersão e Transferência de massa (PDE), ajustado para avaliar a variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator. Dados experimentais de ensaio de estímulo-resposta do tipo pulso foram obtidos com os traçadores eosina y, azul de bromofenol e verde de bromocresol em alta e em baixa vazão. Os resultados mostraram que o azul de bromofenol foi o melhor traçador e que as melhores condições de operação foram em alta vazão, pois as baixas favoreceram o aumento de curtos-circuitos e diminuíram a eficiência hidráulica do reator. Os valores de eficiência hidráulica ($\lambda_H > 0,5$), variância ($0 < \sigma^2 < 1$) e curtos-circuitos ($\Psi_{CC} > 0,3$)

mostraram que o RALF estava bem projetado. Portanto, conclui-se que a adaptação proposta ao Modelo PDE ajustou-se bem aos dados experimentais e que a aplicação de Problemas Inversos para realizar a caracterização hidrodinâmica de reatores foi uma boa alternativa.

Palavras chaves: Reator anaeróbio, Problemas Inversos, Cadeia de Markov, Inferência bayesiana, DTR.

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA/UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

**INVERSE PROBLEMS APPLIED IN HYDRODYNAMIC
CHARACTERIZATION OF ANAEROBIC FIXED BED REACTOR**

Jackline Rodrigues Ferreira

April/2025

Advisor: Dr. Emanuel Negrão Macêdo

Dr. Diego Cardoso Estumano.

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Research Line: Process Modeling and Simulation

Anaerobic fixed-bed reactors (AFRBs) are an excellent alternative for the treatment of water, sewage and industrial waste. As a result, many engineering areas have begun to perform hydrodynamic modeling of these equipment using the Residence Time Distribution (RTD) technique. The application of Inverse Problems becomes interesting in this context because it allows the estimation of hydrodynamic parameters that cannot be obtained experimentally and that provide important information about the best design and operating conditions. In this work, we propose the application of the Markov Chain Monte Carlo Method (MCMC) to estimate the parameters of the Piston, Dispersion and Mass Transfer (PDE) hydrodynamic model, adjusted to evaluate the variation of physical properties along the length of the reactor. Experimental data from pulse-type stimulus-response tests were obtained with the tracers eosin γ , bromophenol blue and bromocresol green at high and low flow rates. The results showed that bromophenol blue was the best tracer and that the best operating conditions are at high flow rates, since low flow rates favor an increase in short circuits and decrease the hydraulic efficiency of the reactor. The values of hydraulic efficiency ($\lambda_H > 0,5$), variance ($0 < \sigma^2 < 1$) and short-circuits ($\Psi_{CC} > 0,3$) showed that the AFRB is well designed. Therefore, it is concluded that the proposed adaptation to the PDE model adjusted well to the experimental data and that the

application of Inverse Problems to perform the hydrodynamic characterization of reactors is a good alternative.

Keywords: Anaerobic reactor, Inverse Problems, Markov chain, Bayesian inference, RTD.

SUMÁRIO

CAPITULO 1- INTRODUÇÃO	28
1.1– MOTIVAÇÃO	28
1.2 – OBJETIVOS	30
1.3 – ORGANIZAÇÃO DA TESE	31
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1– MODELAGEM HIDRODINÂMICA	32
2.2 – APLICAÇÕES DE PROBLEMAS INVERSOS EM TRANSFERÊNCIA DE MASSA	38
2.3 – APLICAÇÕES DE PROBLEMAS INVERSOS VIA ALGORITMO DE METROPOLIS-HASTINGS COM AMOSTRAGEM EM BLOCOS	41
CAPÍTULO 3 - PROBLEMA DIRETO	44
3.1 – PROBLEMA DIRETO	44
3.2 – DESCRIÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	44
3.2.1 – <i>Balanco de massa</i>	44
3.3 – DESCRIÇÃO DA FUNÇÃO MATEMÁTICA	51
CAPÍTULO 4 - DTR	54
4.1 – FUNDAMENTOS DE EXPERIMENTO EM PULSO	54
4.2 – CARACTERÍSTICAS HIDRÁULICAS E HIDRODINÂMICAS	56
4.3 – APARATO E MONTAGEM EXPERIMENTAL	58
4.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
4.5 – TRATAMENTO DE DADOS	61
CAPÍTULO 5 - PROBLEMA INVERSO	63
5.1 – DEFINIÇÃO DO PROBLEMA INVERSO	63
5.2 – TEORIAS DE PROBLEMA INVERSO	65
5.3 – PROBLEMAS INVERSOS NA INFERÊNCIA BAYESIANA	68
5.4 – MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV	69
5.5 – ALGORITMO DE METROPOLIS-HASTINGS COM AMOSTRAGEM EM BLOCOS	71
5.6 – ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DA CADEIA DE MARKOV	74
5.6.1 – <i>IACT</i>	74
5.6.2 – <i>Estatística de Geweke</i>	75
5.7 – ANÁLISE DO COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE	76

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.1 – MEDIDAS EXPERIMENTAIS	79
6.2 – VERIFICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA	85
6.2.1 – Solução do problema direto	85
6.2.2 – Geração de medidas simuladas	88
6.2.3 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido com medidas simuladas	91
6.3 – VERIFICAÇÃO DO CÓDIGO.....	93
6.3.1 – Resultados com medidas simuladas a $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata	93
.....	93
6.3.2 – Resultados com medidas simuladas a $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata	107
.....	107
6.3 – VALIDAÇÃO DO CÓDIGO	115
6.3.1 – Estimativa de parâmetros dos experimentos em alta vazão	116
6.3.1.1 – Eosina y em alta vazão	116
6.3.1.2 – Azul de bromofenol em alta vazão	125
6.3.1.3 – Verde de bromocresol em alta vazão	133
6.3.2 – Estimativa de parâmetros dos experimentos em baixa vazão	141
6.3.2.1 – Eosina y em baixa vazão	141
6.3.2.2 – Azul de bromofenol em baixa vazão	150
6.3.2.3 – Verde de bromocresol em baixa vazão	158
6.4 – IACT	166
6.5 – ANÁLISE DO COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE REDUZIDO APÓS A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS	168
6.5.1 – Eosina y em alta vazão	168
6.5.2 – Azul de bromofenol em alta vazão	170
6.5.3 – Verde de bromocresol em alta vazão	172
6.5.4 – Eosina y em baixa vazão	174
6.5.5 – Azul de bromofenol em baixa vazão	176
6.5.6 – Verde de bromocresol em baixa vazão.....	178
6.6 – CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E HIDRÁULICA	181
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO	186
7.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	187
REFERÊNCIAS	189

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do modelo PDE no RALF.	47
Figura 2 – Esquema das condições de contorno. Adaptado de FOGLER (2009).	49
Figura 3 – Espalhamento do pulso ao longo do reator.	51
Figura 4 – Representação esquemática da variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do RALF.	53
Figura 5 – Representação esquemática do reator anaeróbio de leito fixo.	58
Figura 6 – Foto do reator anaeróbio de leito fixo montado.	60
Figura 7 – Representação esquemática de problema direto e inverso.	64
Figura 8 – Foto ilustrativa da primeira zona do RALF após injeção do traçador azul de bromofenol.	80
Figura 9 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador eosina y em alta vazão.	82
Figura 10 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador azul de bromofenol em alta vazão.	82
Figura 11 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador verde de bromocresol em alta vazão.	83
Figura 12 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador eosina y em baixa vazão.	82
Figura 13 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador azul de bromofenol em baixa vazão.	83
Figura 14 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.	84
Figura 15 – Variação das propriedades físicas ao longo do reator.	86
Figura 16 – Verificação da solução do problema direto. a) $x = 1$, b) $\theta = 1$, c) $x = 1$	87
Figura 17 – Medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	89
Figura 18 – Medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	89
Figura 19 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	91
Figura 20 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para α_1 , α_2 , α_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	92

Figura 21 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	92
Figura 22 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^*, k_2^*, k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	95
Figura 23 – Evolução das cadeias de Markov para $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	96
Figura 24 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	96
Figura 25 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	99
Figura 26 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	99
Figura 27 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em P_1 com intervalo de credibilidade de 99%.	102
Figura 28 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em P_2 com intervalo de credibilidade de 99%.	103
Figura 29 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em P_3 com intervalo de credibilidade de 99%.	103
Figura 30 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em P_4 com intervalo de credibilidade de 99%.	104
Figura 31 – Análise do coeficiente de sensibilidade com os parâmetros estimados para $E(\theta)$ com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	107
Figura 32 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^*, k_2^*, k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	108
Figura 33 – Evolução das cadeias de Markov para $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	108
Figura 34 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	108
Figura 35 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	108
Figura 36 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas para $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	110

Figura 37 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	112
Figura 38 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	112
Figura 39 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	113
Figura 40 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	113
Figura 41 – Análise do coeficiente de sensibilidade com os parâmetros estimados para $E(\theta)$ com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	116
Figura 42 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.	117
Figura 43 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.	117
Figura 44 - Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 . com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.	118
Figura 45 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.	118
Figura 46 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas para EY em alta vazão.	119
Figura 47 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	121
Figura 48 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	122
Figura 49 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	122
Figura 50 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	123
Figura 51 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a eosina y em alta vazão.	124
Figura 52 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.	126

Figura 53 – Evolução das cadeias de Markov para $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.	126
Figura 54 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.	127
Figura 55 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.	127
Figura 56 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas experimentais de AB em alta vazão.	128
Figura 57 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	130
Figura 58 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	131
Figura 59 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	131
Figura 60 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	132
Figura 61 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a azul de bromofenol em alta vazão.	133
Figura 62 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^*, k_2^*, k_3^* com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.	134
Figura 63 – Evolução das cadeias de Markov para $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.	134
Figura 64 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.	135
Figura 65 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.	135
Figura 66 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas para VB em alta vazão.	136
Figura 67 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	138
Figura 68 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	138

Figura 69 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	139
Figura 70 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	139
Figura 71 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para verde de bromocresol em alta vazão.....	140
Figura 72 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.	142
Figura 73 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.	142
Figura 74 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 . com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.	143
Figura 75 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.	143
Figura 76 – Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de EY em baixa vazão.	145
Figura 77 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	147
Figura 78 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	147
Figura 79 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	148
Figura 80 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	148
Figura 81 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para eosina y em baixa vazão.	149
Figura 82 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.	151
Figura 83 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.	151
Figura 84 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 . com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.	151

Figura 85 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.	152
Figura 86 – Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de AB em baixa vazão.	153
Figura 87 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	155
Figura 88 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	155
Figura 89 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	156
Figura 90 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	156
Figura 91 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para azul de bromofenol em baixa vazão.	157
Figura 92 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.	159
Figura 93 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.	159
Figura 94 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.	159
Figura 95 – Análise da distribuição de probabilidade <i>a posteriori</i> obtida com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.	160
Figura 96 – Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de VB em alta vazão.	161
Figura 97 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC ₁ com intervalo de credibilidade de 99%.	163
Figura 98 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC ₂ com intervalo de credibilidade de 99%.	163
Figura 99 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC ₃ com intervalo de credibilidade de 99%.	164
Figura 100 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC ₄ com intervalo de credibilidade de 99%.	164

Figura 101 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para verde de bromocresol em baixa vazão.	165
Figura 104 – Análise da função de autocovariância normalizada.	167
Figura 105 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador EY em alta vazão.	169
Figura 106 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador EY em alta vazão.	169
Figura 107 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador EY em alta vazão.	170
Figura 108 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador AB em alta vazão.	171
Figura 109 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador AB em alta vazão.	171
Figura 110 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador AB em alta vazão.	172
Figura 111 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador VB em alta vazão.	173
Figura 112 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador VB em alta vazão.	173
Figura 113 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador VB em alta vazão.	174
Figura 114 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador EY em baixa vazão.	175
Figura 115 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador EY em baixa vazão.	175
Figura 116 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador EY em baixa vazão.	176
Figura 117 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador AB em baixa vazão.	177
Figura 118 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador AB em baixa vazão.	177

Figura 119 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1, Pe_2, Pe_3 estimados para o traçador AB em baixa vazão.	178
Figura 120 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^*, k_2^*, k_3^* estimados para o traçador VB em baixa vazão.	179
Figura 121 – Análise do coeficiente de sensibilidade de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ estimados para o traçador VB em baixa vazão.	179
Figura 122 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1, Pe_2, Pe_3 estimados para o traçador VB em baixa vazão.	180

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos traçadores.	61
Tabela 2 – Descrição do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem dos parâmetros por blocos.	71
Tabela 3 – Análise de convergência de malha para o Modelo PDE.	87
Tabela 4 – Valores dos parâmetros para os estados iniciais da cadeia de Markov.	94
Tabela 5 – Estimativa de parâmetros para medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	100
Tabela 6 – Determinação dos três momentos de DTR para os resultados obtidos com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.	104
Tabela 7 – Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com $\sigma_{med} = 1\%$ de incerteza em relação à solução exata.	106
Tabela 8 – Estimativa de parâmetros para medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	111
Tabela 9 – Determinação dos três momentos de DTR para os resultados obtidos com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.	114
Tabela 10 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com $\sigma_{med} = 5\%$ de incerteza em relação à solução exata.	114
Tabela 11 – Estimativa de parâmetros do traçador EY em alta vazão.	120
Tabela 12 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em alta vazão.	123
Tabela 13 – Estimativa de parâmetros do traçador AB em alta vazão.	129
Tabela 14 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador azul de bromofenol em alta vazão.	132
Tabela 15 – Estimativa de parâmetros do traçador VB em alta vazão.	136
Tabela 16 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em alta vazão.	140
Tabela 17 – Estimativa de parâmetros do traçador EY em baixa vazão.	146
Tabela 18 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em baixa vazão.	149
Tabela 19 – Estimativa de parâmetros do traçador AB em baixa vazão.	154

Tabela 20 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.	157
Tabela 21 – Estimativa de parâmetros do traçador VB em baixa vazão.	162
Tabela 22 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.	165
Tabela 23 - Resultado do IACT.	166
Tabela 24 – Resumo das análises do coeficiente de sensibilidade reduzido após a estimativa de parâmetros.	181
Tabela 25 – Avaliação do tempo de residência.	182
Tabela 26 - Avaliação do σ^2 e s^3	182
Tabela 27 - Caracterização do comportamento hidrodinâmico e hidráulico.	183

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A = Subconjunto;

AB = Azul de bromofenol;

A_r = Área do reator;

b = Contador das amostras de aquecimento;

$^{\circ}\text{C}$ = Grau Celsius;

C_d = Concentração da fase dinâmica adimensional;

C_D = Concentração do traçador na fase dinâmica, mol/L ;

C_i = Concentração do traçador i , mol/L ;

C_o = Concentração do traçador antes da perturbação, mol/L ;

C_{st} = Concentração da fase estagnada adimensional;

C_{ST} = Concentração do traçador na fase estagnada, mol/L ;

CC = Condição de contorno;

CI = Condição inicial;

CV_j = Covariância;

D_d = Coeficiente de dispersão axial na fase dinâmica, m^2s^{-1} ;

D_i = Coeficiente de dispersão axial do traçador i , m^2s^{-1} ;

D_m = Difusividade molecular;

DTR = Distribuição do Tempo de Residência;

$E(t)$ = Função de Distribuição do Tempo de Residência;

$E(\theta)$ = Função de Distribuição do Tempo de Residência adimensional;

E_{θ}^{Exata} = Medida de $E(\theta)$ do problema direto;

E_{θ}^{Sim} = Medida de $E(\theta)$ obtida com medidas simuladas;

EDP = Equações Diferenciais Parciais;

EY = Eosina Y;

g = Grama;

h_t = Retenção total líquido ($h_t = h_d + h_s$);

h_s = Retenção da fase estagnada;

h_d = Retenção da fase dinâmica;

i = Posição do vetor;

J_{ij} = Coeficiente de sensibilidade;

JR_j = Coeficiente de sensibilidade reduzido;

k = Coeficiente de transferência de massa entre a fase estagnada e a fase dinâmica, s^{-1} .

k^* = Coeficiente de transferência de massa entre a fase estagnada e dinâmica, adimensional;

L = Comprimento do reator, m ;

l = Litro;

M = Quantidade de pontos de coleta do reator;

mm = Milímetros;

min = Minutos;

mL = Mililitros;

nm = Nanômetro;

N = Parâmetro para o cálculo da eficiência hidráulica;

N_D = Número de medidas transientes;

NE = Número de Estados de Markov;

N_{block} = Quantidade de blocos;

P_{Ci} = Ponto de Coleta i ;

\mathbf{P} = Vetor de Parâmetro;

\bar{P} = Média dos Parâmetros;

p = Probabilidade de transição;

PD = Modelo de Dispersão;

PDE = Modelo de Pistão, Dispersão e Transferência de Massa;

PE = Modelo de troca;

Pe = Número de Peclet;

r = Coordenada radial, m ;

$RALF$ = Reator anaeróbio de Leito Fixo;

R_i = Reação química do traçador i ;

s^3 = Assimetria;

t = Tempo, min ;

t_m = Tempo médio de residência, min ;

$t_{m_{exp}}$ = Tempo médio de residência experimental, min ;

t_{m_t} = Tempo médio de residência teórico, *min*;
 t_k = Tempo em que ocorre o pico de $E(t)$, *min*;
 tt = Contador de partículas;
 $\mathbf{T}(\mathbf{P})$ = Solução do problema direto;
 u_z = Perfil de velocidade axial, *m/s*;
 U = Número randômico com distribuição uniforme;
 V_t = Volume total do reator, *L*;
 V_a = Volume ativo do reator, *L*;
 V_d = Volume morto do reator, *L*.
 v_L = Velocidade líquida superficial, *m.s⁻¹*;
 w = Passo de procura;
 \mathbf{W} = Matriz de covariância;
 s = Número de amostras usadas para inferência;
 S_{eff} = Tamanho efetivo da cadeia de Markov;
 Q = Vazão, *L/min*;
 X = Comprimento do reator;
 x = Coordenada axial adimensional;
 \mathbf{Y} = Vetor de medidas de $E(t)$;
 $(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$ = Função de verossimilhança;
 Z = Coordenada axial, *m*;

LETRAS GREGAS

α = Fração de líquido retido na fase estagnada;
 α_1 = Razão de Metropolis-Hastings;
 β = Relação entre tempo de residência médio teórico e experimental;
 $\delta(t)$ = Delta de Dirac;
 ϵ = Variável aleatória com distribuição normal;
 θ = Tempo adimensional;

λ_H = Eficiência hidráulica;

$\pi(\mathbf{Y})$ = Densidade marginal de \mathbf{Y} ;

$\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$ = Função de densidade *a posteriori*;

$\pi(\mathbf{P})$ = Função de distribuição de probabilidade;

$\pi_{posteriori}(\mathbf{P})$ = Densidade de probabilidade *a posteriori*;

ρ = Viscosidade dinâmica;

σ^2 = Variância;

σ_{med} = Desvio-padrão das medidas;

τ_j = Cálculo do tempo de autocorrelação integrada;

ψ = Variável aleatória com média zero, distribuição normal e desvio padrão unitário;

ψ_{CC} = Curtos-circuitos;

Ψ = Vetor de parâmetros;

ω_j = Função de autocovariância normalizada;

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1– MOTIVAÇÃO

O Pará é o segundo maior estado do Brasil com 1.245.870,704 km² (BRASIL ESCOLA, 2024) e devido, principalmente, à sua extensão territorial, potencial hidráulico e elétrico, clima, solo fértil e políticas públicas flexíveis, vem recebendo investidores de todas as partes do mundo, com planos de negócio que envolvem principalmente a agricultura, a pecuária e a implementação de indústrias (CODEC, 2024). Embora seja inquestionável que todas essas atividades econômicas sejam benéficas para a população, por conta da geração de emprego e renda, não se pode negligenciar a quantidade de resíduos que está sendo gerada e não tratada.

Diante disto, foi preciso discutir e propor alternativas tecnológicas viáveis para solucionar os problemas sanitários devido à falta de estações de tratamento de água, esgotos e resíduos industriais que estão provocando alterações na qualidade do solo, do ar e da água do estado do Pará.

Ademais, as discussões sobre tratamento de efluentes foram incluídas na pauta da Organização das Nações Unidas (ONU) para a agenda de 2030, onde estabeleceram-se 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que abordaram os principais desafios de desenvolvimento enfrentados por pessoas no Brasil e no mundo (UNITED NATIONS, 2025). No contexto deste trabalho, destacou-se o ODS 6, que trata sobre água potável e saneamento.

Dentre as metas estabelecidas pela ODS da água potável e saneamento, tem-se a 6.a que discutiu o desenvolvimento de atividades e programas relacionados à água e saneamento, incluindo a coleta de água, tratamento de efluentes, reciclagem, bem como as tecnologias de reuso, e a meta 6.3, que discutiu sobre o despejo e a minimização de liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura (UNITED NATIONS, 2025). Portanto, observa-se que a proposta deste trabalho está dentro dos ODS da ONU.

Dentre as opções de tratamento de efluentes que visam a remoção de matéria orgânica, os processos biológicos anaeróbios vêm ganhando espaço devido ao seu baixo custo de implantação, operação e manutenção, baixo consumo de energia, baixa demanda de área e aplicabilidade em pequenas e grandes escalas (ADEKUNLE e OKOLIE, 2015; PEREIRA e HOFFMAN, 2024). Por apresentar resultados tão promissores, diversas configurações de reatores que podem ser utilizadas nesses processos anaeróbios passaram a ser analisadas para apontar as melhores condições de projeto e de operação (ALVES *et al.*, 2023; FRONER-LACERDA *et al.*, 2024; HELLAL *et al.*, 2024; PEREIRA *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2020). Além do mais, os reatores anaeróbios de leito fixo mostraram-se como uma excelente opção, pois eles reduziram a perda da biomassa ao imobilizá-la em um material suporte (GODOI, 2018; JEDDI *et al.*, 2020; PURNOMO *et al.*, 2021; WARDANI e KOESTOER, 2023; YOUSEFZADEH *et al.*, 2017).

Em face do exposto, o estudo da caracterização hidrodinâmica de reatores é importante, pois ele possibilita o diagnóstico dos desvios de idealidade, o apontamento das melhores condições operacionais, a quantificação da eficiência hidráulica do reator e outras informações que podem ser valiosas para o projeto e operação de equipamentos mais eficientes (FERREIRA *et al.*, 2023a; MULLAI *et al.*, 2024; KAMBUYI *et al.*, 2023).

A caracterização hidrodinâmica pode ser realizada pela técnica de Distribuição dos Tempos de Residência (DTR), em que uma quantidade conhecida de traçador é injetada na entrada do reator e a sua concentração é coletada na saída do reator em diversos intervalos de tempo (BÉRARD *et al.*, 2020; FOGLER, 1996; LEVENSPIEL, 1999). Com as curvas experimentais de DTR e a utilização de modelos hidrodinâmicos, é possível fazer a avaliação da influência dos fenômenos difusivo, convectivo e de transferência de massa e avaliar o surgimento de anomalias presentes no escoamento, como volume morto e curto-circuito (ESCOTET-ESPINOZA *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2023a; GUNER *et al.*, 2023; SHADPOOR *et al.*, 2021). Essas informações são inferidas dos parâmetros presentes nos modelos hidrodinâmicos, que na maioria das vezes, não podem ser obtidos experimentalmente e são obtidos por correlações empíricas (DANTAS *et al.*, 2014; KHALED *et al.*, 2017; MOCCIARO *et al.*, 2011). Diante disso, a aplicação de técnicas bayesianas para a solução de um Problema Inverso pode ser uma ferramenta bastante útil na estimativa desses parâmetros, e conseqüentemente, na caracterização hidrodinâmica do reator anaeróbio de leito fixo (FERREIRA *et al.*, 2023a).

Além disso, nos modelos hidrodinâmicos avaliados na literatura, considerou-se a hipótese de que os parâmetros assumiam valores constantes ao longo do comprimento do reator (FERREIRA *et al*, 2023a; HOPLEY *et al.*, 2019). Embora matematicamente isso tenha sido uma boa alternativa, já que simplificou o modelo matemático e possibilitou, inclusive, a obtenção de soluções analíticas, do ponto de vista físico não foi tão atrativo assim, pois esta hipótese não refletiu a variação dos fenômenos que ocorreram ao longo do comprimento do reator.

Nesse contexto, este trabalho propôs a caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio de leito fixo considerando-se a variação espacial das propriedades físicas a partir da metodologia de Problemas Inversos.

1.2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a caracterização hidrodinâmica do Reator Anaeróbio de Leito Fixo (RALF) através da metodologia de Problemas Inversos. Para alcançá-lo, foram delimitados alguns objetivos específicos, os quais serão citados a seguir.

O modelo hidrodinâmico utilizado foi o Pistão, Dispersão e Transferência de massa (PDE) proposto por VILLERMAUX e SWAIJ (1969). Nele, a variação espacial das propriedades físicas do RALF foi incorporada com a imposição de funções matemáticas, as quais assumiram que os parâmetros tinham diferentes valores ao longo do comprimento do reator. O sistema de equações diferenciais gerado foi resolvido pelo Método das Linhas.

O RALF foi confeccionado em escala de bancada e experimentos de DTR com os traçadores eosina y, azul de bromofenol e verde de bromocresol foram realizados em baixa e em alta vazão.

O Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) foi aplicado via algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos para estimar os parâmetros do Modelo PDE. Primeiramente, realizou-se a verificação do algoritmo com a utilização de medidas simuladas e posteriormente, realizou-se a validação com medidas experimentais para, por fim, realizar a caracterização hidrodinâmica e hidráulica do RALF.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DA TESE

No presente capítulo, capítulo 1, apresentou-se a motivação, os objetivos e a organização da tese.

No capítulo 2, apresentou-se uma revisão bibliográfica focada principalmente nos seguintes temas: Modelagem hidrodinâmica, Aplicações de Problemas inversos em transferência de massa e Aplicações de Problemas inversos via algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos.

No capítulo 3, apresentou-se o problema direto, com o modelo hidrodinâmico PDE e as funções matemáticas que descreveram a variação espacial das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator.

No capítulo 4, apresentaram-se os fundamentos necessários para o entendimento e aplicação da técnica de Distribuição do Tempo de Residência (DTR) e a síntese do aparato experimental para a montagem do reator anaeróbio de leito fixo (RALF).

No capítulo 5, apresentou-se o Problema Inverso, que englobou a teoria necessária para o entendimento de Problema Inverso via inferência bayesiana, a descrição do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, o algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos e os dois métodos utilizados para análise de convergência das cadeias de Markov: o Cálculo do Tempo de Autocorrelação Integrada (IACT) e teste de Geweke. Por fim, apresentou-se a descrição da análise do coeficiente de sensibilidade reduzido.

No capítulo 6, apresentaram-se os dados experimentais, a simulação numérica, a geração de medidas simuladas, a estimativa de parâmetros e a caracterização hidrodinâmica e hidráulica do RALF.

No capítulo 7, apresentaram-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica das pesquisas que direcionaram o presente trabalho, a citar: Modelagem hidrodinâmica, aplicações de Problemas Inversos em transferência de massa e aplicações de Problemas Inversos via algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos.

2.1 – MODELAGEM HIDRODINÂMICA

Neste tópico, serão citadas as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento da modelagem hidrodinâmica que apresentaram contribuição relevantes para este trabalho.

A ideia de usar a distribuição de tempos de residência na análise do desempenho de reatores químicos foi introduzida por MACMULLIN e WEBER (1935). Entretanto, foi DANCKWERTS (1953) que apresentou as funções de Distribuição do Tempo de Residência (DTR) relacionadas a sistemas alimentados com vazão constante e descreveu o impacto da mistura não ideal em reatores químicos, ao examinar pulsos de injeção de traçador do tipo contínuo, degrau, senoidal e instantâneo.

De acordo com DANCKWERTS (1953), geralmente adota-se a hipótese de que reatores que escoam à vazão constante possuem fluxo do tipo empistonado ou mistura perfeita. Entretanto, na prática, estas hipóteses geram resultados imprecisos, pois desconsideram fenômenos que afetam a idealidade do escoamento, como, por exemplo, a mistura longitudinal. Para contornar este problema da mistura longitudinal em fluxos empistonados, este autor propôs a utilização do modelo matemático de dispersão axial (PD), que tem como parâmetro característico o coeficiente de dispersão axial, o qual depende principalmente da viscosidade, da densidade, da velocidade do líquido e do tamanho e forma do reator.

LEVENSPIEL e SMITH (1957) continuaram os estudos de DANCKWERTS (1953) e apresentaram soluções analíticas para o Modelo PD a partir de condições de contorno do tipo aberto-aberto, as quais consideram que há atuação significativa da dispersão em qualquer ponto do reator, inclusive na entrada e na saída.

HOOGENDOORN e LIPS (1965) avaliaram a dispersão axial em reatores de leito fixo com escoamento gás-líquido. A partir da avaliação das curvas de DTR, os autores perceberam a formação do fenômeno de cauda (lento decaimento da concentração do traçador ao longo do tempo) e o atribuíram a uma parcela do traçador que ficou retido em uma região estagnada. Com isso, os autores propuseram um modelo matemático chamado de Modelo de troca (PE), que considerou que o fluido se dividiu ao longo do escoamento em duas regiões: uma que representou a região de estagnação e a que representou o escoamento sendo do tipo empistonado. Desse modo, houveram dois parâmetros a serem determinados: o coeficiente de transferência de massa e a fração de líquido estagnado. Este modelo matemático apresentou ajustes razoáveis aos dados experimentais e a estimativa de parâmetros apontou que o valor do coeficiente de transferência de massa diminuiu com o aumento do reator, enquanto que a fração de líquido estagnado aumentou com o aumento do reator.

THACKSTON *et al.* (1967) buscaram estimar o coeficiente de dispersão axial do Modelo PD a partir de três metodologias apresentadas na literatura: Método dos mínimos quadrados, Método desenvolvido por LEVENSPIEL e SMITH (1957) e Método desenvolvido por HARRIS (1963). Para isso, os pesquisadores desenvolveram experimentos de DTR com a injeção do tipo pulso. THACKSTON *et al.* (1967) constataram que as três metodologias se mostraram como eficientes para alcançar o objetivo da pesquisa, entretanto, destacaram que é necessário ter cuidado na escolha dos métodos de estimativa de parâmetros para não ser conduzido a resultados incertos.

VILLERMAUX e SWAAIJ (1969) apresentaram um modelo hidrodinâmico para representar o escoamento empistonado de um reator com dispersão axial e com zonas estagnadas: o Modelo Pistão, Dispersão e Transferência de massa (PDE). O Modelo PDE possuía três parâmetros: (i) o número de Peclet, (ii) o coeficiente global de transferência de massa entre a região dinâmica e estagnada e (iii) a fração de fluido retido na zona estagnada. Os autores verificaram que dois casos particulares do Modelo PDE corresponderiam a dois modelos hidrodinâmicos já existentes na literatura: o escoamento com ausência de zonas estagnadas, que recairia no Modelo PD e o escoamento com ausência de dispersão axial, que recairia no Modelo PE. A validação do Modelo PDE foi feita com dados experimentais coletados em um reator de gotejamento que possuía em seu recheio anéis de rasching. Os resultados mostraram que o Modelo PDE ajustou-se bem aos dados experimentais e que os parâmetros avaliados variavam conforme o tamanho do reator.

SICARDI *et al.* (1979) utilizaram os modelos hidrodinâmicos PD e PDE para avaliar o escoamento de um reator trifásico e aplicaram diferentes técnicas para a estimativa de parâmetros. Os autores realizaram experimentos de DTR com dois traçadores. Os resultados experimentais apontaram que o Modelo PDE apresentou melhor ajuste aos dados experimentais e que a diferença de difusividade dos traçadores não foi influente na estimativa dos parâmetros, entretanto, a técnica de estimativa de parâmetros empregada foi bastante influente. Portanto, é necessária ter cautela na escolha da técnica a ser empregada, pois houveram estimativas paramétricas que variaram em até 500% por conta dos problemas de baixa sensibilidade e de dependência linear.

YANG *et al.* (1990) realizaram a caracterização hidrodinâmica de um reator de leito fixo com partículas porosas. Para isto, os autores utilizaram o Modelo PDE, que foi resolvido analiticamente através da transformada de Laplace e aplicando-se o Método dos mínimos quadrados para realizar a estimativa de parâmetros. O Modelo PDE representou muito bem as curvas de DTR, entretanto, os autores disseram que a técnica de estimativa de parâmetros não foi tão confiável, e conseqüentemente, as estimativas de parâmetros também, já que a análise da matriz de sensibilidade apontou que dois dos quatro parâmetros estimados – número de Peclet e coeficiente de transferência global – apresentaram baixa magnitude.

ILIUTA *et al.* (1996) estudaram a DRT de reatores de leito fixo com a utilização de partículas porosas e não porosas e com sistemas newtonianos e não-newtonianos. Os autores utilizaram o Modelo PDE para ajustar os dados experimentais e realizaram a análise de sensibilidade de parâmetros, que assim como em YANG *et al.* (1990), apresentou problemas de baixa magnitude para Peclet e para o coeficiente de transferência global. Dessa forma, ILIUTA *et al.* (1996) explicaram que não há confiabilidade na estimativa de parâmetros proveniente do Método dos mínimos quadrados e que somente após uma análise estatística adequada é que estes parâmetros poderão ser obtidos dentro de uma faixa confiável.

LIMA (2006) utilizou o Modelo PDE para avaliar a dispersão axial e a retenção líquida em uma coluna de lixiviação. Os resultados simulados apresentaram excelentes ajustes aos dados experimentais e com isto, os autores fizeram várias inferências sobre o efeito da variação da vazão na dispersão axial e na saturação do leito. Entretanto, não foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica como fizeram SICARDI *et al.* (1979), YANG *et al.* (1990) e ILIUTA *et al.* (1999).

RIVERA *et al.* (2010) investigaram a Distribuição do Tempo de Residência em um reator de placas paralelas utilizando o Modelo PDE com condições de contorno do tipo fechado-fechado. Os resultados mostraram que em baixa vazão, as curvas de DTR distanciaram-se consideravelmente do Modelo PDE e atribuíram esse distanciamento aos fenômenos de canalização, zonas estagnadas e zonas mortas. Nestes casos, RIVERA *et al.* (2010) citaram a necessidade de utilizar um modelo matemático mais abrangente e concluíram que o Modelo PDE se mostrou bastante apropriado em alguns casos, mas que em outros, a condição de contorno adotada não foi a correta.

CRUZ-DÍAZ *et al.* (2014) utilizaram os Modelos PD e PDE para auxiliar no desenvolvimento de um reator em configuração de placas paralelas a partir de simulação numérica e validação experimental. Os autores obtiveram a caracterização hidrodinâmica a partir de curvas de DTR obtidas sob várias vazões. Nas vazões mais baixas, CRUZ-DÍAZ *et al.* (2014) utilizaram o Modelo PDE devido à presença de zonas estagnadas, caudas longas e fenômenos de dispersão. Por outro lado, nas vazões mais elevadas, os autores utilizaram o Modelo PD, já que a dispersão axial é o fenômeno mais influente.

APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020) avaliaram o comportamento hidrodinâmico e o transporte de massa dentro de uma Bateria de Fluxo Redox Comercial (CRFB). Para isso, realizaram a estimativa do coeficiente de dispersão axial através dos Modelos PD e PDE e posteriormente, as simulações de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) para prever o comportamento das curvas de DTR. Os modelos matemáticos adimensionais foram resolvidos numericamente pelo Método da colocação ortogonal, utilizando-se 20 pontos de colocação interna em coordenadas axiais e polinômios de Legendre. O conjunto reduzido de equações diferenciais ordinárias foi resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg e a estimativa dos coeficientes foi realizada pelo método de Levenberg-Marquardt. Os resultados apontaram que o Modelo PD desviou-se consideravelmente dos dados experimentais obtidos em baixa vazão, condições sob as quais a CRFB apresentou efeitos de canalização, zonas estagnadas e zonas mortas. O Modelo PDE foi capaz de descrever o desvio do comportamento de fluxo ideal causado por canalização, reciclagem e zonas estagnadas. Entretanto, nenhuma discussão foi feita sobre a sensibilidade paramétrica do Modelo PDE.

MALAYARIA *et al.* (2020) realizaram a modelagem hidrodinâmica de um reator de oxidação fotocatalítica heterogênea através de CFD e do Modelo PD. A utilização do Modelo PD apresentou-se como uma metodologia simples e direta para a avaliação das curvas de DTR. Os resultados mostraram que a lâmpada UV utilizada durante os

experimentos teve um grande impacto nas curvas de DTR, que o coeficiente de dispersão axial aumentou com o aumento da velocidade superficial e que o escoamento do reator não pode ser considerado como empistonado.

BÉRARD *et al.* (2021) avaliaram a Distribuição do Tempo de Residência em reatores fluidizados a partir da utilização de 7 traçadores, buscando-se identificar os fenômenos de canalização, dispersão, volume morto e retromistura. Os autores utilizaram o Modelo hidrodinâmico PD e comentaram que ele é incapaz de explicar alguns fenômenos observados nas curvas de DTR, como o de cauda longa e o de adsorção. Além disso, os autores concluíram que a difusividade do traçador e a porosidade do leito são fatores bastante influentes nas curvas de DTR e elucidaram a importância da escolha do traçador ser com base nos coeficientes de difusividade e na reatividade com o meio.

TIAN *et al.* (2022) estudaram sobre a propagação da incerteza dos dados de DTR, utilizando-se dados fornecidos pela indústria farmacêutica. Segundo os autores, a incerteza associada aos dados de DTR pode impactar na produção de medicamentos em conformidade com o regulamento, resultando em medicamentos fora da faixa de especificação ou em perdas para a indústria farmacêutica. Neste trabalho, duas abordagens foram desenvolvidas: (i) abordagem baseada em modelo, que caracteriza a incerteza de DTR por meio da estimativa dos parâmetros do Modelo PD, associado ao uso do Método de Monte Carlo e (ii) abordagem baseada em dados, que caracteriza a incerteza de DTR usando os dados experimentais brutos e utiliza a aritmética para propagação da incerteza. Os resultados foram apresentados em intervalos de incerteza com probabilidade de previsão, o que segundo TIAN *et al.* (2022), facilita bastante a tomada de decisão para a garantia da qualidade dos fármacos.

ZIER *et al.* (2022) realizaram a modelagem hidrodinâmica de uma célula eletroquímica utilizada para o tratamento de efluente de uma refinaria. Os pesquisadores aplicaram o Modelo PD, que descreveu corretamente as curvas de DTR nos experimentos em alta vazão ($Re > 972$), mostrando que o escoamento possuía a tendência de ser do tipo empistonado. Entretanto, nos experimentos em baixa vazão ($Re < 972$), o Modelo PD não foi suficiente e as curvas apresentaram indício da presença de zonas estagnadas. Com isso, ZIER *et al.* (2022) concluíram que a aplicação do Modelo PDE para esta pesquisa seria o mais apropriado, pois ele iria descrever o fenômeno de transferência de massa de espécies entre a fase estagnada e dinâmica.

KAMBUYI *et al.* (2023) realizaram a modelagem hidrodinâmica de um reator de fluxo contínuo utilizado na remoção da turbidez de água de rio pelo processo de

eletrocoagulação (uma técnica que combina os princípios da eletroquímica e da coagulação para purificar a água de forma eficiente e sustentável). Os pesquisadores utilizaram a técnica de estímulo-resposta e obtiveram dados experimentais em três vazões de entrada. O Modelo PD foi aplicado para ajustar estes dados experimentais, verificar a homogeneidade dos padrões de escoamento e identificar os possíveis desvios de fluxo. Os resultados mostraram que na vazão mais alta, o Modelo PD apresentou concordância satisfatória, apontando assim, que o comportamento hidrodinâmico estava tendendo a ser do tipo empistonado, com $Pe > 100$. Entretanto, nas demais vazões, as curvas de DTR desviaram-se do Modelo PD e apresentaram indícios de zonas mortas.

FERREIRA *et al.* (2023a) realizaram a caracterização hidrodinâmica de um reator aeróbio de leito fixo a partir da estimativa de parâmetro via Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Os autores avaliaram o desempenho de quatro modelos matemáticos clássicos da literatura - grande dispersão, pequena dispersão, N-CSTR em série e PDE- e propuseram o quinto modelo hidrodinâmico, o chamado modelo N-CSTR em paralelo, que possuía como parâmetro característico a anomalia de curto-circuito. Além disso, os autores avaliaram a aplicação de três traçadores têxteis: eosina Y, azul de bromofenol e verde de bromocresol. Os resultados mostraram que o verde de bromocresol foi o traçador com melhor desempenho, que o reator é influenciado fortemente pela anomalia de curto-circuito e que o modelo proposto, o N-CSTR em paralelo, foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais.

FERREIRA *et al.* (2023b) realizaram a caracterização hidrodinâmica de um reator CSTR através da Computação Bayesiana Aproximada (ABC) para estimar parâmetros e selecionar modelos. Os modelos matemáticos concorrentes englobavam os fenômenos de volume morto, desvio de fluxo e retromistura de forma isolada e combinada. O método ABC foi aplicado com dados de DTR obtidos no reator a partir de diferentes condições experimentais: vazão volumétrica posição de saída do efluente e posição do agitador. Os resultados apontaram que o escoamento era fortemente influenciado por a anomalia de volume morto e que a metodologia ABC foi uma alternativa inovadora e atrativa para a seleção de modelos e estimativa de parâmetros desta natureza.

BHALODE *et al.* (2024) pesquisaram acerca da importância do tratamento estatístico dos dados utilizados para a avaliação dos tempos de residência em produtos farmacêuticos. Os autores afirmaram que não basta apenas selecionar adequadamente os traçadores, mas que é preciso também ter cautela na aquisição de dados e no desenvolvimento de modelos matemáticos utilizados para a obtenção das curvas de DTR,

pois elas podem conter ruídos de diferentes naturezas que podem levar a interpretações errôneas sobre a caracterização hidrodinâmica do sistema. Além disso, os autores afirmaram que a literatura não apresenta muitas estratégias sobre o tratamento de ruído ou o tratamento estatístico dos dados de DTR. BHALODE *et al.* (2024) utilizaram vários métodos de redução de ruído e concluíram que a técnica de filtragem de Savitsky Golay foi a que melhor avaliou as curvas de DTR com diferentes graus de ruído.

ZHANG *et al.* (2024) estabeleceram critérios de seleção de modelo de Distribuição de Tempos de Residência com base nas características das curvas de DTR. Segundo estes autores, a literatura ainda não esclarece como escolher um modelo hidrodinâmico para analisar dados de traçadores provenientes de experimentos em DTR. O critério de seleção proposto é baseado na área do gráfico, no grau do pico inicial e no grau de cauda longa. Para tanto, os modelos matemáticos participantes da seleção foram: N-CSTR em série, N-CSTR em série com atraso, N-CSTR em série com troca e N-CSTR em série com troca e atraso. Os resultados mostraram que o modelo N-CSTR em série é insatisfatório para a maioria dos casos experimentais enquanto que o modelo N-CSTR em série com troca e atraso é bom para ajustar todas as curvas de DTR, exceto aquelas que contém múltiplos picos. Com isso, os autores concluíram que quanto mais informação hidrodinâmica tiver o modelo matemático, maior a probabilidade de ele ajustar satisfatoriamente os dados de traçadores.

Considerando-se todas as informações acima, a principal contribuição deste trabalho para a área da caracterização hidrodinâmica de reatores será a apresentação de uma abordagem que considere a variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do RALF, a partir da metodologia de Problemas Inversos com o uso da inferência bayesiana, a qual apresenta a vantagem de utilizar o máximo de informação disponível sobre o problema físico durante a prescrição de uma distribuição de probabilidade *a priori*. Para isso, o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) será aplicado através do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos, para contornar os problemas de dependência linear e baixa magnitude apresentados durante a análise de sensibilidade paramétrica do Modelo PDE.

2.2 – APLICAÇÕES DE PROBLEMAS INVERSOS EM TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Nesta seção, apresenta-se a literatura utilizada nos estudos de Problema inverso via inferência bayesiana com foco em transferência de massa, incluindo-se livros que descrevem a técnica e artigos científicos que apresentaram contribuições relevantes para construir o embasamento teórico necessário para a aplicação pretendida.

EHLERS (2003) apresentou um livro com conteúdo inteiramente voltado à inferência bayesiana, apresentando os conceitos básicos como o Teorema Bayes, o princípio da verossimilhança, conceitos de distribuição *a priori* e noções essenciais sobre o algoritmo de Metropolis-Hastings.

SAKER e ORLANDE (2003) utilizaram-se da técnica de Problema Inverso para realizar a estimativa simultânea do coeficiente de transferência de massa e calor durante o processo de secagem de corpos porosos. Para tanto, os autores utilizaram o Método do gradiente conjugado de estimativa de função com problema adjunto.

FOLLY *et al.* (2004) apresentaram uma análise da transferência de massa para a caracterização de colunas de adsorção via Problema inverso. O problema direto utilizou o modelo de Thomas e o Problema Inverso determinou os parâmetros da cinética de adsorção. Os autores concluíram que a utilização de Problema Inverso em problemas desta natureza não requer grandes esforços computacionais e que podem ser uma alternativa para reduzir as despesas com experimentos, especialmente quando os substratos a serem utilizados são de custo elevado.

SAKER *et al.* (2007) deram continuidade ao problema físico iniciado por SAKER e ORLANDE (2003). Entretanto, os autores consideraram que o coeficiente de transferência de massa e calor estava variando simultaneamente no espaço e no tempo. Os autores concluíram que a abordagem foi estratégica e satisfatória para a obtenção de resultados precisos quando se tem funções contendo descontinuidades, que são bem difíceis de serem recuperadas por análise inversa.

BROOKS *et al.* (2011) apresentaram um manual do Método de Monte Carlo via cadeia de Markov, em que em sua primeira parte, abordou os fundamentos, a metodologia e alguns algoritmos de MCMC, e posteriormente, apresentou uma variedade de aplicações práticas, que vão desde pesquisas educacionais até problemas de natureza astrofísica.

ORLANDE *et al.* (2011) apresentaram um livro que aborda problemas inversos em transferência de calor com aplicações que vão desde a estimativa de parâmetros constantes até a identificação de funções que variam espacialmente e ao longo do tempo. Além disso, estes autores apresentaram diversas formulações matemáticas aplicáveis aos

problemas que envolvem fluxo de calor, utilizando-se medidas de temperatura, fluxo de calor e intensidade de radiação.

KHUZHAYOROV *et al.* (2016) apresentaram a solução do Problema Inverso de transferência de massa em meio macroporoso e microporoso. O método da identificação foi utilizado para estimar o coeficiente de transferência de massa a partir de duas abordagens matemáticas: (i) modelo de transporte cinético de primeira ordem e (ii) modelo de difusão de Fick. Os resultados apresentados mostraram que as duas abordagens foram satisfatórias para prever processos de transporte de soluto em meios não homogêneos, incluindo zonas com propriedades de transporte bastante diferentes e que a técnica de Problema inverso escolhida também foi eficiente.

MOREIRA *et al.* (2016) utilizaram-se da técnica de Problema Inverso para estimar simultaneamente as propriedades hidráulicas e de transporte de solutos de uma coluna de solo insaturado. Para tanto, os autores utilizaram o método de MCMC através da implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings, que foi precedido das análises dos coeficientes de sensibilidade reduzido. A convergência das cadeias de Markov foi verificada pelo teste de Geweke. Os resultados apontaram a existência de parâmetros correlacionados e com baixa magnitude que refletiram diretamente na convergência das cadeias de Markov. Além disso, identificaram-se as posições onde seriam mais significantes realizar a coleta dos dados experimentais, demonstrando assim, a importância em realizar a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido.

RAHIDEH *et al.* (2017) discutiram que apesar dos algoritmos de Problemas Inversos terem sido empregados com sucesso em diversos problemas de transferência de calor e apresentarem relevância nas pesquisas de engenharia química, ainda há pouquíssimas aplicações em transferência de massa. Ademais, aplicaram o Problema Inverso para estimar os coeficientes globais de transferência de massa em uma coluna de adsorção de leito fixo.

BOMBA *et al.* (2018) utilizaram-se dos conhecimentos de Problema Inverso para estimar o coeficiente de transferência de massa de um modelo matemático utilizado na remoção de poluentes multicomponentes. Os autores concluíram que a resolução via Problema Inverso dá a oportunidade de fazer cálculos com resultados muito próximos dos experimentais e estimar com mais precisão alguns parâmetros importantes para estes modelos fenomenológicos.

NUNES *et al.* (2022) utilizaram a técnica bayesiana de Monte Carlo via cadeia de Markov para estimar parâmetros isotérmicos capazes de avaliar a remoção de cafeína de

uma solução aquosa através da adsorção de laponita. Os resultados apontaram que a adsorção é um método adequado para avaliar a remoção de poluentes emergentes como a cafeína e que o MCMC é uma técnica útil para viabilizar a estimativa de parâmetros de modelos isotérmicos, como o de Redlich-Peterson e Sips, que foram os que melhor ajustaram-se aos dados experimentais.

VIEGAS *et al.* (2022) apresentaram a modelagem matemática e estimativa de parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha através da técnica MCMC utilizando o algoritmo de Metropolis-Hastings. Os autores afirmaram que o modelo matemático proposto quando associado ao método de estimativa aplicado são capazes de otimizar o processo e estimar os parâmetros cinéticos de outros elementos químicos presentes na lama vermelha, sem a necessidade de realizar novos experimentos.

2.3 – APLICAÇÕES DE PROBLEMAS INVERSOS VIA ALGORITMO DE METROPOLIS-HASTINGS COM AMOSTRAGEM EM BLOCOS

Nesta seção, apresenta-se pesquisas, artigos e textos-técnicos que foram importantes para desenvolvimento, entendimento e disseminação do Método MCMC a partir da utilização do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos. Antecipa-se que este algoritmo ainda é pouco difundido, se comparado com ao algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em um único bloco.

O algoritmo de Metropolis-Hastings foi desenvolvido por METROPOLIS *et al.* (1953) e generalizado por HASTING (1970). Entretanto, até o início da década de 90, o algoritmo não tinha sido difundido entre os estatísticos, até que MULLER (1993) e TIERNEY (1994) apresentaram aplicação ao algoritmo e despertaram o interesse entre os estatísticos.

CHIB e GREENBERG (1995) apresentaram em seu artigo uma exposição detalhada do algoritmo de Metropolis-Hastings e os consideraram como um poderoso método para simular distribuições multivariadas. Os autores apresentam duas configurações do algoritmo: (i) implementado tipicamente em unibloco com a amostragem do tipo aceitação-rejeição e (ii) implementado através de vários blocos, conforme propõe teoricamente HASTING (1970).

CHIB e JELIAZKOV (2001) e CHIB e JELIAZKOV (2005) verificaram que as cadeias de Markov produzidas via algoritmo de Metropolis-Hastings com a construção de blocos é uma excelente alternativa para estimar a distribuição de probabilidade α

posteriori de formulações matemáticas com densidade condicional intratável. Os autores relataram que a abordagem apresentada foi bastante satisfatória quando aplicada em modelos de dados binários, modelos hierárquicos de efeitos aleatórios, modelos de regressão de Poisson e em modelos multivariados para dados correlacionados.

MARSHALL *et al.* (2004) realizaram um estudo comparativo entre quatro algoritmos utilizados na aplicação do método de MCMC (O esquema de Metropolis-Hastings apresentado por BATES e CAMPBELL (2001), o Metropolis-Hastings adaptativo, o Metropolis-Hastings com amostragem em blocos e o Metropolis-Hastings com amostragem em único bloco) para realizar a estimativa de parâmetros de um modelo hidrológico. Os autores justificaram o uso do Metropolis-Hastings com amostragem em blocos devido ao alto grau de correlação e interdependência presente entre os parâmetros. Esse algoritmo mostrou-se superior em relação ao tempo de computação e a facilidade de implementação, entretanto, não foi o mais eficiente.

CHIB e RAMAMURTHY (2010) desenvolveram o método de Metropolis-Hastings de blocos aleatórios personalizados. A ideia era realizar o agrupamento aleatório dos parâmetros a cada iteração. Os autores destacaram os problemas que podem ocorrer devido às discrepâncias de magnitude entre os parâmetros, pois a variação do passo de procura pode ser difícil de ser definido e o desempenho do amostrador ser severamente comprometido. Com uma variação muito pequena, o processo de busca pode ser extremamente lento, enquanto que com uma variação grande pode haver muitas rejeições. Os resultados apresentados mostraram que o esquema de MCMC foi bastante eficiente quando aplicado aos modelos dinâmicos gerais de equilíbrio (DSGE).

KOHN *et al.* (2016) propuseram a abordagem do algoritmo Metropolis-Hastings pseudo-marginal em blocos. Os resultados obtidos mostraram que a construção dos blocos ajuda a controlar a correlação entre os logaritmos das estimativas da verossimilhança e que quando comparado ao Metropolis-Hastings pseudo-marginal padrão, este algoritmo requer um número muito menor de amostras necessárias para a estimativa da distribuição de probabilidade *a posteriori*.

TUREK *et al.* (2017) relataram que embora o MCMC seja um importante e poderoso método para a análise de modelos matemáticos, os profissionais geralmente lidam com duas dificuldades na aplicação do método: (i) utilizar um algoritmo que esteja previamente programado em um software que gera um algoritmo de “tamanho-único” como uma “caixa-preta” ou (ii) implementar o algoritmo, o que é difícil e demorado. Segundo os autores, ambas as opções geram algoritmos com amostragens ineficientes

devido aos problemas de sensibilidade paramétrica e exigem um tempo de execução longo, principalmente quando se utilizam modelos matemáticos complexos. A solução proposta pelos autores para contornar estas dificuldades é um procedimento automatizado para determinar blocos de parâmetros que serão utilizados para amostragem do MCMC. Os resultados apontam que de fato, a solução proposta promove melhorias na eficiência do MCMC.

ORLANDE *et al.* (2019) utilizaram Problema Inverso para realizar a estimativa da taxa de geração de calor que resulta das atividades metabólicas no rim. Como o modelo matemático utilizado para predição dos dados experimentais apresentou problemas de dependência linear e baixa magnitude entre os parâmetros a serem estimados, os autores utilizaram o método de MCMC via aplicação do algoritmo de Metropolis-Hastings em blocos. Os resultados obtidos mostraram que o algoritmo possui baixa eficiência estatística, entretanto, foram positivos e importantes para agregar conhecimento sobre a contribuição dos rins para a termorregulação.

SILVA *et al.* (2022) utilizaram Problema Inverso para estimar o coeficiente de absorção dos nano fluidos de paládio aquecidos de forma não uniforme. Na prática, estas nanopartículas podem ser utilizadas em tratamentos oncológicos, podendo ser aplicadas em tratamento de câncer por hipertermia, como quimioterapia ou radioterapia, por terem a capacidade de servir como carreadoras de drogas que agem especificamente no tumor. Para realizar esta estimativa, os autores utilizaram o método de MCMC, que foi implementado pelo algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem por blocos.

Diante do apresentado sobre a utilização do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem por blocos, a contribuição deste trabalho na área de Problemas inversos está em sua aplicação para a caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio de leito fixo. A escolha da quantidade de blocos e a distribuição dos parâmetros neles será feita após a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido e considerando-se a magnitude dos parâmetros. Por fim, a eficiência estatística do algoritmo nesta aplicação será avaliada pelo teste de Geweke e IACT.

CAPÍTULO 3

PROBLEMA DIRETO

Neste capítulo, apresenta-se o problema direto. Para tanto, descreve-se o balanço de massa necessário para a obtenção do modelo hidrodinâmico PDE e as funções matemáticas que avaliam a variação espacial dos parâmetros.

3.1 – DESCRIÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Para o desenvolvimento do modelo matemático aplicável ao caso em estudo, foi necessário o domínio de conhecimentos de transferência de massa e foram consideradas as seguintes hipóteses:

- i) Reator de geometria cilíndrica, com suas dimensões regulares e simétricas;
- ii) Processo em regime transiente sob condições isotérmicas;
- iii) Fluidos do sistema com propriedades físicas constantes;
- iv) Corrente de alimentação contendo apenas água e uma quantidade conhecida de traçador (eosina Y, azul de bromofenol e verde de bromocresol), que são injetados separadamente;
- v) Corrente efluente sendo uma solução traçadora que contém os traçadores supracitados;
- vi) Não há reação entre os traçadores inseridos e a corrente de alimentação.

3.2.1- Balanço de massa

O modelo de dispersão axial pode ser explicado através do seguinte balanço de massa:

$$\left(\text{Acúmulo} \right)_{\text{temporal}} + \left(\text{Transporte} \right)_{\text{Convectivo}} = \left(\text{Dispersão} \right) \pm \left(\text{Taxa de} \right)_{\text{Reação}} \quad (1)$$

Considerando-se a aplicação das hipóteses supracitadas no balanço de massa, obtém-se a seguinte equação, Equação 2:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \nabla C_i = D_i \nabla^2 C_i \pm R_i \quad (2)$$

Sendo C_i a concentração do traçador i (mol/L), D_i o coeficiente de dispersão axial do traçador i (m^2/s), R_i a Reação química do traçador e u_z o Perfil de velocidade axial (m/s).

É importante ressaltar que o parâmetro D_i e o coeficiente de dispersão molecular que pode ser obtido pela lei de Fick, apesar de apresentarem a mesma unidade, não são o mesmo parâmetro. O D_i é característico do escoamento e não considera apenas a difusão molecular, ele engloba não idealidades associadas à mistura radial, à difusão molecular e aos desvios do perfil de velocidade (LEVENSPIEL e SMITH, 1957; NAKAMA, 2016; VIANNA JR, 2003).

Admitindo-se que o processo de transferência de massa ocorre em regime transiente e desprezando-se o termo que representa a taxa de reação química por considerar-se que o traçador é inerte e conservativo, resultando em taxas de produção e degradação iguais a zero, a Equação 2 torna-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \nabla C_i = D_i \nabla^2 C_i \quad (3)$$

Expandindo-se em coordenadas cilíndricas devido a geometria do reator, tem-se, Equação 4:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(rC_i)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = D_i \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right] \quad (4)$$

Admitindo-se que a dispersão e a convecção ocorrem apenas na direção axial, tem-se a Equação 5:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \left[\cancel{\frac{1}{r} \frac{\partial(rC_i)}{\partial r}} + \cancel{\frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta}} + \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = D_i \left[\cancel{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)} + \cancel{\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right] \quad (5)$$

Portanto, obtém-se a seguinte simplificação, Equação 6:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (6)$$

A Equação 6 representa o Modelo de dispersão axial (Modelo PD) (DANCKWERTS, 1953; LEVENSPIEL e SMITH, 1957) que vem sendo amplamente utilizado na literatura para a modelagem hidrodinâmica de diversos tipos de reatores: SICARDI *et al.* (1979) em reatores trifásicos, RIVERA *et al.* (2010) em reator de placas paralelas, BITTANTE *et al.* (2014) em reator de leito gotejante, CRUZ-DÍAZ *et al.* (2014) em reator em configuração de placas paralelas, HWEIJ e AZIZI (2015) em reatores tubulares equipados com misturadores estáticos, ABDULMOHSIN e AL-DAHHAN (2016) em reator nuclear, WANG *et al.* (2016) em reator do tipo *loop*, MALAYARIA *et al.* (2020) em reator fotocatalítico, SHADPOOR *et al.* (2021) em reator de transporte aéreo de circuito externo triangular, KAMBUYI *et al.* (2023) em reator anaeróbio de fluxo contínuo e FERREIRA *et al.* (2023a) em reator aeróbio de leito fixo.

Na modelagem hidrodinâmica, D_i é o parâmetro a ser estimado, pois ele é quem caracteriza o grau de mistura longitudinal. Apesar de D_i englobar diferentes fenômenos, o que se nota a partir dos resultados das pesquisas que utilizaram o Modelo PD é que dificilmente o ajuste aos dados experimentais é satisfatório, geralmente, as curvas de DTR apresentam uma cauda longa que sugere a presença de outros fenômenos, como as anomalia de retromistura e curto-circuito, que não podem ser fisicamente explicados pelo parâmetro D_i .

Um dos modelos matemáticos que busca a interpretação do fenômeno de cauda longa é o Modelo Pistão, Dispersão e Transferência de massa - (PDE - *Piston dispersion exchange model*) (VILLERMAUX e SWAAIJ, 1969), o qual é apresentado esquematicamente na Figura 1.

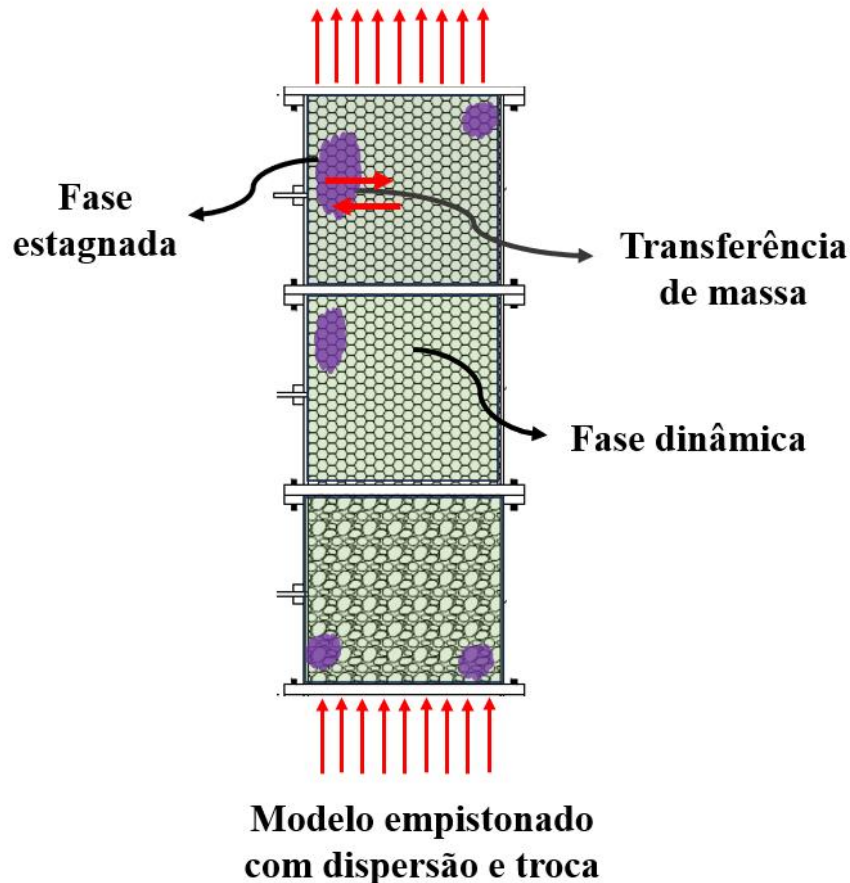


Figura 1 – Representação esquemática do Modelo PDE no RALF.

Conforme apresenta-se na Figura 1, o Modelo PDE assume que o escoamento do fluido é dividido em duas fases: (i) uma fase dinâmica, que assume que o fluido está escoando em fluxo empistonado com dispersão axial, a qual está sendo representada pela região preenchida de verde e (ii) uma fase estagnada, que representa as zonas estagnadas, perfeitamente misturadas e isoladas, preenchida pela cor roxa. Além disso, o Modelo PDE adota a hipótese de que ocorre transferência de massa entre as fases dinâmica e estagnada.

Dentre as hipóteses adotadas para a obtenção do Modelo de dispersão axial (PD), considerou-se que o fenômeno da dispersão era constante ao longo do comprimento do reator, portanto, o fenômeno dispersivo assumia a forma de derivada isotrópica $D_i \nabla^2 C_i$, conforme a Equação 2. Entretanto, como o presente trabalho pretende avaliar a variação dos parâmetros do Modelo PDE ao longo do comprimento do reator, esta derivada no Modelo PDE passará a ser anisotrópica. O balanço de massa para o sistema ilustrado na Figura 1 é representado pelo sistema de Equação 7:

$$h_d(z) \frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_d \frac{\partial C_D}{\partial z} \right) - v_L(z) \frac{\partial C_D}{\partial z} - k(z)(C_D - C_{ST}) \quad (7.a)$$

$$h_s(z) \frac{\partial C_{ST}}{\partial t} = k(z)(C_D - C_{ST}) \quad (7.b)$$

Para resolvê-lo, é preciso definir as condições inicial e de contorno para a injeção do traçador do tipo pulso:

$$t=0 \quad z > 0 \quad C_{ST}, C_D = 0 \quad (7.c)$$

$$t > 0 \quad z = 0 \quad \delta(t) = v_L(z)C_D(t,0) - D_d \left(\frac{\partial C_D}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} \quad (7.d)$$

$$t > 0 \quad z = L \quad \frac{\partial C_D}{\partial z} = \frac{\partial C_{ST}}{\partial z} = 0 \quad (7.e)$$

Em que C_D representa a concentração do traçador na fase dinâmica (mol/L), C_{ST} a concentração do traçador na fase estagnada (mol/L), t o tempo (min) e v_L a velocidade superficial do líquido ($m s^{-1}$).

O Modelo PDE possui quatro parâmetros: retenção de líquido contido na fase dinâmica, h_d ; retenção de líquido contido na fase estagnada, h_s ; coeficiente de dispersão axial na região dinâmica, D_d (m^2s^{-1}) e coeficiente de transferência de massa entre a fase dinâmica e a fase estagnada, k (s^{-1}).

A condição inicial apresentada na Equação (7.c) adota a hipótese de que no tempo inicial, isto é, antes da injeção do traçador, não há qualquer concentração de traçador tanto na fase dinâmica quanto na fase estagnada (DANCKWERTS, 1953; LEVENSPIEL, 1957; FOGLER, 2009).

A primeira condição de contorno apresentada na Equação (7.d) é do tipo fechada e supõe que não há qualquer dispersão antes da injeção do traçador. Quando se faz experimento com injeção de traçador do tipo pulso, espera-se que a DTR possua a forma de um pico de altura infinita com largura zero, pois todos os átomos do traçador entram e saem do reator exatamente no mesmo tempo (DANCKWERTS, 1953; FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1957). Segundo FOGLER (1999), matematicamente, este comportamento pode ser descrito pela função matemática de Dirac, $\delta(t)$, sendo este, portanto, o motivo de sua aplicação nesta condição de contorno.

A segunda condição de contorno apresentada na Equação (7.e) também é do tipo fechada, pois adotou-se a hipótese de que não há fluxo dispersivo na saída do reator. A Figura 2 apresenta um esquema ilustrativo das condições de contorno.

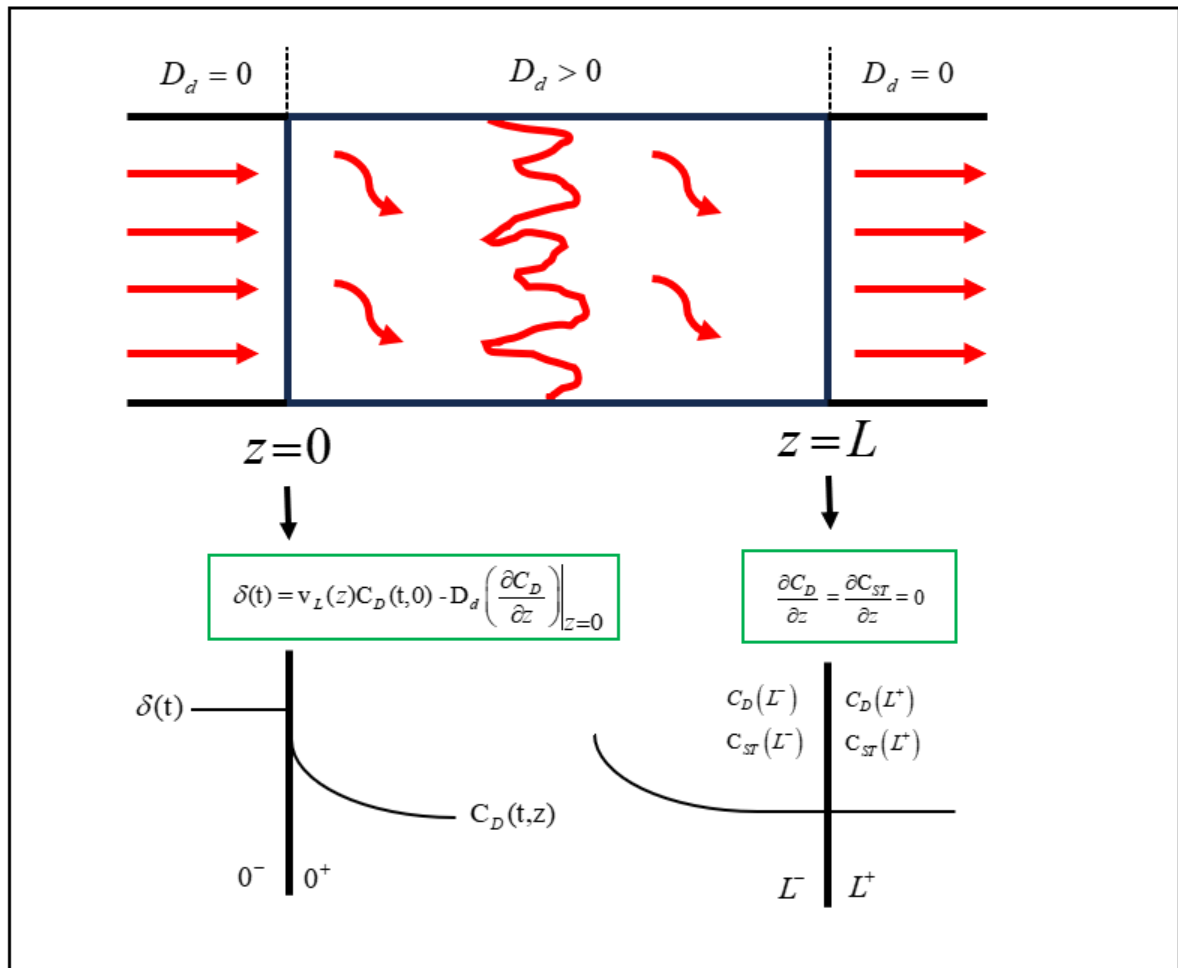


Figura 2 – Esquema das condições de contorno. Adaptado de FOGLER (2009).

Na Figura 2, observa-se que não há dispersão ou variação radial na concentração a montante (fechado) ou a jusante (fechado) da seção do reator, por isso, a condição é do tipo fechado-fechado.

Sabendo-se que a adimensionalização é uma técnica na resolução de equações diferenciais parciais que permite a simplificação das equações, pois reduz o número de parâmetros e facilita a extensão da resolução para diferentes geometrias, o próximo passo é adimensionalizar o Modelo PDE a partir da utilização dos seguintes grupos adimensionais:

$$\theta = \frac{v_L t}{h_t L} \quad \alpha = \frac{h_s}{h_d} \quad Pe = \frac{v_L L}{D_d} \quad k^* = \frac{k_s L}{v_L} \quad x = \frac{z}{L} \quad C_d = \frac{C_D}{C_0} \quad C_{st} = \frac{C_{ST}}{C_0} \quad (8)$$

Sendo L o comprimento do reator (m), θ o tempo adimensional, h_t a retenção total líquido ($h_t = h_d + h_s$), z a coordenada axial (m), C_0 a concentração do traçador antes da perturbação (mol/L), C_d a concentração do traçador na fase dinâmica adimensional, C_{ST} a concentração do traçador na fase estagnada adimensional, k^* o coeficiente de transferência de massa entre a fase estagnada e dinâmica adimensional, α a fração do líquido retido na fase estagnada e Pe o número de Peclet.

Com isso, tem-se o seguinte sistema de equações adimensionais:

$$\frac{1}{1+\alpha(x)} \frac{\partial C_d}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{Pe(x)} \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) - \frac{\partial C_d}{\partial x} - k^*(x)(C_d - C_{st}) \quad (9.a)$$

$$\frac{\partial C_{st}}{\partial \theta} = \frac{k^*(x)(1+\alpha(x))}{\alpha(x)} (C_d - C_{st}) \quad (9.b)$$

Sujeito às seguintes condições de contorno e inicial:

$$C_d = C_{st} = 0 \quad \text{em } t = 0 \quad (9.c)$$

$$\delta(\theta) = C_d - \frac{1}{Pe(x)} \frac{\partial C_d}{\partial x} \quad \text{em } x = 0 \quad (9.d)$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial x} = \frac{\partial C_{st}}{\partial x} = 0 \quad \text{em } x = 1 \quad (9.e)$$

O Modelo PDE na forma adimensional incorpora três parâmetros: o coeficiente de transferência de massa entre a fase estagnada e dinâmica (k^*), a fração do líquido retido na fase estagnada (α) e Pe , que representa a relação entre a taxa de transporte por convecção e taxa de transporte por dispersão axial. Com isto, é possível analisar alguns casos limites:

- Se $\alpha = 0$, não há fase estagnada;
- Se $k^* = 0$, não há transferência de massa entre as fases.

- Se $1/Pe = 0$, não há dispersão e o escoamento é empistonado;
- Se $1/Pe \rightarrow \infty$, grande dispersão e caracteriza um escoamento com mistura perfeita.

Diferentes métodos foram utilizados na literatura para solucionar o sistema de equações diferenciais apresentado, a citar: YANG *et al.* (1990) que resolveram via Transformada de Laplace, ILIUTA *et al.* (1996) que optaram pelo Método da Colocação Ortogonal, LIMA (2006) que solucionou pelo Método de Diferenças Finitas, APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020) que decidiram pelo Método da Colocação Ortogonal. Neste trabalho, será aplicado o Método das Linhas.

3.3 - DESCRIÇÃO DA FUNÇÃO MATEMÁTICA

Na perturbação em pulso, o traçador é injetado instantaneamente e produz uma curva de DTR que possui a forma de um pico de altura infinita com largura zero, esse pulso alarga-se à medida que ele se move ao longo do reator por conta de diversos fatores: perfil de velocidade, agitação turbulenta e difusão molecular, por exemplo (FOGLER, 2009). Juntos, estes fatores compõe o gradiente de difusão que está presente em ambos os lados, fazendo com que as moléculas se difundam para longe do pico de concentração do traçador (LEVENSPIEL, 2000).

A Figura 3 apresenta o espalhamento do pulso ao longo do comprimento do reator após a injeção do traçador.

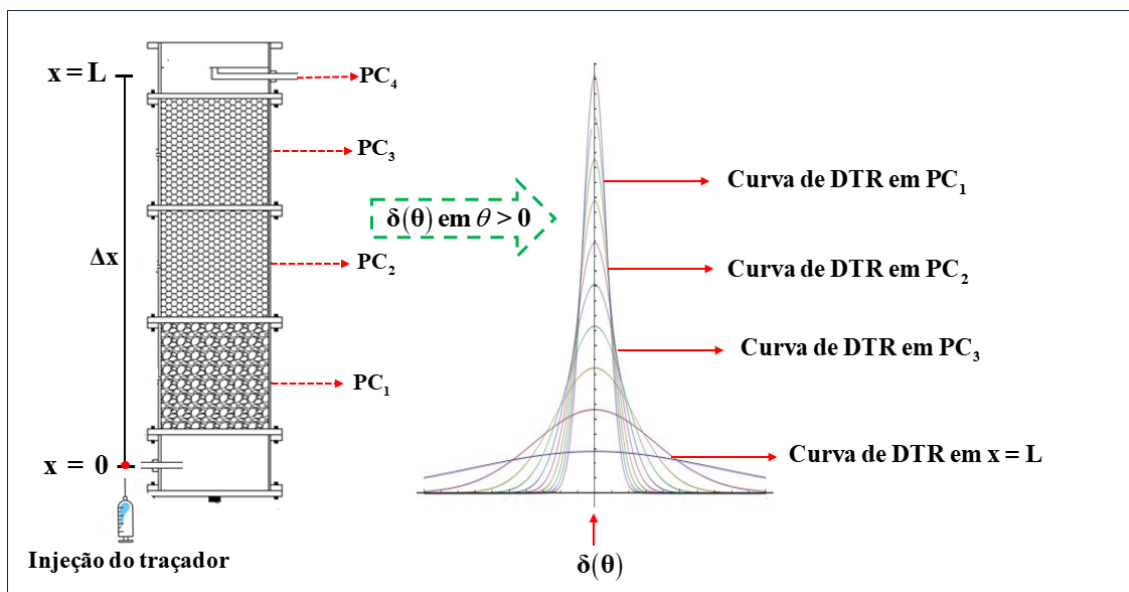


Figura 3 – Espalhamento do pulso ao longo do reator.

Verifica-se na Figura 3, que no ponto de injeção do traçador, isto é, em $x = 0$, a curva de DTR esperada possui largura zero, entretanto, nos pontos de medição PC₁, PC₂, PC₃ e PC₄ ocorre o alargamento das curvas de DTR como resultado do fenômeno de difusão mencionado por LEVENSPIEL (1999). Com isso, adota-se a hipótese de que o coeficiente de dispersão axial possui uma dependência funcional que matematicamente pode ser descrito como:

$$D_L = f(L, D_i, u_z, \rho, D_m) \quad (10)$$

Em que ρ é a viscosidade dinâmica, L é o comprimento do reator D_m é a difusividade molecular.

Sabendo-se disso e que o coeficiente de dispersão axial é uma das variáveis que compõem o grupo adimensional número de Peclet, infere-se que o valor de Pe sofrerá variações ao longo de L .

Como o modelo matemático PDE também considera que ocorre transferência de massa entre duas regiões, é interessante avaliar se o coeficiente de transferência de massa global varia em cada zona do reator. De acordo com FOGLER (2009), k^* depende das propriedades físicas do fluido como viscosidade, densidade, coeficiente de difusão e velocidade, etc. Portanto, também se infere que k^* sofrerá variações ao longo do comprimento do RALF.

O terceiro parâmetro a ser estimado representa a quantificação do líquido que está retido na zona estagnada. Este parâmetro não apresenta grande dependência nas propriedades físicas do fluido, entretanto, sua variação dá-se a partir das condições experimentais, como vazão, diâmetro, empacotamento do leito, pressão e porosidade. Como o reator será imobilizado por dois tipos de suportes diferentes (argila expandida e esponja de poliuretano), também é interessante verificar se há variação significativa ao longo do comprimento do reator. Além disso, uma pesquisa desenvolvida por VILLERMAUX e SWAAIJ (1969) apontou a variação deste parâmetro com o comprimento do reator.

Desta forma, considerando estes indícios da variação paramétrica ao longo do comprimento do reator, tratar os parâmetros como constante da mesma maneira que quase todos os trabalhos disponíveis na literatura tratam, não forneceria uma caracterização

hidrodinâmica tão realista. Por conta disso, utilizaram-se funções matemáticas capazes de representar as mudanças de valor de parâmetro ao longo do comprimento do reator. A Figura 4 apresenta a idealização destas funções.

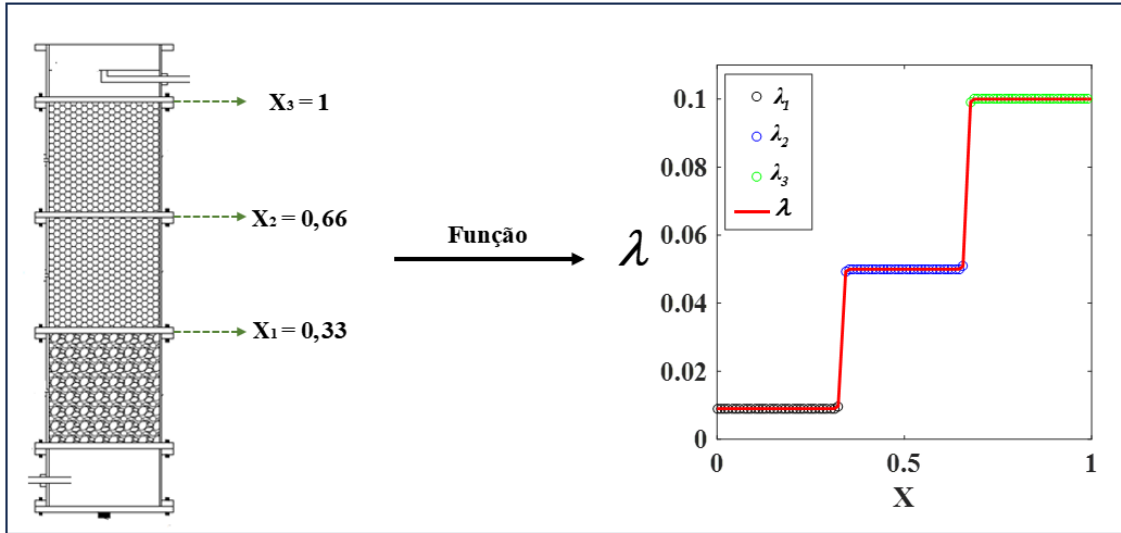


Figura 4 – Representação esquemática da variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do RALF.

Na Figura 4, λ representa os parâmetros a serem avaliados (k^* , α , Pe). Observa-se que o gráfico apresenta a formação de três degraus que representam as três zonas do reator. Utilizaram-se funções matemáticas capazes de contornar problemas numéricos de descontinuidade nos pontos de transição das zonas do reator, a qual será apresentada nas Equações 11-13:

$$Pe = \frac{1}{\exp^{-f(X-X2)}} \left(Pe_3 - \left(\frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (Pe_2 - Pe_1) \right) + Pe_1 \right) + \frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (Pe_2 - Pe_1) + Pe_1 \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{1}{\exp^{-f(X-X2)}} \left(\alpha_3 - \left(\frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (\alpha_2 - \alpha_1) \right) + \alpha_1 \right) + \frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (\alpha_2 - \alpha_1) + \alpha_1 \quad (12)$$

$$k^* = \frac{1}{\exp^{-f(X-X2)}} \left(k_3^* - \left(\frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (k_2^* - k_1^*) \right) + k_1^* \right) + \frac{1}{\exp^{-f(X-X1)}} (k_2^* - k_1^*) + k_1^* \quad (13)$$

Em que X_i representa a zona i onde está sendo avaliado o parâmetro.

CAPÍTULO 4

DTR

Neste capítulo, apresenta-se os fundamentos necessários para o entendimento e aplicação da técnica de Distribuição dos tempos de residência (DTR), a síntese do aparato experimental para a montagem do reator anaeróbio de leito fixo e a metodologia de aquisição das medidas experimentais.

4.1 – FUNDAMENTOS DE EXPERIMENTO EM PULSO

A Distribuição do Tempo de Residência (DTR) é uma aproximação empírica que pode descrever o escoamento em um equipamento (DANCKWERTS, 1953). Os elementos do fluido percorrem rotas diferentes dentro do reator e com isto, residem por tempo diferente dentro dele. A distribuição destes tempos de residência na saída do reator é chamada de função de Distribuição de Tempo de Residência, $E(t)$ (BÉRARD *et al.*, 2020; FOGLER, 1996; LEVENSPIEL, 1999).

A maneira mais simples de obter dados desta função é através do método do pulso, em que uma pequena quantidade de um traçador inerte é instantaneamente injetada na entrada do reator e sua concentração, $C_i(t)$, é coletada na saída do reator em diferentes intervalos de tempo (CANEDO, 2010; DANCKWERTS, 1953; FOGLER, 2009; LEVENSPIEL e TURNER, 1970). De posse destes dados experimentais de $C_i(t)$, a função de Distribuição do Tempo de Residência $E(t)$ pode ser obtida a partir da Equação (14).

$$E(t) = \frac{C_i(t)}{\int_0^{\infty} C_i(t) dt} \quad (14)$$

Sendo C_i a concentração do traçador e t o tempo dimensional. A área abaixo da curva em qualquer momento representa a fração do traçador que saiu do reator até aquele ponto e sua análise gráfica permite a identificação de não homogeneidades do escoamento, como canalização, dispersão, volume morto, picos duplos, distribuições

assimétricas e caudas longas (BÉRARD *et al.*, 2020; LEVENSPIEL, 1999; MULLAI *et al.*, 2024).

A caracterização completa da DTR é obtida através das análises dos três momentos da distribuição $E(t)$: o primeiro é o tempo médio de residência t_m , apresentado na Equação (15), o segundo é a variância σ^2 , apresentado na Equação (16) e o terceiro é a assimetria s^3 , apresentado na Equação (17):

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (15)$$

O tempo médio de residência é um momento de DTR muito importante, pois indica o tempo médio que as moléculas permaneceram no sistema (BÉRARD *et al.*, 2020). Com ele, é possível verificar a presença de zonas mortas e de zonas de escoamento preferencial. As zonas mortas são identificadas quando o tempo médio de residência experimental é inferior ao tempo teórico (que seria o tempo ideal, caso o reator não apresentasse nenhum desvio de idealidade) e dão origem à anomalia de volume morto. As zonas de escoamento preferencial são identificadas quando o tempo teórico é superior ao tempo médio de residência e dão origem à anomalia de curto-circuito.

O segundo momento de DTR é dado por:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (16)$$

A variância σ^2 representa a propagação da curva e o quanto os elementos de fluidos se desviaram do fluxo empistonado. O valor maior corresponde a uma maior amplitude de distribuição e, portanto, um desvio elevado do fluxo empistonado, enquanto valores mais baixos significam menor efeito de mistura entre os elementos do fluido (DULLE *et al.*, 2019; HWEIJ e AZIZI, 2015; STEC e SYNOWIEC, 2017). Quando os valores de σ^2 são entre 0 e 1, significa que o equipamento está bem projetado (NAUMAN, 2008).

O terceiro momento de DTR é dado por:

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{1,5}} \int_0^{\infty} (t - t_m)^3 E(t) dt \quad (17)$$

A assimetria mede o grau de assimetria da função de distribuição de probabilidade $E(t)$ (BÉRARD *et al.*, 2019; KHOR *et al.*, 2023; FERREIRA *et al.*, 2023a). Curvas com $s^3 > 0$ denotam que a assimetria está sendo à direita, enquanto que curvas $s^3 < 0$ denotam que assimetria está sendo à esquerda. O mais desejável é que seu valor seja próximo de zero.

Para tratá-los de maneira adimensional, considera-se que o tempo adimensional dado por θ represente uma razão entre o tempo experimental e o tempo médio, portanto $\theta = t/t_m$.

4.2 – CARACTERÍSTICAS HIDRÁULICAS E HIDRODINÂMICAS

As características hidráulicas e hidrodinâmicas que serão avaliadas no RALF são: volume de zonas mortas (V_d), curtos-circuitos (ψ_{cc}) e eficiência hidráulica (λ_H).

Zonas mortas são regiões do reator que ficam isoladas, ou seja, nenhuma reação está ocorrendo ali. Com isso, é como se o volume real do reator diminuísse e consequentemente, a taxa de conversão também se diminui. Normalmente, as zonas mortas localizam-se nas extremidades do reator e elas permanecem assim por conta de condições de operação, como a baixa vazão (FERREIRA *et al.*, 2023a; KREUTS *et al.*, 2018; LEVENSPIEL, 2000).

O volume de zonas mortas foi obtido a partir da metodologia reportada por PEÑA *et al.* (2006), conforme as Equações 18-20:

$$\beta = \frac{t_{m_{exp}}}{t_{m_t}} \quad (18)$$

$$V_a = V_t \beta \quad (19)$$

$$V_d = V_t - V_a \quad (20)$$

Sendo $t_{m_{exp}}$ o tempo médio experimental (*min*), t_{m_t} o tempo médio teórico (*min*), β a relação entre o tempo médio experimental e o tempo médio teórico, V_t o volume total do reator (L), V_a o volume ativo do reator (L), V_d o volume morto do reator (L).

Em reatores de leito fixo, pode haver seções no leito que oferecem pouca resistência ao escoamento e, como resultado, uma porção do fluido pode escoar por caminhos preferenciais ao longo do reator, dando origem às zonas de caminho preferencial. Conseqüentemente, as moléculas que seguem esse caminho não permanecem tanto tempo no reator como aquelas que escoam através de regiões de alta resistência. A esta anomalia dá-se o nome de curto-circuito e ela faz com que o tempo de residência médio experimental seja maior que o tempo de residência médio teórico (FOGLER, 2009).

A presença de curtos-circuitos ψ_{CC} foi calculada pela metodologia proposta por SARATHAI *et al.* (2010), conforme a Equação 21:

$$\psi_{CC} = \frac{t_k}{t_{m_{exp}}} \quad (21)$$

Sendo t_k o tempo em que ocorre o pico de $E(t)$ (*min*).

Considera-se que há presença efetiva de curtos-circuitos quando $\psi_{CC} < 0,3$ (SARATHAI *et al.*, 2010).

A eficiência hidráulica λ_H foi calculada a partir da metodologia adaptada de PERSON *et al.* (1999), conforme as Equações 22-23:

$$\lambda_H = Va \left(1 - \frac{1}{N} \right) \quad (22)$$

$$N \approx \frac{1}{\sigma^2} \quad (23)$$

A eficiência hidráulica é considerada pobre ou insatisfatória se $\lambda_H \leq 0,5$; satisfatória se $0,5 < \lambda_H \leq 0,75$; ou boa se $\lambda_H > 0,75$ (FREITAS *et al.*, 2017; PERSON *et al.*, 1999; SARATHAI *et al.*, 2010).

4.3 – APARATO E MONTAGEM EXPERIMENTAL

Objetivando-se a aquisição de curvas experimentais de DTR para realizar a caracterização hidrodinâmica, confeccionou-se um reator anaeróbio de leito fixo em escala de bancada, com volume total de 17 litros, construído de cinco partes: (i) câmara de alimentação, (ii) um leito composto por suporte de argila expandida, (iii) dois leitos compostos por suporte de esponja de poliuretano e (iv) câmara de saída. A Figura 5 apresenta um desenho esquemático do reator.

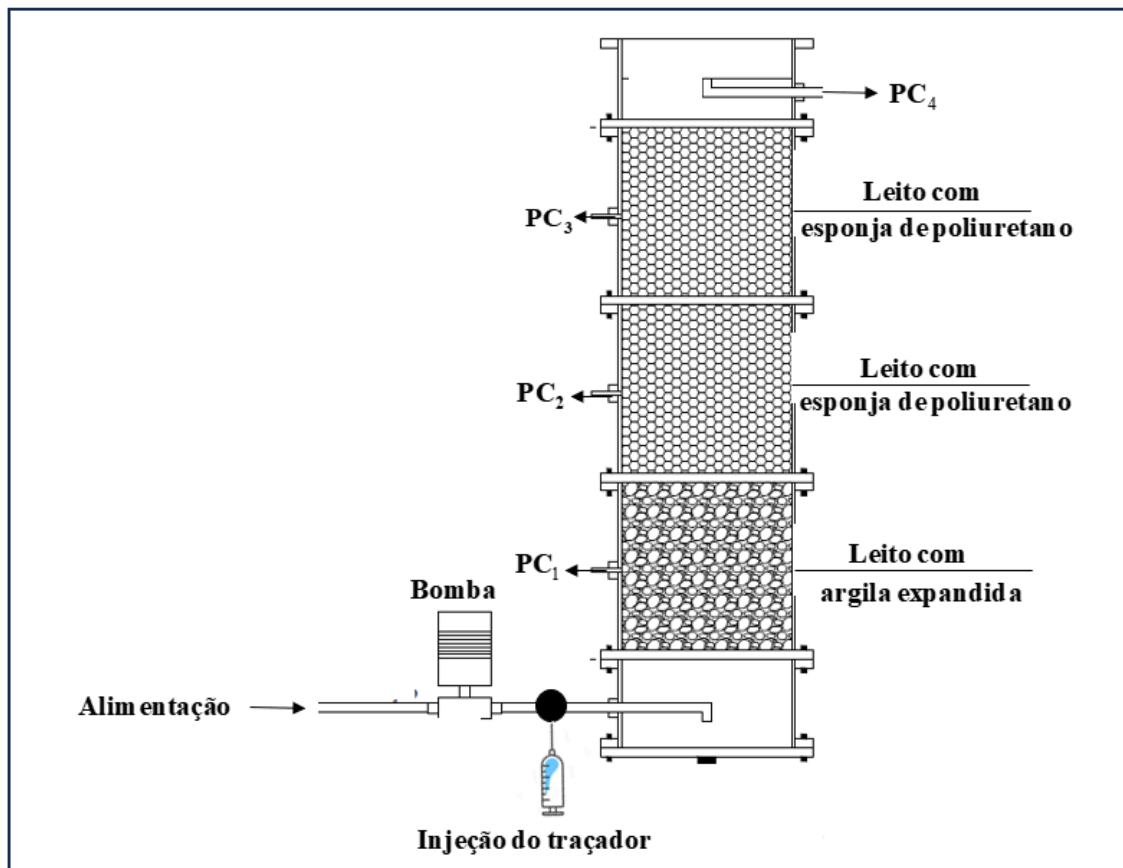


Figura 5 – Representação esquemática do reator anaeróbio de leito fixo.

Foram utilizados tubos de acrílico de 190 mm de diâmetro interno e 5 mm de espessura para construir as paredes do reator. Os leitos eram separados por uma chapa de acrílico com 240 mm de diâmetro externo e 10 mm de espessura, que possuía vários furos centrais para permitir a passagem do fluido e a contenção do suporte. Essas chapas de acrílico foram encaixadas entre flanges e vedadas com papel guarnital. Os flanges eram

anéis de acrílico de 240 *mm* de diâmetro externo e 200 *mm* de diâmetro interno que ficavam colados na parede do reator.

A câmara de alimentação era a primeira zona do reator, possuía 100 *mm* de altura e exatamente na metade, localizava-se o módulo responsável pela injeção do traçador e onde ocorria a entrada do fluido de alimentação. Na alimentação de entrada estava acoplada uma bomba dosadora EXATA (0318EX03110A60515). A extremidade inferior desta zona era um flange de acrílico cego.

A segunda zona do reator possuía 200 *mm* de altura e era composta pelo leito de argila expandida. A terceira e a quarta zona do reator também possuíam 200 *mm* de altura, mas eram preenchidos por esponja de poliuretano. A última zona do reator era a câmara de saída com 100 *mm* que direcionava o efluente para um tanque de armazenamento.

Todos os leitos possuíam pontos de coleta exatamente na metade de sua altura e todo o experimento foi realizado com temperatura mantida em 30°C. A Figura 6 apresenta a foto do reator anaeróbio de leito fixo montado juntamente com a bomba utilizada durante os experimentos.



Figura 6 – Foto do reator anaeróbio de leito fixo montado.

4.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção das curvas experimentais de DTR, utilizou-se a técnica de ensaio estímulo-resposta do tipo pulso. Foram estudados a influência da vazão do líquido na alimentação e o tipo de traçador. As condições estudadas foram: alta vazão, com o reator operando a $0,1362 \text{ l.min}^{-1}$ e baixa vazão, em $0,0333 \text{ l.min}^{-1}$. A escolha dos três traçadores foi feita com base nos estudos apresentados por NARDI *et al.* (1999), que realizaram experimentos desta natureza utilizando-se os traçadores eosina Y, azul de bromofenol, verde de bromocresol e dextrano azul. Segundo os autores, embora o dextrano azul tenha sido o melhor traçador para a configuração do reator horizontal de leito fixo, ele se tornou incolor nos ensaios hidrodinâmicos no reator UASB. Portanto, optou-se por não utilizar

o dextrano azul aqui, mas se adotar os demais. A Tabela 1 reúne duas características dos traçadores: peso molecular e comprimento de onda.

Tabela 1 – Características dos traçadores.

Traçador	Peso molecular [$g \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Comprimento de onda [nm]
Eosina Y (EY)	691,91	516
Azul de bromofenol (AB)	669,97	310
Verde de bromocresol (VB)	698,05	616

Os experimentos iniciaram a partir da injeção do traçador. As coletas das alíquotas eram realizadas em intervalo de tempo pré-determinados, de forma que nos experimentos em alta vazão, este intervalo era menor e em baixa vazão, em intervalos maiores, mas não eram equidistantes. Como o reator possuía pontos de coleta em todas os leitos objetivando-se avaliar a variação espacial das propriedades específicas do escoamento, a coleta de alíquotas nos quatro pontos era realizada de maneira simultânea, utilizando-se, para tanto, tubos de Falcon de 15 mL.

Os experimentos encerravam quando não havia mais a presença de traçador na corrente de saída. A duração total dos experimentos de alta vazão foi de 8 horas e os de baixa vazão duraram 30, 37 e 27 horas, respectivamente, para EY, AB e VB. Nesses experimentos, a alimentação do reator foi realizada com água do sistema de abastecimento e a vazão foi mantida constante.

4.5 – TRATAMENTO DE DADOS

A análise do traçador foi realizada em espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800 nos comprimentos de onda mencionados na Tabela 1. As curvas experimentais de concentração de traçador ao longo do tempo, $C(t)$, foram normalizadas conforme as Equações 24-26, que representam as curvas de calibração obtidas com a leitura do espectrofotômetro.

$$C_{\text{calibrada}}_{\text{EY}} = (C_{\text{absorbância}} + 0,03802) / 0,05395 \quad (24)$$

$$C_{\text{calibrada}}_{\text{AB}} = C_{\text{absorbância}} - 0,06678 / 0,0668 \quad (25)$$

$$C_calibrada_VB = (C_absorbância + 1,4419) / 0,0558 \quad (26)$$

Em que $C_absorbância$ representa o valor obtido no espectrofotômetro e $C_calibrada_i$ representa o valor real da concentração obtida.

Em seguida, foram transformados para $E(t)$ com a Equação (14) para serem comparados com o Modelo hidrodinâmico PDE na forma adimensional, o sistema de Equação 9.

CAPÍTULO 5

PROBLEMA INVERSO

No capítulo 5, apresenta-se a teoria necessária para a aplicação do Problema Inverso via inferência bayesiana, o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), o algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos, o teste de Geweke, o teste de IACT e a análise do coeficiente de sensibilidade.

5.1 – DEFINIÇÃO DO PROBLEMA INVERSO

O Problema Inverso é uma técnica que propõe a determinação de causas desconhecidas a partir de efeitos observados ou desejados (ENGL *et al.*, 1996). Neste trabalho, as causas desconhecidas compreendem os parâmetros do modelo hidrodinâmico PDE, os quais contêm informações sobre o escoamento do reator que não seriam fáceis de serem obtidas ou desenvolvidas experimentalmente, enquanto que os efeitos observados são as curvas da Função de Distribuição do Tempo de Residência, $E(t)$.

Considerando-se que o conjunto de parâmetros que caracteriza o problema físico em estudo está contido em um modelo hidrodinâmico, o problema direto engloba a análise do modelo hidrodinâmico e suas condições de contorno e de condição inicial, as quais devem ser escolhidas com base em uma análise criteriosa das condições experimentais onde as medidas foram obtidas. A Figura 7 representa esquematicamente a delimitação do problema direto e inverso neste trabalho.

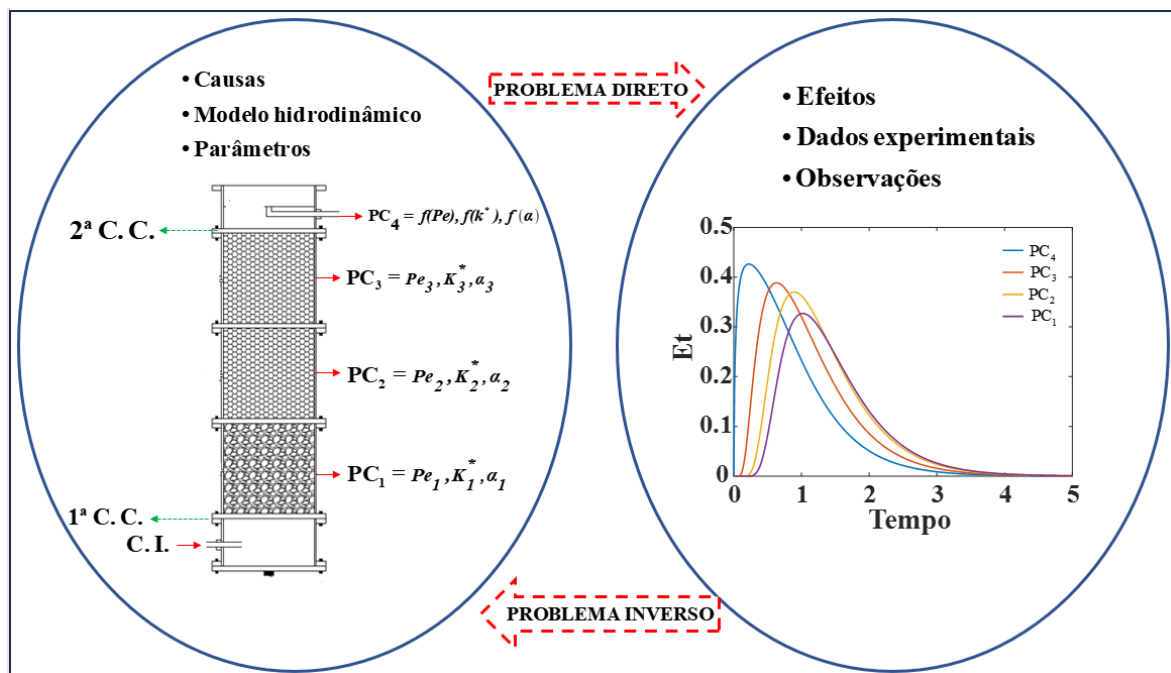


Figura 7 – Representação esquemática de problema direto e inverso.

Na Figura 7, na primeira elipse, tem-se a representação esquemática do RALF que foi utilizado para a aquisição dos dados experimentais de DTR, apontando-se os parâmetros que serão estimados e que irão quantificar os desvios de idealidade do escoamento. Aponta-se também as condições de contorno e condição inicial que foram adotadas no modelo hidrodinâmico. O RALF opera em fluxo ascendente e possui cinco zonas:

i) A primeira é a zona de entrada, que também pode ser chamada de zona de alimentação, pois é nela que será realizada a injeção do traçador, conforme está sinalizando a primeira seta vermelha. A sigla “C.I.” significa condição inicial e representa o estado do escoamento no início do processo, quando $t = 0$.

ii) A segunda zona está preenchida com argila expandida, que é um tipo de suporte de imobilização bastante utilizado em reatores anaeróbios para a retenção de sólidos biológicos (GARAY, 2019; MORADI *et al.*, 2020; ZIELINSKI *et al.*, 2022). No início desta zona, tem-se a sigla “1º C.C.”, que significa primeira condição de contorno e é uma representação matemática de como está o escoamento na entrada do RALF. Além disso, PC₁ representa o primeiro ponto de coleta de dados experimentais e que nele será estimado do conjunto de parâmetros Pe_1, k_1^*, a_1 .

iii) A terceira e a quarta zona são análogas, ambas estão preenchidas com esponja de poliuretano, a qual é um tipo de suporte que também é bastante utilizado em reatores

anaeróbios por desenvolver de forma rápida uma colônia de microrganismos (CRUZ *et al.*, 2024; NGUYEN *et al.*, 2021; VERAS *et al.*, 2020). PC₂ e PC₃ representam, respectivamente, o segundo e o terceiro ponto de coleta de dados experimentais. Pe_2, k_2^*, α_2 e Pe_3, k_3^*, α_3 representam os conjuntos de parâmetros a serem estimados nestas duas zonas.

iv) A última zona representa a zona de saída do RALF e nela está o último ponto de coleta dos dados experimentais, o PC₄, juntamente com as funções matemáticas dos parâmetros a serem estimados. A sigla “2ª C.C.” significa segunda condição de contorno e é uma representação matemática de como está o escoamento na saída do reator.

Na segunda elipse da Figura 7, tem-se os efeitos, que são as informações utilizadas no Problema Inverso. Neste trabalho, eles são os dados experimentais coletados nos quatro pontos do reator, obtidos em vazões diferentes e a partir de traçadores diferentes.

O estudo de Problema Inverso faz parte de um novo paradigma de pesquisa, onde as simulações computacionais e os experimentos não são realizados isoladamente, mas sim de forma iterativa, a fim de que o máximo de informações sobre o problema físico seja obtido com as duas análises (BECK, 1999; ORLANDE *et al.*, 2011).

A caracterização hidrodinâmica do RALF utilizando-se o Modelo PDE e considerando a variação das propriedades físicas ao longo do reator envolve a estimativa dos seguintes parâmetros:

$$\mathbf{P} = \left[Pe_1, Pe_2, Pe_3, k_1^*, k_2^*, k_3^*, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \right] \quad (27)$$

Neste trabalho, tais parâmetros serão estimados mediante uma estrutura bayesiana que trata todas as variáveis contidas no modelo matemático como aleatórias, com prévia informação codificada em termos de distribuição de probabilidades.

5.2 – TEORIAS DE PROBLEMA INVERSO

Problemas diretos são matematicamente classificados como bem-postos, enquanto os Problemas Inversos são classificados como mal postos. Para que um problema seja classificado como bem-posto, a sua solução deve satisfazer as seguintes

condições: existência, unicidade e estabilidade em relação aos dados de entrada (ALIFANOV, 1994; BECK e ARNOLD, 1977; OZISIK e ORLANDE, 2000).

A condição de existência da solução de um Problema Inverso pode ser justificada através da existência do fenômeno físico que antecede o problema. Entretanto, a condição de unicidade da solução só pode ser provada matematicamente para alguns casos especiais e é difícil de ser alcançada, já que soluções de Problemas Inversos são normalmente instáveis, o que significa que pequenas oscilações nos dados de entrada causam grandes oscilações na solução final (ALIFANOV, 1994; BECK e ARNOLD, 1977; ORLANDE *et al.*, 2011; OZISIK e ORLANDE, 2000). Portanto, é necessário utilizar técnicas que solucionem estes problemas e tornem a solução via Problemas Inversos novamente atrativa.

Neste trabalho, a solução do Problema Inverso proposto será obtida dentro de uma abordagem bayesiana, através de inferência estatística. Métodos inversos que utilizam este tipo de abordagem não fazem a inversão de operadores matriciais para obter a solução do Problema Inverso. Assim, do ponto de vista bayesiano, o Problema Inverso torna-se bem posto, sendo esta, portanto, uma das grandes vantagens em relação às técnicas tradicionais que geralmente são susceptíveis a instabilidades (KAPIO e FOX, 2011; KAPIO e SOMERSALO, 2004; ORLANDE, 2010; OZISIK & ORLANDE, 2000).

Na abordagem bayesiana, é feita a inferência da densidade de probabilidade *a posteriori*, a qual é obtida através do teorema de Bayes. Essa densidade é proporcional ao produto da função de verossimilhança e da distribuição *a priori*, a qual é o modelo estatístico para a informação que é conhecida antes dos dados experimentais estarem disponíveis (ORLANDE, 2015).

Para a solução do Problema Inverso, considera-se o vetor de parâmetros como sendo um vetor que contém os parâmetros da formulação do problema direto, isto é:

$$\mathbf{P}^T = \left[Pe_1, Pe_2, Pe_3, k_1^*, k_2^*, k_3^*, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \right]^T \quad (28)$$

Considera-se também o vetor de medidas disponíveis de $E(t)$ para a solução do Problema Inverso como:

$$\mathbf{Y}^T = \left[\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots, \bar{Y}_l \right]^T \quad (29)$$

Em que \vec{Y}_i contém as medidas de M pontos de coleta no reator no tempo t_i , $i = 1, \dots, I$, isto é:

$$\vec{Y}_i = [Y_{i1}, Y_{i2}, \dots, Y_{iM}]^T \quad (30)$$

No caso de geração de medidas simuladas, considera-se que os erros de medida são aditivos e Gaussianos, logo:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}(\mathbf{P}) + \zeta \quad (31)$$

Em que $\mathbf{T}(\mathbf{P})$ é a solução do problema direto usando o valor exato dos parâmetros e $\zeta = \psi \sigma_{med}$, sendo ψ uma variável aleatória com média zero, distribuição normal, desvio padrão unitário, e σ_{med} o desvio padrão das medidas. Adota-se a hipótese de que esses desvios são iguais aos desvios padrões dos sensores de medida.

Com essas hipóteses para os erros de medida, a função de verossimilhança pode ser escrita como (KAPIO e SOMERSALO, 2005; ORLANDE, 2015):

$$(\mathbf{Y}|\mathbf{P}) = (2\pi)^{-N_D/2} |\mathbf{W}|^{-1/2} \exp\{-0,5[\mathbf{Y} - \mathbf{T}(\mathbf{P})] \mathbf{W}^{-1} [\mathbf{Y} - \mathbf{T}(\mathbf{P})]\} \quad (32)$$

Em que N_D é o número de medidas transientes e \mathbf{W} é a matriz de covariância

5.3 - PROBLEMAS INVERSOS VIA INFERÊNCIA BAYESINA

Para a solução de Problemas Inversos dentro da abordagem Bayesiana, todas as variáveis presentes na formulação matemática são modeladas como variáveis aleatórias. A técnica de solução através dessa abordagem pode ser resumida através dos seguintes passos (KAPIO e SOMERSALO, 2004):

(i) Seleciona-se uma função de distribuição de probabilidade $\pi(\mathbf{P})$ que represente adequadamente a informação *a priori* com base em toda a informação disponível para os parâmetros \mathbf{P} antes das medidas \mathbf{Y} serem tomadas;

2) Seleciona-se uma função de verossimilhança $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$ que represente de forma apropriada os erros de medidas;

3) Desenvolve-se métodos para explorar a função de densidade *a posteriori*, que é a distribuição de probabilidade condicional dos parâmetros dada as medidas $\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$.

O mecanismo formal para combinar a informação dada pelas medidas (função de verossimilhança) e a distribuição *a priori* é o Teorema de Bayes (KAIPIO e SOMERSALO, 2004; ORLANDE, 2015). Sejam \mathbf{P} e \mathbf{Y} variáveis aleatórias contínuas, o Teorema de Bayes é dado pela Equação 33.

$$\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{P}, \mathbf{Y})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (33)$$

Com isso, a densidade condicional da variável aleatória \mathbf{P} dado um valor para a variável aleatória \mathbf{Y} é igual a densidade conjunta de \mathbf{P} e \mathbf{Y} dividida pela densidade marginal de \mathbf{Y} , sendo que:

$$\pi(\mathbf{Y}) = \int_{R^N} \pi(\mathbf{P}, \mathbf{Y}) d\mathbf{P} \quad (34)$$

A densidade conjunta $\pi(\mathbf{P}, \mathbf{Y})$ geralmente não é conhecida, mas pode ser escrita em termos da função de verossimilhança e da distribuição *a priori* como:

$$\pi(\mathbf{P}, \mathbf{Y}) = \pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y})\pi(\mathbf{P}) \quad (35)$$

Substituindo a Equação (35) na Equação (33), o Teorema de Bayes pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\pi_{\text{posteriori}}(\mathbf{P}) = \pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})\pi(\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (36)$$

Sendo $\pi_{posteriori}(\mathbf{P})$ a densidade de probabilidade *a posteriori*, $\pi(\mathbf{P})$ a densidade de probabilidade *a priori*, $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$ a função de verossimilhança, $\pi(\mathbf{Y})$ a densidade marginal de probabilidade das medidas.

Normalmente, $\pi(\mathbf{Y})$ não é explícita e é difícil de ser calculada. Entretanto, o conhecimento de $\pi(\mathbf{Y})$ pode ser desconsiderado se o espaço dos estados da *posteriori* puder ser explorado a menos de uma constante de normalização. Desta forma, o teorema de Bayes pode ser reescrito conforme a Equação 37:

$$\pi_{posteriori}(\mathbf{P}) = \pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) \propto \pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})\pi(\mathbf{P}) \quad (37)$$

Métodos numéricos de amostragem são necessários quando a função de densidade de probabilidade *a posteriori* é extremamente difícil de ser tratada ou até mesmo intratável por consequência de problemas não-lineares ou de verossimilhança implícita. A simulação de Monte Carlo é o método numérico mais utilizado para explorar o espaço de estados da *posteriori*, ela é baseada em uma grande amostra da função densidade de probabilidade. Várias estratégias de amostragem foram propostas, dentre elas, o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), que é o mais poderoso (GAMERMAN e LOPES, 2006). A ideia básica deste método é simular um passeio aleatório no espaço de \mathbf{P} que converge para uma distribuição estacionária, que é a distribuição de interesse no problema (GAMERMAN e LOPES, 2006; KAIPIO e SOMERSALO, 2004; ORLANDE, 2015).

5.4 – MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov é uma versão iterativa dos métodos de Monte Carlo tradicionais. A ideia é obter uma amostra da distribuição *a posteriori* e calcular estimativas amostrais de características desta distribuição usando técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov. Uma característica de Markov é um processo estocástico $\{\mathbf{P}_0, \mathbf{P}_1, \dots\}$ tal que a distribuição de \mathbf{P}_i dados todos os valores anteriores $\mathbf{P}_0, \dots, \mathbf{P}_{i-1}$ depende apenas de \mathbf{P}_{i-1} (GAMERMAN e LOPES, 2006), o qual é dado matematicamente pela Equação 38:

$$p(\mathbf{P}_i \in A | \mathbf{P}_0, \dots, \mathbf{P}_{i-1}) = p(\mathbf{P}_i \in A | \mathbf{P}_{i-1}) \quad (38)$$

Para qualquer subconjunto A .

Uma cadeia de Markov é mais precisamente definida pela sua probabilidade de transição $p(i, j) = p(i \rightarrow j)$ a qual define a probabilidade de que o passo, estando no estado s_i , mova-se para o estado s_j , em um único passo, conforme a Equação 39:

$$p(i, j) = p(i \rightarrow j) = p(\mathbf{P}_{t+1} = s_j | \mathbf{P}_t = s_i) \quad (39)$$

De acordo com EHLERS (2003), os métodos MCMC requerem para que se obtenha uma única distribuição de equilíbrio, que a cadeia seja:

- Homogênea: as probabilidades de transição de um estado para outro são invariantes;
- Irredutíveis: cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro em um número finito de iterações;
- Aperiódica: não haja estados absorventes.

Assim, uma condição suficiente para se obter uma única distribuição estacionária é que o processo atenda à seguinte equação de balanço (Equação 40):

$$p(i \rightarrow j) p_i(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) = p(j \rightarrow i) p_j(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) \quad (40)$$

Em que $p_i(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$ e $p_j(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$ são as probabilidades dos estados distintos da distribuição de interesse.

Uma questão importante de ordem prática é como os valores iniciais influenciam o comportamento da cadeia. A ideia é que conforme o número de iterações aumente, a cadeia gradualmente esqueça os valores iniciais e eventualmente convirja para uma distribuição de equilíbrio. Desta forma, em aplicações práticas é comum que as iterações iniciais sejam descartadas, como se formassem uma amostra de aquecimento. O problema então consiste em utilizar algoritmos que gerem cadeias de Markov cuja distribuição convirja para a distribuição de interesse (BROOKS *et al.*, 2011; EHLERS, 2003; TARANTOLA, 2005).

Dentre os diversos algoritmos de MCMC disponíveis na literatura, optou-se pela utilização do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos por apresentar a vantagem de contornar problemas relacionados à dependência linear e baixa sensibilidade paramétrica (ambos serão abordados posteriormente, durante a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido), que geram cadeias de Markov correlacionadas, periódicas e com pequena eficiência estatística.

5.5 – ALGORITMO DE METROPOLIS-HASTINGS COM AMOSTRAGEM EM BLOCOS

Os algoritmos de Metropolis-Hastings usam a mesma ideia dos métodos de rejeição, um valor é gerado de uma distribuição auxiliar e aceito com uma dada probabilidade. Este mecanismo de correção garante a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio.

Devido aos problemas de dependência linear entre os parâmetros apresentados e o valor dos parâmetros serem muito diferentes entre si, a estimativa de parâmetros será realizada em nove blocos, utilizando-se uma versão modificada do algoritmo de Metropolis-Hastings. O algoritmo propõe que o procedimento de amostragem e o teste de aceitação/rejeição seja realizado separadamente em cada bloco de parâmetros, o qual pode ser resumido nos seguintes passos (BROOKS *et al.*, 2011; GEWEKE, 1991; GELMAN e RUBIN, 1992, ORLANDE *et al.*, 2019), Tabela 2:

Tabela 2 – Descrição do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem dos parâmetros em nove blocos.

Passo 1:	Fazer $t = 1$ e iniciar as cadeias de Markov com a amostra $\mathbf{P}^{(1)}$.
Passo 2:	Amostrar os candidatos \mathbf{P}_1^* da proposta de distribuição $q_1(\mathbf{P}_1^* \mathbf{P}_1^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_1 e fazer $\mathbf{P}_{2,3,\dots,9}^* = \mathbf{P}_{2,3,\dots,9}^{(t)}$.
Passo 3:	Calcular a razão de Metropolis-Hastings:
	$\alpha_I(\mathbf{P}^* \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* \mathbf{Y}) q_I(\mathbf{P}_1^{(t)} \mathbf{P}_1^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} \mathbf{Y}) q_I(\mathbf{P}_1^* \mathbf{P}_1^{(t)})} \right\} \quad (41.a)$

Passo 4 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_1 \sim U(0,1)$.

Se $U_1 \leq \alpha_1(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, faça $\mathbf{P}_1^{(t+1)} = \mathbf{P}_1^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_1^{(t+1)} = \mathbf{P}_1^{(t)}$.

Passo 5 Sortear \mathbf{P}_2^* da distribuição proposta $q_2(\mathbf{P}_2^* | \mathbf{P}_2^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_2 e fazer $\mathbf{P}_1^* = \mathbf{P}_1^{(t)}$, $\mathbf{P}_{3,4,\dots,9}^* = \mathbf{P}_{3,4,\dots,9}^{(t)}$.

Passo 6 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_2(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_2(\mathbf{P}_2^{(t)} | \mathbf{P}_2^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_2(\mathbf{P}_2^* | \mathbf{P}_2^{(t)})} \right\} \quad (41.b)$$

Passo 7 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_2 \sim U(0,1)$.

Se $U_2 \leq \alpha_2(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_2^{(t+1)} = \mathbf{P}_2^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_2^{(t+1)} = \mathbf{P}_2^{(t)}$.

Passo 8 Sortear \mathbf{P}_3^* da distribuição proposta $q_3(\mathbf{P}_3^* | \mathbf{P}_3^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_3 e fazer $\mathbf{P}_{1,2}^* = \mathbf{P}_{1,2}^{(t)}$, $\mathbf{P}_{4,5,\dots,9}^* = \mathbf{P}_{4,5,\dots,9}^{(t)}$.

Passo 9 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_3(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_3(\mathbf{P}_3^{(t)} | \mathbf{P}_3^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_3(\mathbf{P}_3^* | \mathbf{P}_3^{(t)})} \right\} \quad (41.c)$$

Passo 10 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_3 \sim U(0,1)$.

Se $U_3 \leq \alpha_3(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_3^{(t+1)} = \mathbf{P}_3^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_3^{(t+1)} = \mathbf{P}_3^{(t)}$.

Passo 11 Sortear \mathbf{P}_4^* da distribuição proposta $q_4(\mathbf{P}_4^* | \mathbf{P}_4^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_4 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,3}^* = \mathbf{P}_{1,2,3}^{(t)}$, $\mathbf{P}_{5,6,\dots,9}^* = \mathbf{P}_{5,6,\dots,9}^{(t)}$.

Passo 12 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_4(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_4(\mathbf{P}_4^{(t)} | \mathbf{P}_4^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_4(\mathbf{P}_4^* | \mathbf{P}_4^{(t)})} \right\} \quad (41.d)$$

Passo 13 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_4 \sim U(0,1)$.

Se $U_4 \leq \alpha_4(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_4^{(t+1)} = \mathbf{P}_4^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_4^{(t+1)} = \mathbf{P}_4^{(t)}$.

Passo 14 Sortear \mathbf{P}_5^* da distribuição proposta $q_5(\mathbf{P}_5^* | \mathbf{P}_5^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_5 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,\dots,4}^* = \mathbf{P}_{1,2,\dots,4}^{(t)}$, $\mathbf{P}_{6,7,\dots,9}^* = \mathbf{P}_{6,7,\dots,9}^{(t)}$.

Passo 15 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_5(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_5(\mathbf{P}_5^{(t)} | \mathbf{P}_5^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_5(\mathbf{P}_5^* | \mathbf{P}_5^{(t)})} \right\} \quad (41.e)$$

Passo 16 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_5 \sim U(0,1)$.

Se $U_5 \leq \alpha_5(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_5^{(t+1)} = \mathbf{P}_5^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_5^{(t+1)} = \mathbf{P}_5^{(t)}$.

Passo 17 Sortear \mathbf{P}_6^* da distribuição proposta $q_6(\mathbf{P}_6^* | \mathbf{P}_6^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_6 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,\dots,5}^* = \mathbf{P}_{1,2,\dots,5}^{(t)}$, $\mathbf{P}_{7,8,9}^* = \mathbf{P}_{7,8,9}^{(t)}$.

Passo 18 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_6(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_6(\mathbf{P}_6^{(t)} | \mathbf{P}_6^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_6(\mathbf{P}_6^* | \mathbf{P}_6^{(t)})} \right\} \quad (41.f)$$

Passo 19 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_6 \sim U(0,1)$.

Se $U_6 \leq \alpha_6(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_6^{(t+1)} = \mathbf{P}_6^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_6^{(t+1)} = \mathbf{P}_6^{(t)}$.

Passo 20 Sortear \mathbf{P}_7^* da distribuição proposta $q_7(\mathbf{P}_7^* | \mathbf{P}_7^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_7 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,\dots,6}^* = \mathbf{P}_{1,2,\dots,6}^{(t)}$, $\mathbf{P}_{8,9}^* = \mathbf{P}_{8,9}^{(t)}$.

Passo 21 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_7(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_7(\mathbf{P}_7^{(t)} | \mathbf{P}_7^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_7(\mathbf{P}_7^* | \mathbf{P}_7^{(t)})} \right\} \quad (41.g)$$

Passo 22 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_7 \sim U(0,1)$.

Se $U_7 \leq \alpha_7(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_7^{(t+1)} = \mathbf{P}_7^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_7^{(t+1)} = \mathbf{P}_7^{(t)}$.

Passo 23 Sortear \mathbf{P}_8^* da distribuição proposta $q_8(\mathbf{P}_8^* | \mathbf{P}_8^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_8 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,\dots,7}^* = \mathbf{P}_{1,2,\dots,7}^{(t)}$, $\mathbf{P}_9^* = \mathbf{P}_9^{(t)}$.

Passo 24 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_8(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_8(\mathbf{P}_8^{(t)} | \mathbf{P}_8^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_8(\mathbf{P}_8^* | \mathbf{P}_8^{(t)})} \right\} \quad (41.h)$$

Passo 25 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_8 \sim U(0,1)$.

Se $U_8 \leq \alpha_8(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_8^{(t+1)} = \mathbf{P}_8^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_8^{(t+1)} = \mathbf{P}_8^{(t)}$.

Passo 26 Sortear \mathbf{P}_9^* da distribuição proposta $q_9(\mathbf{P}_9^* | \mathbf{P}_9^{(t)})$ para o vetor \mathbf{P}_9 e fazer $\mathbf{P}_{1,2,\dots,8}^* = \mathbf{P}_{1,2,\dots,8}^{(t)}$.

Passo 27 Calcular a razão de Metropolis-Hastings:

$$\alpha_g(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q_g(\mathbf{P}_9^{(t)} | \mathbf{P}_9^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t)} | \mathbf{Y}) q_g(\mathbf{P}_9^* | \mathbf{P}_9^{(t)})} \right\} \quad (41.i)$$

Passo 28 Gerar um número randômico com distribuição uniforme em (0,1), $U_g \sim U(0,1)$.

Se $U_g \leq \alpha_g(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t)})$, fazer $\mathbf{P}_9^{(t+1)} = \mathbf{P}_9^*$. Caso contrário, fazer $\mathbf{P}_9^{(t+1)} = \mathbf{P}_9^{(t)}$.

Passo 29 Fazer $t = t + 1$ e voltar ao Passo 2 para gerar a sequência $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, \dots, \mathbf{P}^{(n)}\}$.

Para o cálculo aproximado da distribuição de probabilidade *a posteriori* com a sequência $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, \dots, \mathbf{P}^{(n)}\}$, as amostras dos estados iniciais precisam ser descartadas enquanto as cadeias de Markov não tiverem atingido o equilíbrio, as quais são chamadas de amostras de aquecimento. Considerando-se as amostras de aquecimento como b , as estatísticas são calculadas com $\{\mathbf{P}^{(b+1)}, \mathbf{P}^{(b+2)}, \dots, \mathbf{P}^{(n)}\}$. Alterando-se o índice de $t = b+1, \dots, n$ para $r = 1, \dots, s$, em que $s = n - b$ é o número de amostras usadas para inferência. Assim, a distribuição será dada por $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, \dots, \mathbf{P}^{(s)}\}$.

5.6 – ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DA CADEIA DE MARKOV

5.6.1 – IACT

O Cálculo do Tempo de Autocorrelação Integrada (IACT) representa o número de amostras correlacionadas entre as linearmente independentes em uma cadeia de Markov. Para uma sequência obtida da cadeia de Markov para um parâmetro \mathbf{P}_j , ou seja, $\{\mathbf{P}_{j^{(1)}}, \mathbf{P}_{j^{(2)}}, \dots, \mathbf{P}_{j^{(s)}}\}$, o cálculo de IACT é dado pela Equação (43) (GAMERMAN e LOPES, 2006; ORLANDE, 2019; TAN *et al.*, 2006):

$$\tau_j = 1 + 2 \sum_{l_g=1}^{\infty} \omega_j(l_g) \quad (43)$$

em que ω_j é a função de autocovariância normalizada no retardo l_g , Equação 44:

$$\omega_j(l_g) = \frac{CV_j(l_g)}{CV_j(0)} \quad (44)$$

e CV_j é a covariância entre $\mathbf{P}_j^{(r)}$ e $\mathbf{P}_j^{(r+l_g)}$, Equação 45:

$$CV_j(l_g) = \text{cov}[\mathbf{P}_j^{(r)}, \mathbf{P}_j^{(r+l_g)}] \quad (45)$$

A eficiência estatística do algoritmo de amostragem pode ser avaliada por análise de τ_j para cada parâmetro \mathbf{P}_j , $j = 1, 2, \dots, N$, em que se deseja pequenos valores para τ_j , indicando uma melhor amostragem. Para casos envolvendo muitos parâmetros, a eficiência estatística pode ser avaliada com o IACT da distribuição de probabilidade *a posteriori*, $\pi(\mathbf{P}^{(r)} | \mathbf{Y})$, $r = 1, \dots, s^9$.

Assim, pela definição de autocorrelação, o tamanho efetivo da cadeia é igual a (ORLANDE, 2015):

$$S_{eff} = \frac{s}{\tau} \quad (46)$$

5.6.2 Estatística de Geweke

É interessante utilizar técnicas quantitativas para realizar a análise da convergência da cadeia de Markov, a exemplo, tem-se a técnica de Geweke que compara as médias calculadas com as amostras de diferentes faixas de estado da cadeia de Markov (GEWEKE, 1991; ORLANDE, 2015; ORLANDE, 2019), Equação 47-48:

$$\bar{P}_j^a = \frac{1}{s_a} \sum_{r=1}^{s_a} P_j^{(r)} \quad (47)$$

$$\bar{P}_j^b = \frac{1}{s_b} \sum_{r=s^*}^s P_j^{(r)} \quad (48)$$

Em que \bar{P}_j^a e \bar{P}_j^b são as médias calculadas com os estados s_a e s_b . Os fundamentos da técnica de Geweke recomendam que:

$$s^* = s - s_b + 1; \quad s_a = 0,1s; \quad s_b = 0,5s \quad (49)$$

Para a análise da convergência, também é recomendável repetir o procedimento de amostragem iniciando-se as cadeias de Markov de diferentes valores iniciais, isto é, explorando diferentes regiões da distribuição de probabilidade *a priori*.

5.7 - ANÁLISE DO COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE

A matriz de sensibilidade desempenha um papel importante em problemas de estimativa de parâmetros. Dessa forma, apresenta-se a seguir uma breve discussão sobre o significado físico e matemático dos coeficientes de sensibilidade e as equações necessários para o seu cálculo (OZISIK e ORLANDE, 2000).

O coeficiente de sensibilidade J_{ij} é a medida da sensibilidade da função de Distribuição do Tempo de Residência, E_i , em relação a mudanças no parâmetro P_j , conforme será definido na Equação 50:

$$J_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial P_j} \quad (50)$$

Em que $i = 1, 2, \dots, I, j = 1, 2, \dots, Np$. I é o número de medidas, Np é o número de parâmetros desconhecidos, E_i é o i -ésimo valor da solução do problema direto e P_j é o j -ésimo parâmetro desconhecido.

Os coeficientes de sensibilidade mostram a influência de um determinado parâmetro em relação a solução do problema direto. Pequenos valores de magnitude de J_{ij} indicam que grandes variações em P_j provocam pequenas variações em E_i . Nesse caso, a estimativa de P_j é extremamente difícil, pois basicamente o mesmo valor para concentração seria obtido para uma ampla faixa de valores de P_j .

Existem basicamente duas situações em que o determinante é aproximadamente

zero, isto é, $|J^T J| \approx 0$, e que tornam o Problema inverso do tipo mal condicionado: (i) quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos e (ii) quando há problemas de dependência linear.

Portanto, é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e com grandes magnitudes, de modo que os Problemas Inversos não sejam muito sensíveis a erros de medição e que estimativas precisas dos parâmetros possam ser obtidas (OZISIK e ORLANDE, 2000).

Geralmente, as variações no tempo dos coeficientes de sensibilidade e de $|J^T J|$ devem ser examinadas antes de tentar uma solução para o Problema Inverso. Tais exames fornecem uma indicação da melhor localização do sensor ou tempos de medidas a serem usados na análise inversa. Além disso, é uma análise que revela qual grupo de parâmetros pode ser estimado via análise inversa (OZISIK e ORLANDE, 2000).

No presente trabalho, a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzido é feita em dois momentos: antes e após o processo de estimativa de parâmetros. Antes da aplicação da técnica de MCMC é para verificar a existência de dependência linear entre os parâmetros e os casos de pequena magnitude, que servirão como conhecimento *a priori* no momento de construir os blocos de parâmetros do algoritmo de Metropolis-Hastings. Após o processo de estimativa de parâmetros é para corroborar as inferências estatísticas feitas sobre as cadeias de Markov.

Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, os coeficientes de sensibilidade em relação aos vários parâmetros podem ter diferentes ordens de grandeza, criando assim dificuldade na comparação e identificação de dependência linear. Essas dificuldades podem ser amenizadas através da análise de coeficientes de sensibilidade adimensional ou reduzido, que é definido na Equação 51 (OZISIK e ORLANDE, 2000):

$$JR_{ij} = P_j \frac{\partial E_i}{\partial P_j} \quad (51)$$

Dessa forma, os coeficientes de sensibilidade reduzidos terão as unidades da Função de Distribuição de Tempo de Residência, $E(t)$, e, portanto, podem ser comparados tendo a magnitude da $E(t)$ como base.

Dentre as possíveis abordagens que podem ser utilizadas para o cálculo do coeficiente de sensibilidade reduzido apresentadas por OZISIK e ORLANDE (2000), no presente trabalho optou-se por utilizar o Método da Aproximação por Diferenças Finitas.

A Aproximação por Diferenças Finitas pode ser empregada na determinação dos coeficientes de sensibilidade aproximando as derivadas de primeira ordem que aparecem na própria definição de coeficiente de sensibilidade reduzido, conforme a Equação 52:

$$JR_{ij} \cong \frac{E_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_9) - E_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_9)}{\varepsilon P_j} \quad (52)$$

A precisão da aproximação por Diferenças Finitas para os coeficientes de sensibilidade é altamente dependente do incremento ε . Portanto, o erro de aproximação é grande se ε for grande. Por outro lado, os erros numéricos também podem ser grandes se o valor escolhido para ε for muito pequeno, pois nesse caso, os numeradores e denominadores das equações seriam números muito pequenos. Experimentos numéricos apontam que geralmente ε varia na ordem de 10^{-5} ou 10^{-6} , entretanto, recomenda-se que diferentes valores sejam testados para evitar erros numéricos (OZISIK e ORLANDE, 2000).

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se os resultados e suas discussões na seguinte ordem:

- Apresentação das medidas experimentais;
- Verificação do algoritmo:
 - (i) Geração de medida simulada com 1% e 5% de incerteza em relação à medida exata;
 - (ii) Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzido;
 - (iii) Estimativa de parâmetros via MCMC;
 - (iv) Análise de convergência das cadeias de Markov.
- Validação do algoritmo:
 - (i) Com medidas experimentais obtidas em alta vazão;
 - (ii) Com medidas experimentais obtidas em baixa vazão.
- Caracterização hidrodinâmica do RALF.

6.1 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Após a confecção do reator anaeróbio de leito fixo conforme a descrição apresentada no Capítulo 4, vários testes para aferição de vazão foram realizados até que o reator estivesse em boas condições de operação e sem vazamentos.

A solução traçadora dos corantes têxteis eosina y, azul de bromofenol e verde de bromocresol foi preparada na concentração de $0,005 \text{ mol/L}$. A Figura 8 apresenta a foto da primeira zona do reator, que continha argila expandida como suporte imobilizante, após a injeção do traçador azul de bromofenol.



Figura 8 – Foto ilustrativa da primeira zona do RALF após injeção do traçador azul de bromofenol.

Analisando-se a foto apresentada na Figura 8 e o escoamento em si durante o ensaio experimental, é possível fazer as seguintes observações e inferências sobre as curvas de DTR:

(i) As moléculas do traçador escoaram por caminhos diferentes e aparentemente, algumas tiveram maior velocidade que outras, pois alcançaram mais rápido o fim da zona de argila expandida. Isso pode ser explicado pela formação de zonas de escoamento preferencial, que pode ocorrer devido ao mau empacotamento do leito e, gerando curvas de DTR com dois picos (FERREIRA *et al.*, 2023a). A anomalia, neste caso, é o curto-circuito, que faz com que o pico de concentração ocorra em um tempo inferior ao tempo médio (ADEOSUN e LAWAL, 2010; APARICIO-MAURICIO *et al.*, 2020; FOGLER, 2009; KAMBUYI *et al.*, 2023).

(ii) Algumas moléculas ficaram aprisionadas em determinadas regiões do reator. Esse comportamento é decorrente da formação de zonas estagnadas e zonas mortas. As zonas estagnadas permitem a liberação do traçador de forma lenta, fazendo com que as curvas de DTR apresentem cauda longa, gerando altos valores para variância e assimetria. Em reatores recheados com partículas porosas, essas regiões podem ser formadas nos poros destas partículas, de forma que o material contido ali só será liberado após diferença no gradiente de concentração (BITTANTE *et al.*, 2014).

As zonas mortas, por sua vez, são regiões que aprisionam o traçador de forma que não haja nenhuma reação ali. Elas geram a anomalia de volume morto (FOGLER, 2009).

Após essa breve análise, apresentam-se os dados experimentais obtidos. Esses dados representam as curvas de DTR dos traçadores eosina Y, azul de bromofenol e verde de bromocresol, em alta vazão e em baixa vazão, em quatro posições: P₁ que foi obtida em X₁ = 0,33; P₂ que foi obtida em X₂ = 0,50; P₃ que foi obtida em X₃ = 0,83 e P₄ que foi obtida em X₄ = 1.

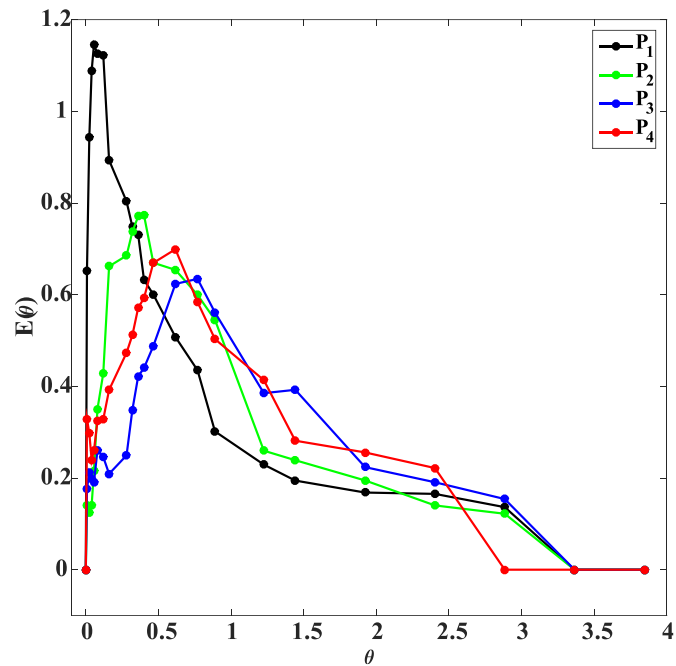


Figura 9 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador eosina Y em alta vazão.

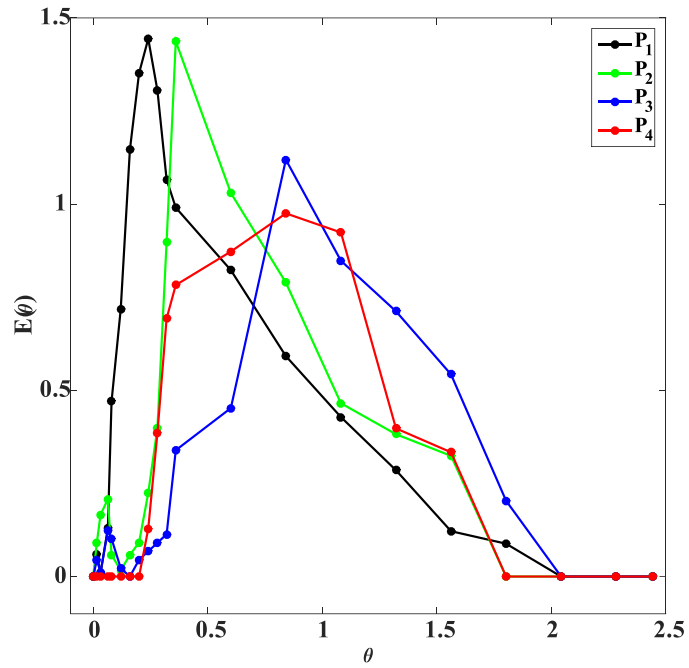


Figura 10 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador azul de bromofenol em alta vazão.

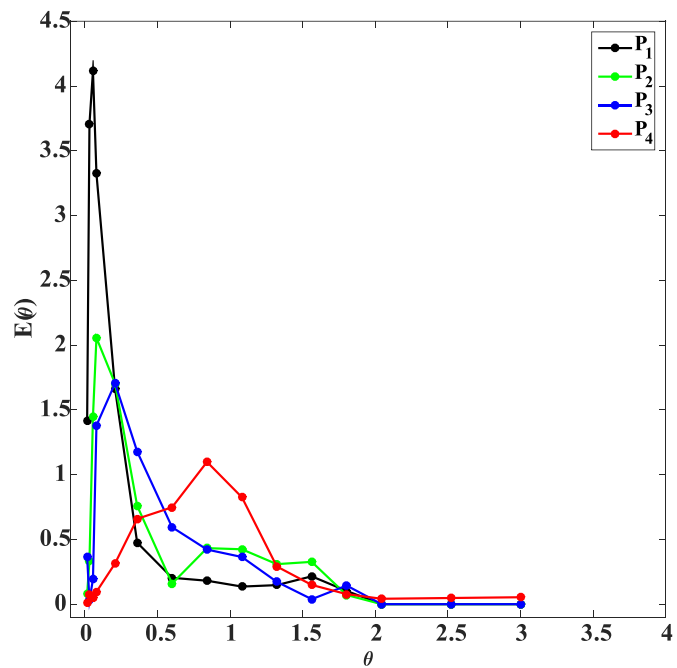


Figura 11 – Dados experimentais $E(\theta)$ obtidos com o traçador verde de bromocresol em alta vazão.

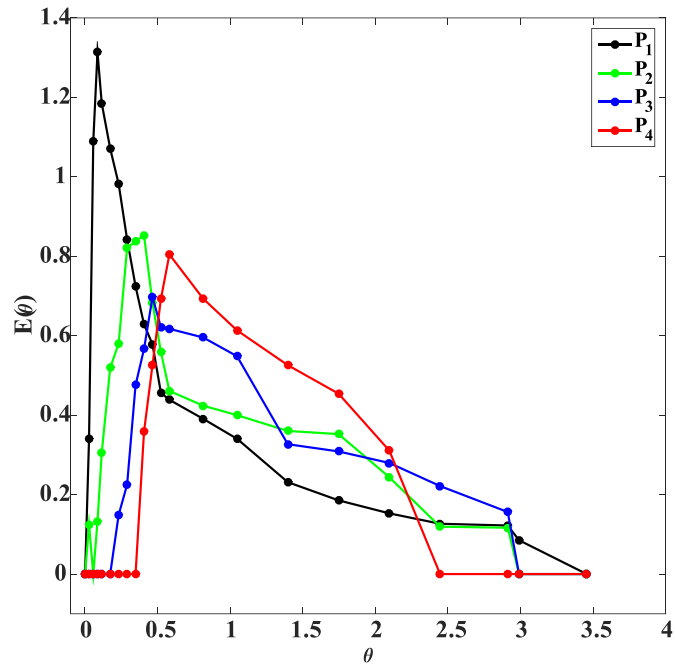


Figura 12 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador eosina Y em baixa vazão.

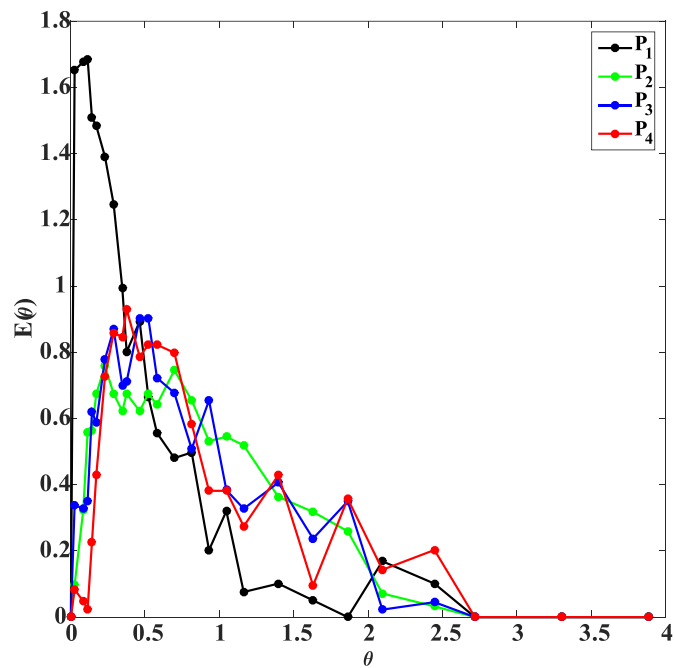


Figura 13 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador azul de bromofenol em baixa vazão.

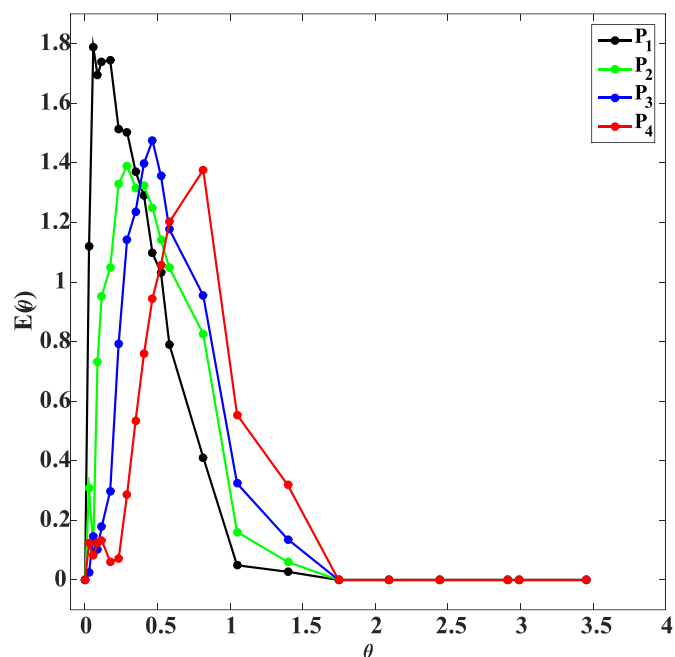


Figura 14 – Dados experimentais de $E(\theta)$ obtidos com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.

Analisando-se as Figuras 9, 10 e 11, verifica-se a presença de picos duplos nas curvas de $E(\theta)$. O primeiro pico refere-se ao escoamento do reator e o segundo pico refere-se, geralmente, ao fenômeno de curto-circuito. A formação desta anomalia pode ser consequência do mau empacotamento do leito e do aprisionamento de traçador nos poros da argila expandida e da esponja poliuretano. Este comportamento também foi observado pelos pesquisadores MÉNDEZ-ROMERO *et al.* (2011), WOJEWODKA *et al.* (2019) e FERREIRA *et al.* (2023a).

Analisando-se as Figuras 10, 13 e 14, observa-se a formação de um pico de $E(\theta)$, seguido de um decaimento exponencial. Este comportamento é típico de reatores biológicos utilizados para o tratamento de efluentes e aponta os desvios de idealidade do escoamento, como a dispersão, as zonas de escoamento preferencial e as zonas estagnadas (FIA *et al.*, 2016).

MÉNDEZ-ROMERO *et al.* (2011) também observaram este fenômeno de decaimento exponencial ao avaliar o comportamento de reatores anaeróbios de leito fixo utilizado no tratamento de efluente de matadouro.

Nas Figuras 10-14, há curvas de DTR com caudas longas, especialmente nos casos experimentais obtidos sob baixa vazão. Isso pode ser atribuído à difusão que ocorre por

consequência da lenta liberação do traçador presente em zonas estagnadas (FERREIRA *et al.*, 2023a; KAMBUYI *et al.*, 2023; KREUTZ *et al.*, 2018).

FREITAS *et al.* (2017) também identificaram caudas longas ao avaliar o comportamento hidrodinâmico de um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF) a partir de experimentos desenvolvidos com o traçador eosina Y.

Quanto ao tipo de perturbação utilizada, pode-se dizer que todas as curvas de DTR apresentadas tiveram um comportamento típico de $E(\theta)$ na entrada e na saída do reator, quando realizada na forma de pulso, conforme pode ser visto em DANCKWERTS (1953), FOGLER (1999), WANG *et al.* (2016) e BÉRARD *et al.* (2020). Normalmente, a maior dificuldade de implementação da técnica de estímulo-resposta do tipo pulso está no momento da injeção do traçador do reator, pois ela deve ser realizada em um intervalo de tempo curtíssimo. Entretanto, com os resultados apresentados, fica evidente que a adaptação experimental proposta para injetar os traçadores foi satisfatória. Além disso, observa-se que os experimentos encerraram de fato quando não havia mais a presença de traçador na corrente de saída, pois $E(\theta) = 0$.

Embora os testes tenham sido desenvolvidos em condições experimentais similares, os traçadores apresentaram curvas de DTR bastante diferentes entre si. Essas diferenças são atribuídas às propriedades físico-químicas inerentes a cada traçador, principalmente a difusividade efetiva (BARBOSA JR, 1997; NARDI *et al.*, 1999).

Consequentemente, as diferentes curvas de DTR geram diferentes interpretações acerca da caracterização hidrodinâmica do RALF, por isso a importância de escolher criteriosamente qual o melhor traçador para representar o escoamento. No final dos resultados, será apresentado em uma subseção as conclusões acerca da caracterização hidrodinâmica do RALF, citando e quantificando as anomalias existentes a partir das informações obtidas na estimativa de parâmetros. Com isso, será feita a escolha do melhor traçador e das melhores condições de operação do reator.

6.2 – VERIFICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA

6.2.1 – Solução do problema direto

O primeiro passo é verificar se o algoritmo desenvolvido para solucionar o problema direto está desempenhando corretamente a sua função. Para isso, aplicou-se o Método das Linhas nas derivadas parciais do sistema de Equação 9, com a finalidade de

transformá-lo de um sistema de equação diferencial parcial em um sistema de equações ordinárias. Feito isso, utilizou-se a rotina *ode15s* disponível no software *Matlab* para resolvê-lo. Como a abordagem do Modelo PDE considerando a variação espacial dos parâmetros é uma proposta nova, ainda não se tem na literatura a estimativa desses parâmetros, logo, os valores foram escolhidos arbitrariamente, entretanto, dentro da faixa em que são fisicamente prováveis:

- Os valores adotados para o coeficiente de transferência de massa global k_i foram: $k_1^* = 0,0090$; $k_2^* = 0,0500$; $k_3^* = 0,1000$;
- Os valores adotados para o número de Peclet Pe_i foram: $Pe_1 = 10$; $Pe_2 = 30$ e $Pe_3 = 40$;
- Os valores adotados para a fração do líquido retido na fase estagnada α_i foram: $\alpha_1 = 0,0010$; $\alpha_2 = 0,0100$; $\alpha_3 = 0,0500$.

A Figura 15 apresenta a variação das propriedades físicas k^* , α_i e Pe_i ao longo do reator, conforme as Equações 11-13.

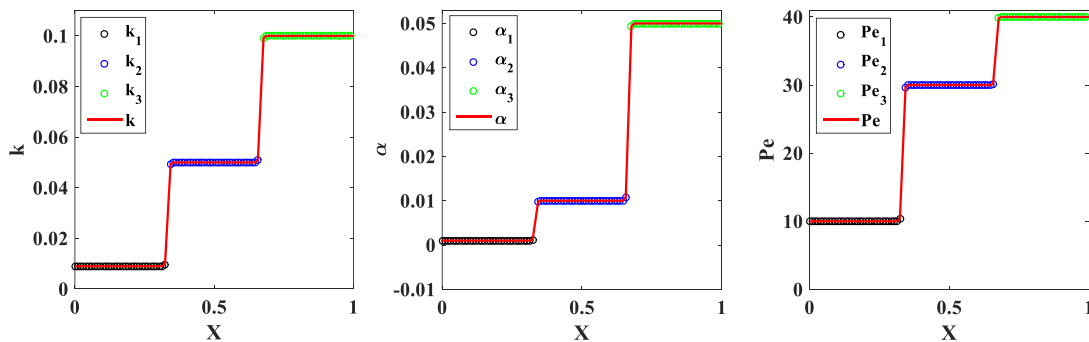


Figura 15 –Variação das propriedades físicas ao longo do reator.

Na Figura 15, os marcadores pretos representam os parâmetros que caracterizam a zona imobilizada com argila expandida, k_1^* , α_1 e Pe_1 ; os marcadores azuis e verdes representam as zonas imobilizadas com esponja de poliuretano, respectivamente, segundo e terceiro leito, k_2^* , α_2 e Pe_2 e k_3^* , α_3 e Pe_3 . Com as funções matemáticas representando bem a variação das propriedades físicas ao longo do reator, o próximo passo é obter a solução do sistema de Equações 9 (Figura 16).

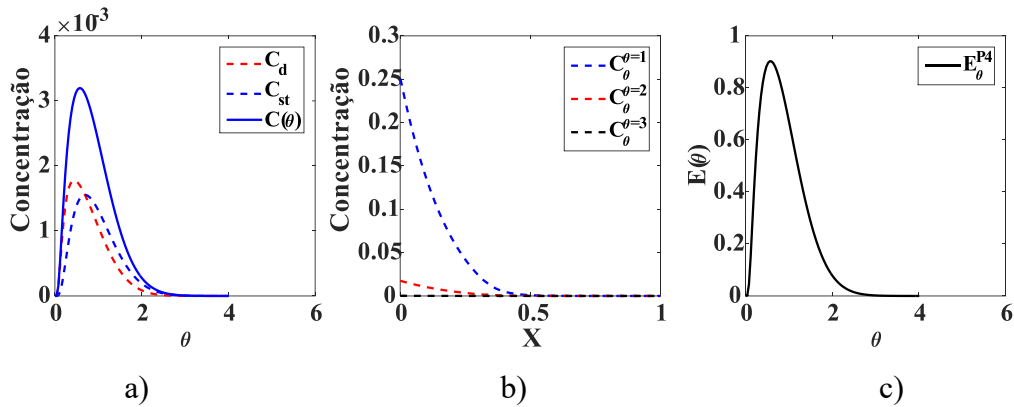


Figura 16 – Verificação da solução do problema direto. a) $x = 1$, b) $\theta = 1$, c) $x = 1$.

A curva de C_d representa a parcela do fluido na fase dinâmica, enquanto C_{st} representa a parcela do fluido na fase estagnada. É necessário somá-las porque é a soma dessas duas contribuições que é coletada no topo do reator.

Sabendo-se da existência da solução do problema direto e da correta implementação do algoritmo para resolvê-lo, o próximo passo foi realizar a análise da convergência da malha a partir da observação da função de Distribuição de Tempo de Residência adimensional, $E(\theta)$, em diferentes tempos θ . Os resultados da convergência de malha são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de convergência de malha para o Modelo PDE.

Malha	$E_{\theta=1}$	$E_{\theta=2}$	$E_{\theta=3}$	$E_{\theta=4}$
N = 25	0,7434	0,2509	0,0328	0,0035
N = 50	0,7459	0,2449	0,0318	0,0034
N = 75	0,7474	0,2451	0,0318	0,0034
N = 100	0,7481	0,2454	0,0318	0,0034
N = 125	0,7488	0,2452	0,0318	0,0034
N = 150	0,7490	0,2453	0,0318	0,0034
N = 175	0,7494	0,2454	0,0318	0,0034
N = 200	0,7494	0,2454	0,0318	0,0034
N = 225	0,7494	0,2454	0,0318	0,0034

Com base na Tabela 3, observa-se que a malha convergiu entre 175 e 200 pontos, pois nessa faixa de discretização de linhas não houve mais variação dos valores de $E(\theta)$ em diferentes tempos θ . Diante disso, optou-se por utilizar $N = 200$ em todas as próximas

simulações numéricas realizadas neste trabalho, já que valores inferiores a isso poderiam gerar problemas ligados à estabilidade numérica, assim como, valores superiores demandariam um esforço computacional desnecessário.

Além disso, convém falar sobre a importância de escolher um método adequado para a solução do problema direto, uma vez que para se obter uma estimativa de parâmetros via Problemas Inversos, o problema direto é resolvido diversas vezes, pois cada vez que um vetor de parâmetros torna-se candidato (passo 2 do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos), é necessário resolver o modelo matemático para computar a razão de Metropolis-Hastings (passo 3 do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos). Portanto, como a cadeia de Markov é formada por NE estados de Markov, implica que o modelo direto foi solucionado no mínimo NE vezes, haja vista que também houve a solução direta dos parâmetros que não foram aceitos. Desta forma, escolher um método de solução simples, de fácil implementação, que requeira baixo esforço e tempo computacional é essencial – o Método das Linhas atende a todos estes requisitos.

6.2.2 – Geração de medidas simuladas

Com o objetivo de verificar a acurácia do MCMC através do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos, optou-se por analisar $E(\theta)$ em diferentes comprimentos do RALF (10, 30, 50 e 60 cm), considerando-se que estas seriam as posições de coleta de dados experimentais.

As medidas simuladas utilizadas neste trabalho foram geradas conforme a Equação 31. Gerou-se 100 medidas de função de Distribuição do Tempo de Residência no tempo, com desvio-padrão de medida de 1% e 5% em relação à solução exata. Os valores dos parâmetros utilizados para a obtenção da solução exata foram: $k_1^* = 0,0090$; $k_2^* = 0,0500$; $k_3^* = 0,1000$; $\alpha_1 = 1 \times 10^{-3}$; $\alpha_2 = 0,0100$; $\alpha_3 = 0,0500$; $Pe_1 = 10$; $Pe_2 = 20$ e $Pe_3 = 30$.

As Figuras 17-18 apresentam a comparação entre a Função de Distribuição do Tempo de Residência obtida via solução exata (representada pelas linhas contínuas) e via solução simulada (representada pelos círculos) obtida pela Equação 31 com, respectivamente, 1% e 5% de incerteza em relação à solução exata. As duas soluções são apresentadas nos quatro pontos de coleta do reator.

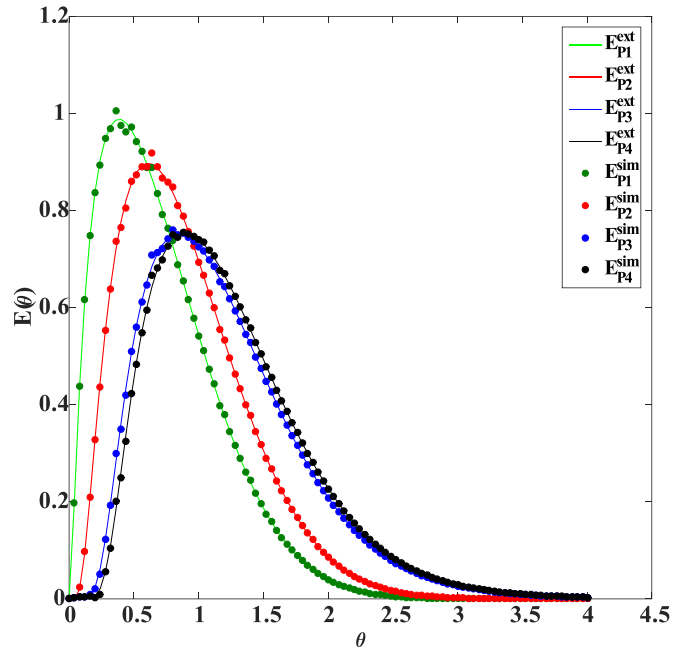


Figura 17 – Medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

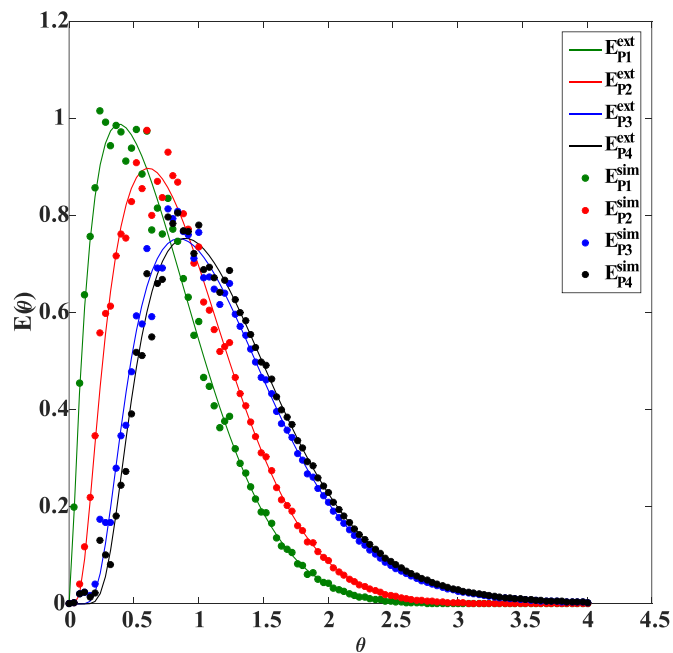


Figura 18 – Medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Analisando as Figuras 17-18, observa-se a redução no pico de $E(\theta)$ à medida que o escoamento vai evoluindo ao longo do comprimento do reator. Este realmente era o

comportamento esperado, pois ele reflete a diminuição da concentração do traçador durante o escoamento. Nas Figuras 9-14, as quais representam os dados experimentais adquiridos com o RALF, também se observou este comportamento.

Além disso, observa-se que o pico máximo de $E(\theta)$ na última posição de medida, em PC₄, foi em torno do tempo adimensional 1, segundo LEVENSPIEL e SMITH (1957) e DANCKWERTS (1953), isto acontece quando o escoamento está sendo pouco influenciado pelo fenômeno de dispersão. Desta forma, pode-se esperar que variância σ^2 e assimetria s^3 tenham valores pequenos.

O perfil de $E(\theta)$ apresentado nas Figuras 17-18 também mostraram indícios das anomalias de curto-circuito e volume morto, especialmente nos três primeiros pontos de medição, PC₁, PC₂ e PC₃. O curto-circuito é notado por conta da antecipação do pico máximo de $E(\theta)$, enquanto que o volume morto é devido ao efeito de cauda longa (FOGLER, 2009; FREITAS *et al.*, 2017; KREUTZ *et al.*, 2018).

O cenário com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata, representa uma situação hipotética em que os equipamentos utilizados para aquisição de medidas estariam muito bem calibrados e que a metodologia empregada para o tratamento dos dados, neste caso, a DTR, praticamente não englobasse o acréscimo de outras incertezas. Entretanto, a metodologia de DTR requer o emprego de um método numérico para transformar a concentração do traçador em medida de Distribuição de Tempo de Residência, o que por si só, engloba erros numéricos. Portanto, medidas experimentais com 1% de incerteza são extremamente difíceis de serem obtidas.

Por outro lado, como a solução do Modelo PDE considerando a variação espacial dos parâmetros obtida via algoritmo de Metropolis-Hastings em blocos é uma inovação, essa primeira parte dos resultados obtidos em baixa incerteza é importante para fins de comparação com o conhecimento prévio do processo.

As medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata foram geradas por se aproximarem do grau de incerteza contido nos experimentos de DTR. Este cenário considera que embora os equipamentos utilizados estejam bem calibrados, há sim a propagação de determinadas incertezas, tanto por parte do método experimental, quanto por parte do método numérico, que quando somados, são bem próximos de 5%.

6.2.3- Análise do Coeficiente de Sensibilidade Reduzido com medidas simuladas

Nesta seção, apresenta-se a análise do Coeficiente de Sensibilidade Reduzido em relação aos diferentes parâmetros, utilizando-se medidas simuladas da Função de Distribuição de Tempo de Residência, $E(\theta)$. Utilizou-se o Método das Linhas e o valor da perturbação foi de 10^{-3} . Os dados simulados foram modelados considerando-se um desvio padrão de 5%, que é um valor aceitável para experimentos do tipo estímulo-resposta. O valor dos parâmetros nesta etapa foram os mesmos utilizados na geração de medidas simuladas. Os resultados são apresentados nas Figuras 19-21.

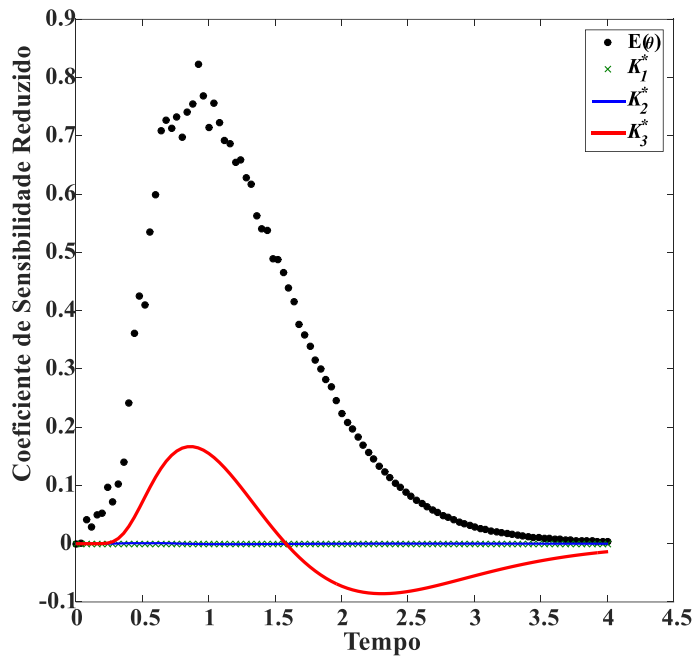


Figura 19 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

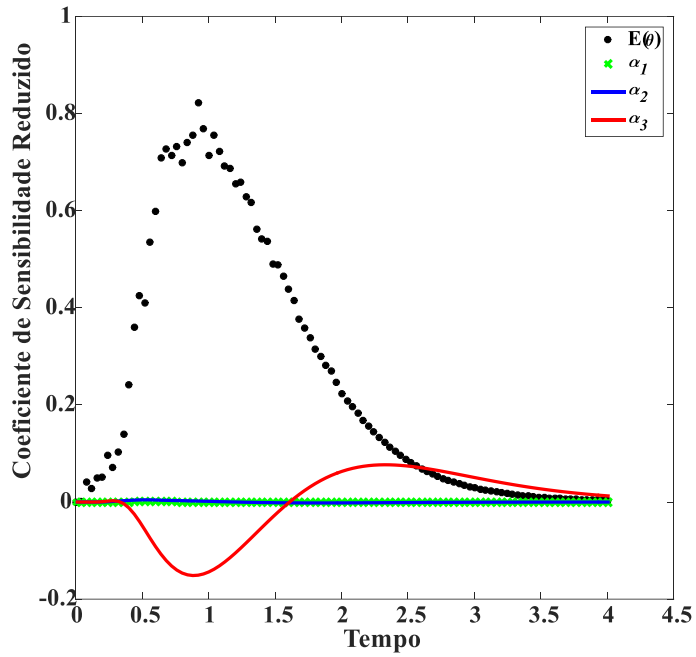


Figura 20 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

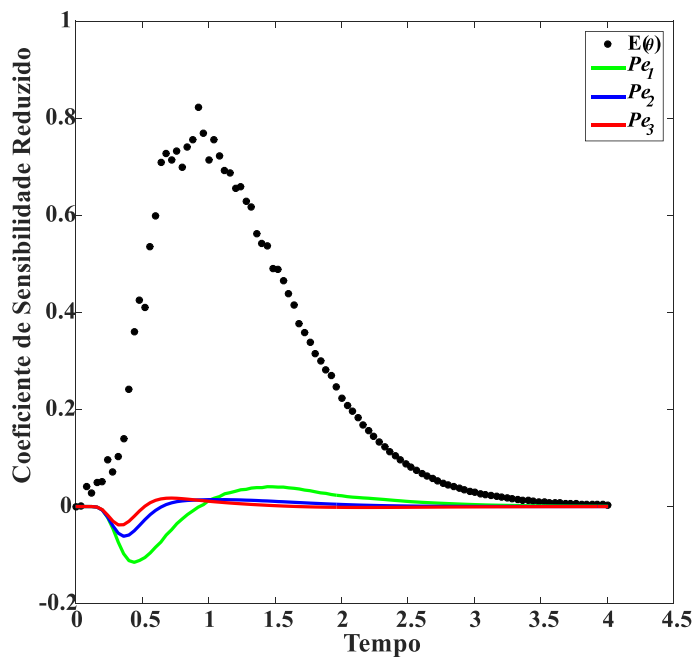


Figura 21 – Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para Pe_1, Pe_2, Pe_3 com medidas simuladas de $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Analisando-se as Figuras 19-21, quanto à magnitude, verifica-se que a maior sensibilidade se encontra em $0 < \theta < 3$, isso quer dizer que as medidas coletadas nesta faixa de tempo são mais preciosas e influentes para o processo de estimativa de parâmetros, pois é nessa faixa que as mudanças no valor dos parâmetros podem provocar alterações no comportamento de $E(\theta)$. Em $\theta > 3$, a magnitude dos parâmetros oscila em torno de 0, apontando que qualquer variação dos parâmetros implicará em mudanças indistinguíveis nas curvas de $E(\theta)$. Logo, é mais interessante coletar mais medidas experimentais na faixa de $0 < \theta < 3$, do que em $\theta > 3$.

Além disso, também se observa que os parâmetros exibiram magnitude pequena, se compará-la com a variável de estado, $E(\theta)$, ou foram sem magnitude, como foi o caso de k_1^* , k_2^* e α_1 , α_2 . Isso provavelmente irá gerar cadeias de Markov com dificuldade de convergência, pois a diferença entre a distribuição *a priori* e a distribuição *a posteriori* será pequena (COSTA JR *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2023a; TONI *et al.*, 2008).

Resultados similares a estes foram encontrados por YANG *et al.* (1990) ao avaliar a sensibilidade paramétrica do Modelo PDE através de uma função erro. Os autores constataram que Pe e k^* apresentaram uma função fraca, portanto, a estimativa destes parâmetros não seria precisa e ela representaria apenas uma ordem de grandeza.

Quanto à dependência linear, observa-se que os parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 possuem comportamentos idênticos, logo, estão bastante correlacionados e são ditos como linearmente dependentes (ORLANDE *et al.*, 2019) e este é um comportamento bastante indesejável.

Provavelmente, os parâmetros que exibirão as melhores convergências da cadeia de Markov serão aqueles que apresentaram maior sensibilidade.

6.3 – VERIFICAÇÃO DO CÓDIGO

6.3.1 – Resultados com medidas simuladas a $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata

A solução de um Problema Inverso baseia-se na solução computacional do problema direto, que é utilizado juntamente com os dados experimentais disponíveis para estimar parâmetros e funções que aparecem na formulação matemática do problema físico. É por isso que a solução do Problema Inverso requer a verificação de código e a

verificação da solução, já que a validação do código sai como parte da solução do problema (ORLANDE, 2011).

A verificação da solução foi apresentada na subseção anterior. Nesta, apresenta-se a verificação do código a partir da utilização de medidas simuladas para a aplicação da inferência bayesiana através do Método de Monte Carlo via cadeia de Markov, objetivando-se a estimativa de parâmetros hidrodinâmicos com variação espacial.

O algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos foi implementado no software *Matlab*. A verificação do código foi realizada com medidas simuladas da função de Distribuição do Tempo de Residência adimensional, $E(\theta)$.

Para a implementação do algoritmo, a função de verossimilhança foi assumida como:

$$p(\mathbf{Y}|\mathbf{P}) = \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{-\frac{D}{2}}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{Y}_{X1}^{sim} - \mathbf{Y}_{X1}^{exata}(\mathbf{P}))^2}{2\sigma_T^2}\right\} + \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{-\frac{D}{2}}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{Y}_{X2}^{sim} - \mathbf{Y}_{X2}^{exata}(\mathbf{P}))^2}{2\sigma_T^2}\right\} + \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{-\frac{D}{2}}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{Y}_{X3}^{sim} - \mathbf{Y}_{X3}^{exata}(\mathbf{P}))^2}{2\sigma_T^2}\right\} + \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{-\frac{D}{2}}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{Y}_{X4}^{sim} - \mathbf{Y}_{X4}^{exata}(\mathbf{P}))^2}{2\sigma_T^2}\right\} \quad (53)$$

Em que $\sigma_T^2 = 0,05$; \mathbf{Y}_{Xi}^{sim} são as medidas simuladas de $E(\theta)$ no ponto i , \mathbf{Y}_{Xi}^{exata} é a medida exata de $E(\theta)$ no ponto i . A função de verossimilhança precisou ser reescrita desta maneira por conta das medidas experimentais intermediárias coletadas.

Todos os parâmetros foram prescritos com distribuição de probabilidade *a priori* Gaussiana, com média centrada nos valores apresentados na Tabela 4 e com desvio padrão igual a 5% em relação à solução exata. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros para os estados iniciais da cadeia de Markov.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros para os estados iniciais da cadeia de Markov.

Parâmetro	Valor
k_1^*	0,0150
k_2^*	0,0245
k_3^*	0,0340

α_1	0,0023
α_2	0,0056
α_3	0,2000
Pe_1	20,4000
Pe_2	40,5000
Pe_3	60,4600

O passo de procura w foi especificado de acordo com os blocos devido à diferença de magnitude dos parâmetros. Para os parâmetros α_1 e α_2 , utilizou-se $w = 10^{-4}$, para os parâmetros $k_1^*, k_2^*, k_3^*, \alpha_3$, utilizou-se $w = 10^{-3}$ e para os parâmetros Pe_1, Pe_2, Pe_3 utilizou-se $w = 10^{-2}$.

Utilizaram-se 20.000 estados de Markov para a estimativa de parâmetros com dados simulados. Como o MCMC é um método iterativo, isto é, o vetor de parâmetros gerados na cadeia de Markov possui dependência com o vetor de parâmetros imediatamente anterior, há preocupação com a convergência do algoritmo, pois o ideal é que o parâmetro realize o passeio aleatório, mas que convirja para uma distribuição estacionária. Desta forma, a análise da evolução das cadeias de Markov é o primeiro resultado a ser avaliado. As Figuras 22-24 apresentam a evolução das cadeias de Markov obtidas a partir da utilização de medidas simuladas com 1% de incerteza.

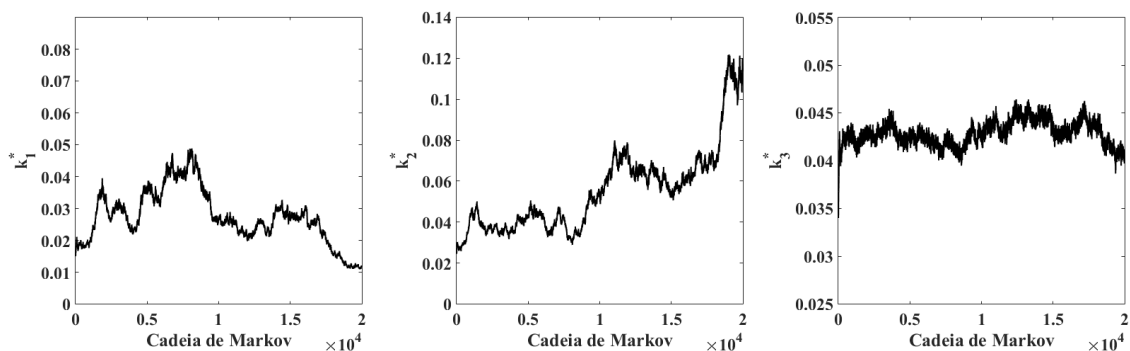


Figura 22 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^*, k_2^*, k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

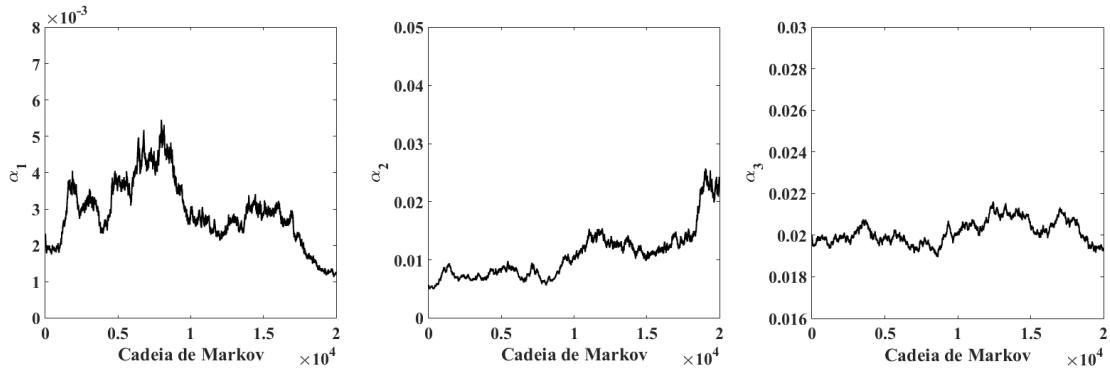


Figura 23 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

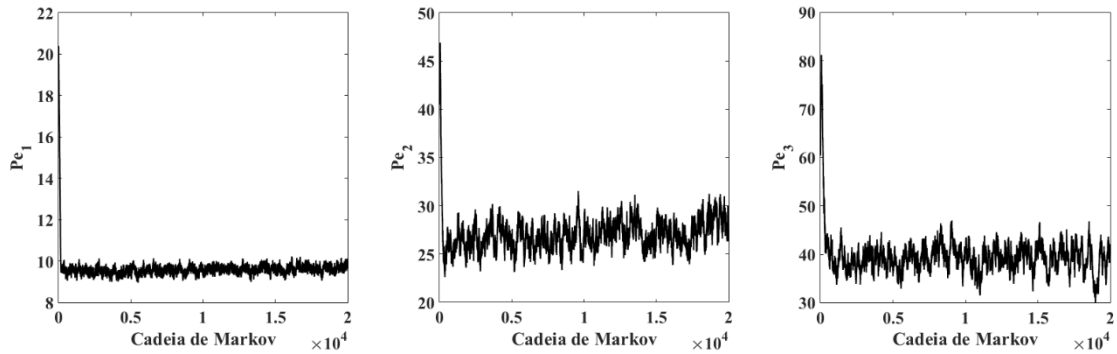


Figura 24– Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

A primeira questão de interesse é verificar se houve convergência das cadeias de Markov. Existem basicamente duas formas de avaliar a convergência: informal e formal.

A análise informal é por inspeção visual, colocando-se em um mesmo gráfico as trajetórias de todas as cadeias de Markov para cada parâmetro e verificando se os parâmetros convergiram para uma mesma região. Entretanto, considerando os problemas relacionados à baixa magnitude e a dependência linear mencionados na subseção anterior, o método informal não se torna atrativo, pois, normalmente, o que se observa nas pesquisas científicas (MOREIRA *et al.*, 2016; NAVEIRA-COTTA, 2008; ORLANDE *et al.*, 2019), é que esses problemas na matriz de sensibilidade acarretam em cadeias correlacionadas, cadeias sem aparente convergência e cadeias que requerem muitos estados de Markov para aquecimento .

A análise formal é por aplicação de ferramentas extras, como o Cálculo do Tempo de Autocorrelação Integrada (IACT) que aponta o número de amostras correlacionadas e a Estatística de Geweke, a qual verifica a metaestabilidade das cadeias, que é basicamente um teste de igualdade de médias para subamostras disjuntas de uma única cadeia de Markov.

Avaliando-se apenas informalmente a convergência das cadeias de Markov apresentadas nas Figuras 22-24, observa-se que nem todos os parâmetros apresentaram um comportamento convergente satisfatório, de forma que somente com a análise destas figuras não é possível definir quantas amostras foram necessárias para o aquecimento. Além disso, salvo as cadeias de Markov dos parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 , nenhuma outra atingiu equilíbrio em torno dos valores dos parâmetros exatos, que é o comportamento desejável no processo de verificação do algoritmo. Isso provavelmente ocorreu devido aos problemas de baixa magnitude e dependência linear que foram constatados durante a análise do Coeficiente de Sensibilidade Reduzido.

A convergência dos parâmetros começa a ocorrer quando o valor residual, que é o somatório das distâncias entre medidas experimentais/simuladas e estimadas, começa a ser constante. Matematicamente, esta informação pode ser traduzida como a minimização da distribuição de probabilidade *a posteriori*. Portanto, uma forma alternativa de avaliar a convergência da cadeia de Markov e definir a quantidade de amostras necessárias para o aquecimento é plotando-se os valores da *posteriori* ao longo das cadeias de Markov, Figura 25.

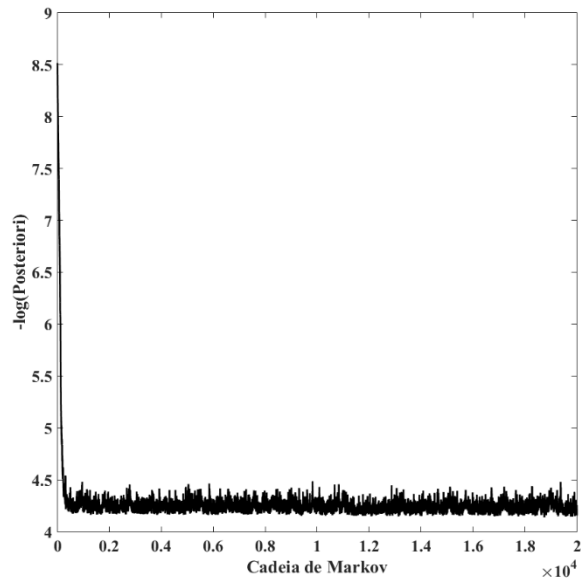


Figura 25 – Análise da distribuição de probabilidade a *posteriori* obtida com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

Observa-se na Figura 25 que a partir de aproximadamente 1.000 estados de Markov a amplitude oscilatória da cadeia diminui, portanto, adotou-se este valor como um período de aquecimento das cadeias de Markov e se utilizaram os 19.000 estados remanescentes para realizar a estimativa de parâmetros.

Para a realização do teste de Geweke, utilizaram-se as médias \bar{P}_j^a e \bar{P}_j^b obtidas conforme as Equações 47-48. A comparação entre as médias é apresentada na Figura 26.

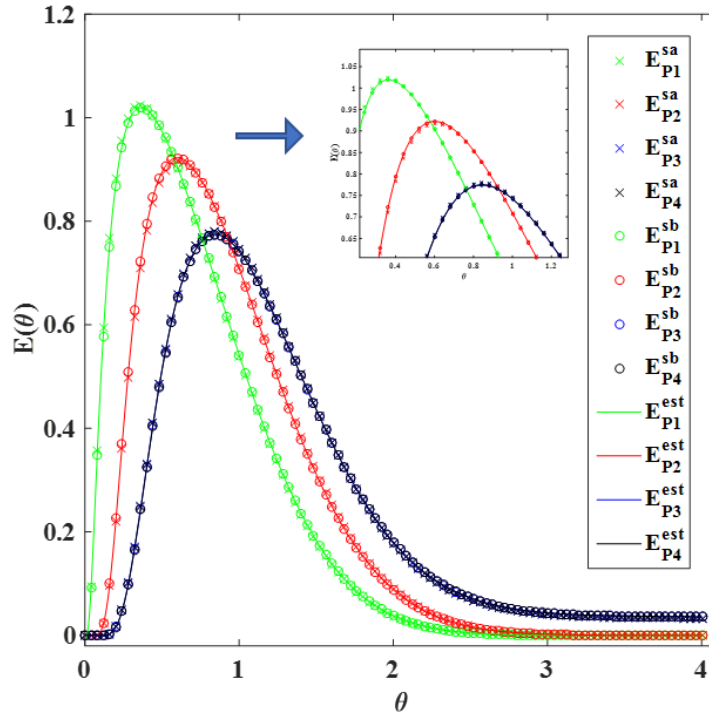


Figura 26 - Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas para $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

Na Figura 26, os resultados apresentados por linhas contínuas representam as curvas de $E(\theta)$ estimadas nos quatro pontos de coleta, os marcadores circulares são os resultados obtidos com 50% da cadeia de Markov e os marcadores com x são os relativos a 10% da cadeia de Markov. Com os resultados apresentados pela Estatística de Geweke na Figura 26, ficou nítido que realmente a cadeia de Markov convergiu, pois as médias dos parâmetros em diferentes estados foram capazes de reproduzir o perfis similares da variável de estado $E(\theta)$. Satisfazendo-se assim, o proposto por GEWEKE (1991), que quando $(\bar{P}_j^b - \bar{P}_j^a) \rightarrow 0$, a cadeia $\{P_j^1, P_j^2, \dots, P_j^s\}$ atingiu o equilíbrio.

A seguir, a Tabela 5 apresenta a estimativa média dos parâmetros obtidos com os estados de Markov do pós-aquecimento, utilizando-se medidas simuladas com 1% de incerteza em relação à solução exata.

Tabela 5 – Estimativa de parâmetros para medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo	Referência
k_1^*	0,0165	0,0121	0,0246	0,0090
k_2^*	0,0183	0,0094	0,0306	0,0500
k_3^*	0,0406	0,0374	0,0466	0,1000
α_1	0,0016	0,0012	0,0025	0,0010
α_2	0,0035	0,0018	0,0060	0,0100
α_3	0,0188	0,0175	0,0214	0,0500
Pe_1	8,9166	8,4156	10,9089	10
Pe_2	26,1930	22,6667	30,6186	30
Pe_3	35,0600	29,6166	42,0621	40

RIVEIRA *et al.* (2010) obtiveram resultados similares a este ao utilizar o Modelo PDE para avaliar o comportamento hidrodinâmico de um reator de placas paralelas ($0 < k^* < 0,04$; $0,0050 < \alpha < 0,0526$; $29 < Pe < 31$). Com isto, os autores concluíram que os fenômenos de transferência de massa e de formação de zonas estagnadas são pouco influentes no escoamento, se comparado com a influência da dispersão axial, sendo ela o motivo das curvas de DTR terem sido assimétricas.

APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020) também obtiveram resultados próximos a estes para o coeficiente de transferência de massa e para a fração de líquido retido na fase estagnada, ao usar o Modelo PDE para avaliar o comportamento hidrodinâmico de um reator, os valores foram: $0 < k^* < 0,0026$ e $0,0050 < \alpha < 0,1111$. Entretanto, os valores para o Pe foram diferentes, $2 < Pe < 6,7300$. Os autores concluíram que com baixos valores de k^* , há pequena transferência de massa entre a fase estagnada e a fase dinâmica. Os valores de α apontaram que há condições experimentais em que aproximadamente 11,11% do líquido flui em uma velocidade mais lenta em relação ao escoamento principal, e que nesta faixa de Pe , o escoamento está aproximando-se do tipo mistura perfeita.

FERREIRA *et al.* (2023a) utilizaram o Modelo PDE para estimar parâmetros de um reator aeróbio de leito fixo. Os resultados encontrados para o melhor traçador avaliado foram, em alta vazão, $0,0020 < k^* < 0,0032$; $0,1100 < \alpha < 0,1600$; $2,000 < Pe < 4,4000$ e, em baixa vazão, $0,0581 < k^* < 0,0615$; $0,5817 < \alpha < 0,6150$; $4,8000 < Pe <$

5,2500. Com as estimativas destes parâmetros, os autores afirmaram que o escoamento era não-ideal, com dispersão e com zonas estagnadas.

Portanto, analisando-se o valor dos parâmetros da Tabela 5 e os confrontando com os disponíveis na literatura, pode-se inferir pelos parâmetros $k_1^*, k_2^*, k_3^*, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ que os fenômenos de transferência de massa e formação de zona estagnadas não contribuíram significativamente no escoamento do RALF, pois os seus valores foram pequenos. Entretanto, os valores dos parâmetros Pe_1, Pe_2, Pe_3 apontaram que o escoamento está sendo influenciado por fenômenos difusivos que retiraram a idealidade do escoamento e que o escoamento está desviando-se consideravelmente do tipo mistura perfeita.

Além disso, analisando-se os valores obtidos em cada zona do reator, observam-se as seguintes tendências:

- O coeficiente de transferência de massa k^* aumentou com aumento do comprimento do reator. Este comportamento é explicado por conta da diferença da área disponível para realização da transferência de massa entre as zonas, já que o terceiro leito é 3x maior que o primeiro. Além disso, ILIUTA *et al.* (1996) afirmaram que o fenômeno de transferência de massa entre as fases estagnada e dinâmica é uma combinação de dois processos: um processo difusional predominante na direção perpendicular ao escoamento e um processo convectivo, predominante na direção do escoamento. E ambos são regidos pela forma de empacotamento e geometria do leito.

- A fração de líquido estagnado α também aumentou com o aumento do tamanho do reator. Este parâmetro depende do tamanho das partículas, da forma de empacotamento do leito e da natureza do líquido. Além disso, é resultado de um equilíbrio entre as forças de gravidade e as forças capilares (ILIUTA *et al.*, 1996).

Portanto, considerando que o leito do reator é formado por dois tipos diferentes de suporte imobilizante (argila expandida e esponja de poliuretano), é realmente esperando que os coeficientes de transferência de massa k^* e a fração de líquido estagnado α sejam diferentes em cada zona do reator.

- O Pe aumentou com o aumento do tamanho do reator. Um comportamento de fluxo empistonado é obtido quando o valor de Pe é maior que 100. Por outro lado, um comportamento de mistura perfeita é obtido quando o Pe tende a zero (LEVENSPIEL, 1999). Desta forma, analisando-se os valores de Pe da Tabela 5, observa-se que com o aumento do tamanho do reator, o escoamento foi tendendo a ser do tipo empistonado.

Por outro lado, analisando-se as estimativas de parâmetros obtidas com as medidas simuladas no cenário de 1% em relação à solução exata, verifica-se que a maioria dos parâmetros não apresentaram estimativa média próxima ao valor utilizado para a geração de medida simulada, mas que os valores máximos e mínimos de alguns parâmetros conseguiram englobar os valores de referência.

Este comportamento deve ser consequência dos problemas relacionados ao coeficiente de sensibilidade reduzido, conforme foi discutido na seção anterior e apresentado nas Figuras 19-21.

A estimativa de parâmetros foi utilizada para resolver o modelo direto. A comparação entre dados estimados e dados simulados com 1% de incerteza em relação à solução exata, com intervalo de credibilidade de 99%, nos quatro pontos de coleta do reator - PC₁, PC₂, PC₃, PC₄, será apresentada nas Figuras 27-30.

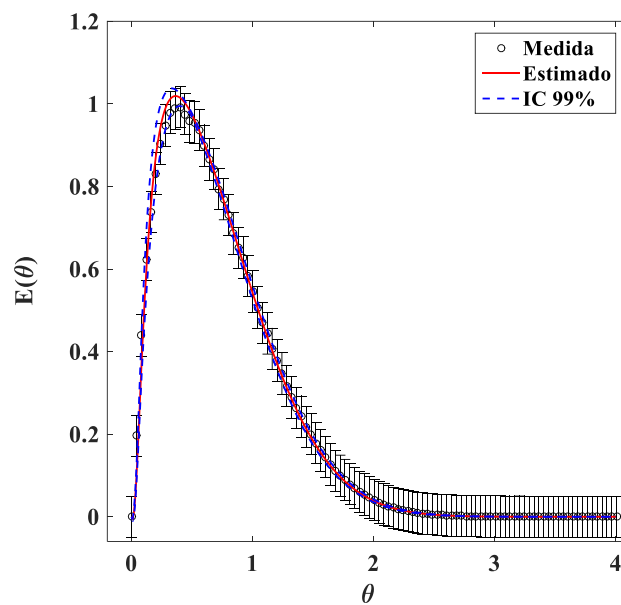


Figura 27 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

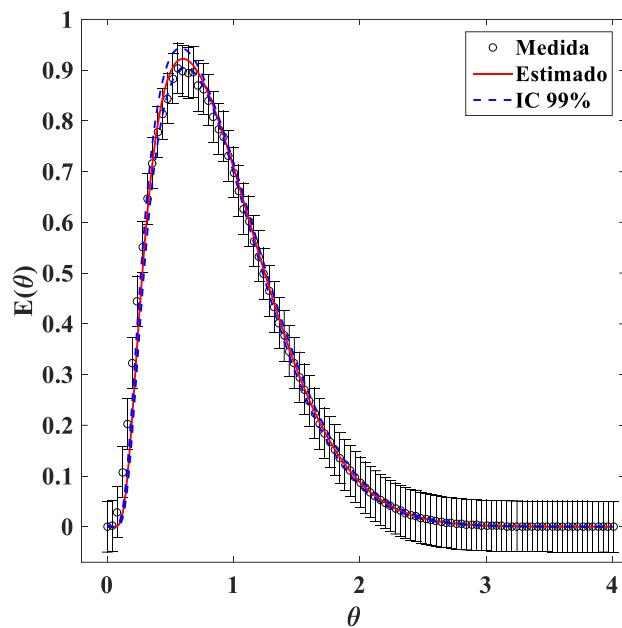


Figura 28 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em PC_2 com intervalo de credibilidade de 99%.

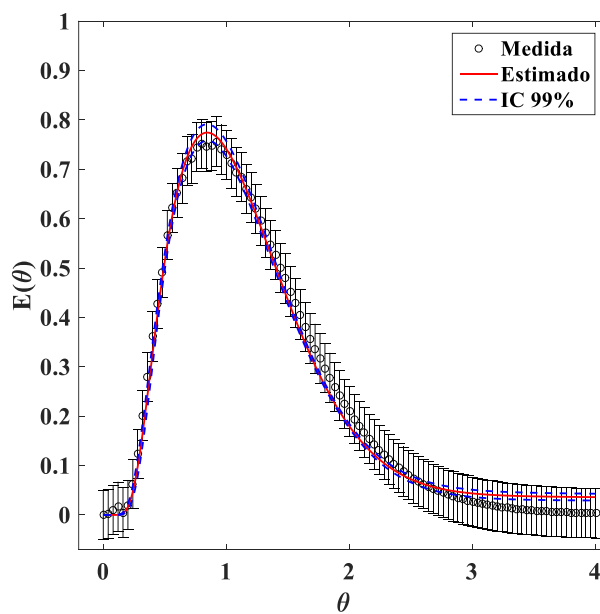


Figura 29 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em PC_3 com intervalo de credibilidade de 99%.

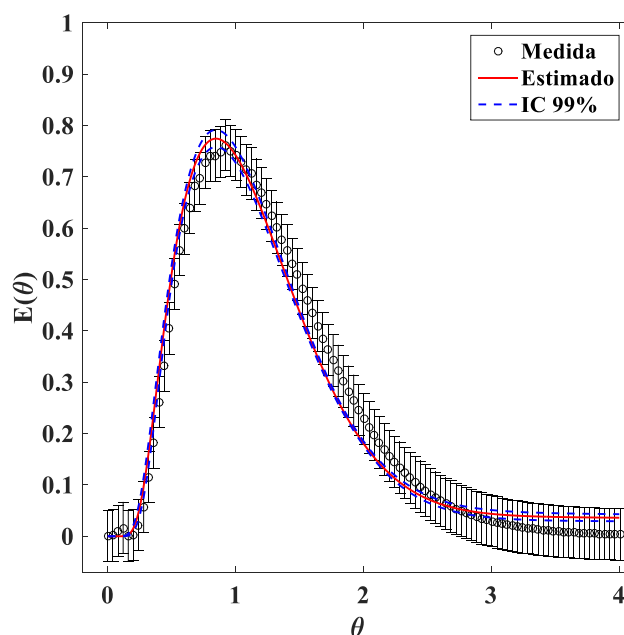


Figura 30 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

A partir da análise das Figuras 27-30, observa-se que em todos os pontos de medição – PC₁, PC₂, PC₃ e PC₄, o ajuste obtido foi excelente, haja vista que o Intervalo de Credibilidade (IC) foi capaz de englobar todas as medidas simuladas.

Além disso, observa-se que todas as curvas de $E(\theta)$ estimadas seguiram o comportamento de um pico inicial, seguido de um decaimento exponencial – conforme o esperado. Este comportamento é característico de reatores biológicos que possuem um escoamento não-ideal, com dispersão, curto-circuito e volume morto (FERREIRA *et al.*, 2023a). Estas anomalias podem ser avaliadas através da variância σ^2 e da assimetria s^3 , seus valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Determinação dos três momentos de DTR para os resultados obtidos com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

t_m			σ^2		s^3	
Teórico	Exp.	Modelo	Exp.	Modelo	Exp.	Modelo
1,0000	1,2490	1,2421	0,3528	0,3572	0,2078	0,1927

A partir dos dados apresentados na Tabela 6, calculando-se a diferença entre o tempo médio teórico e o tempo médio experimental, é possível detectar as possíveis anomalias presentes no escoamento do reator (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1957; SIMÕES, 2006). Como esta diferença foi negativa, há uma sinalização de que o escoamento está sendo influenciado pela anomalia de curto-circuito. Esta anomalia é consequência do mau empacotamento do leito, e ocorre quando a vazão volumétrica total se divide em duas, uma corrente principal e uma secundária, a qual faz com que o tempo médio experimental seja maior que o tempo médio teórico. Entretanto, pode-se dizer que a influência é muito pequena, já que o pico de $E(\theta)$ foi em torno de 1,0 (PEÑA *et al.*, 2006).

Apesar de o RALF ter apresentado consideráveis indícios de não-idealidade, que podem reduzir a sua eficiência por conta da redução do volume útil, os valores de variância σ^2 foram entre 0 e 1, e isto significa que o reator está bem projetado (NAUMAN, 2008).

Como os valores da assimetria s^3 foram maiores que zero, $s^3 > 0$, tem-se uma distribuição assimétrica à direita (BOSCH, 1998).

No intuito de avaliar a precisão do Modelo PDE ao ser aplicado em conjunto com funções matemáticas que consideram a variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator e compará-la com resultados da literatura, fez-se o cálculo do Erro Quadrático Médio da Raiz (RMSE) e do Coeficiente de Determinação (R^2). O RMSE mede a magnitude média do erro entre o valor previsto ($E(\theta)$ estimado) e o valor real ($E(\theta)$ simulado). Quanto menor o valor de RMSE, melhor a previsão do modelo matemático. O R^2 indica o quanto da variação dos dados experimentais/simulados é explicada pelo modelo matemático. Ele varia entre 0 e 1, sendo que 1 indica que o modelo matemático explica todos os dados experimentais/simulados, enquanto 0, significa que o modelo matemático não explica nenhum dos dados experimentais/simulados (JIERULA *et al.*, 2021).

A Tabela 7 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com 1% de incerteza em relação à solução exata. Esses resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator.

Tabela 7 - Resultados do RMSE e de R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com $\sigma_{med} = 1\%$ de incerteza em relação à solução exata.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,0014	0,9997
2	0,0018	0,9990
3	0,0006	0,9998
4	0,0006	0,9998

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 7, observa-se que o Modelo PDE proporcionou excelente ajuste aos dados simulados. O RMSE mostrou um valor baixíssimo, o que é muito bom, especialmente se avaliado em conjunto com os dados da literatura: FERREIRA *et al.* (2023a) utilizaram o Modelo PDE para realizar a caracterização hidrodinâmica de um reator aeróbio e obtiveram RMSE entre 0,6549 e 0,0090. FREITAS *et al.* (2017) utilizaram modelos matemáticos analíticos para avaliar a caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio-aeróbio e os valores de R^2 foram entre 0,071 e 0,990. KREUTS *et al.* (2018) também utilizaram 3 modelos hidrodinâmicos para realizar a caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio e os valores de R^2 foram entre 0,700 e 0,996.

A excelente concordância ocorreu mesmo com os parâmetros convergindo em uma região bem diferente da esperada, revelando que há diferentes combinações de parâmetros que são capazes de gerar perfis de $E(\theta)$ com comportamentos semelhantes. Isso pode ter ocorrido como consequência dos problemas diagnosticados durante a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido.

Buscando-se realizar maiores inferências sobre a consequência da baixa magnitude e da dependência linear no comportamento das cadeias de Markov, faz-se a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzido após a estimativa de parâmetros, conforme apresenta-se na Figura 31.

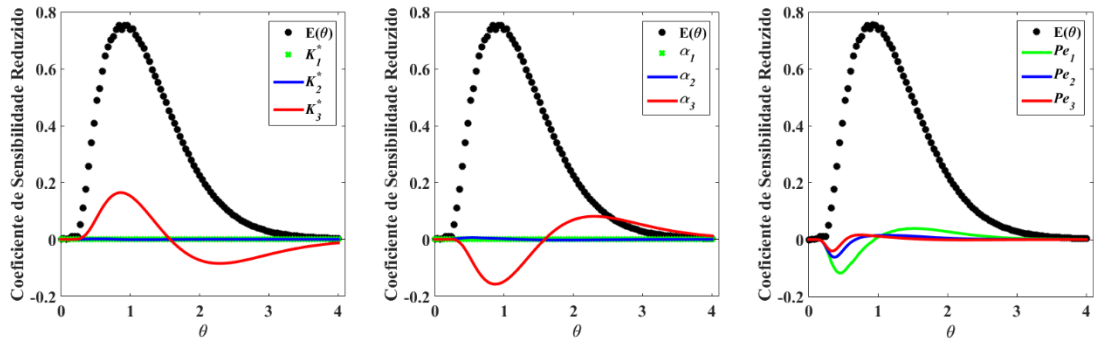


Figura 31 – Análise do coeficiente de sensibilidade com os parâmetros estimados para $E(\theta)$ com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata.

Conforme a Figura 31, a magnitude de todos os parâmetros estimados em relação à magnitude da variável de estado $E(\theta)$ é pequena e isto justifica os problemas de convergência das cadeias de Markov.

Verifica-se que os parâmetros k_1^*, k_2^* e α_1, α_2 possuem magnitude zero, por isso durante a evolução das cadeias de Markov o passeio aleatório realizado por eles foi oscilando em torno do valor utilizado no estado inicial. O Pe_1 foi o único parâmetro da primeira zona que apresentou magnitude diferente de zero e conseguiu proporcionar boa convergência, inclusive, o seu valor estimado foi bem próximo ao valor do parâmetro de referência.

Por fim, a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido após a estimativa de parâmetros apontou que a maior sensibilidade se encontra na matriz de medidas experimentais coletados na terceira zona, isto significa que os parâmetros k_3^*, α_3 e Pe_3 são os mais influentes nas curvas de $E(\theta)$. Portanto, durante um planejamento experimental seria mais interessante aumentar a quantidade de medidas experimentais neste ponto de coleta do que na primeira e segunda zona do RALF.

6.3.2 – Resultados com medidas simuladas a $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata

A verificação também foi realizada com medidas simuladas obtidas com $\sigma_{med} = 5\%$ de incerteza em relação à solução exata. O passo de procura w , a quantidade de estados de Markov NE , a quantidade de blocos N_{block} e a prescrição da *priori* foram os mesmos

utilizados no processo de estimativa de parâmetros apresentados na subseção anterior. As Figuras 32-35 apresentam a evolução das cadeias de Markov para todos os parâmetros.

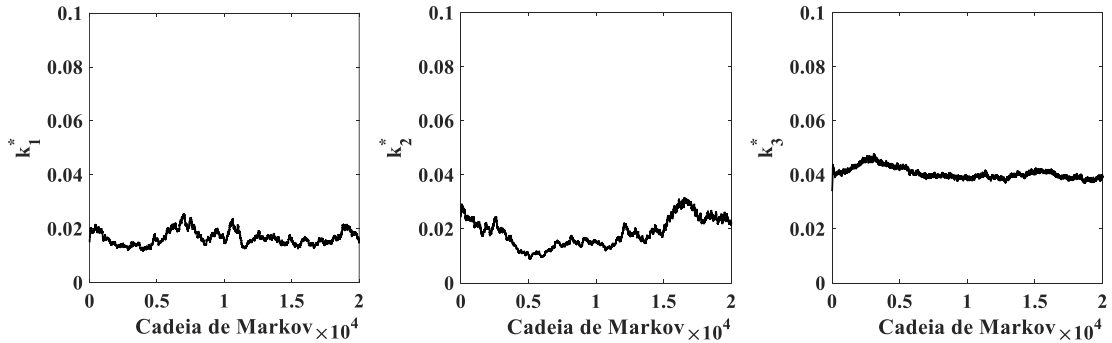


Figura 32 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

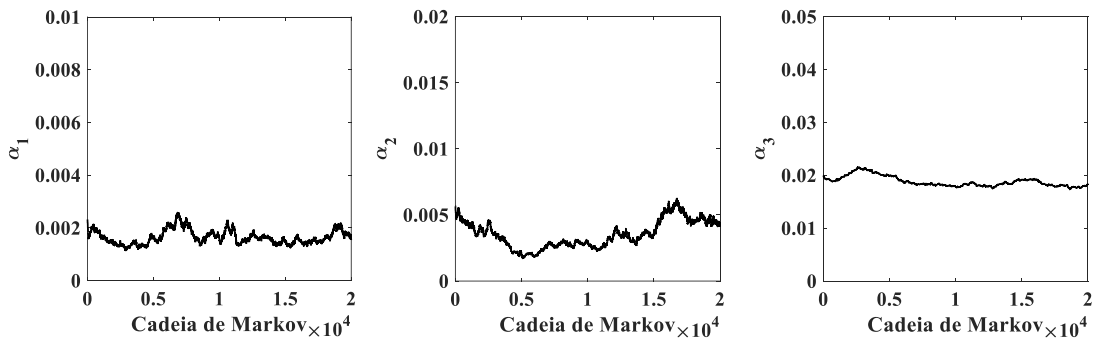


Figura 33 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

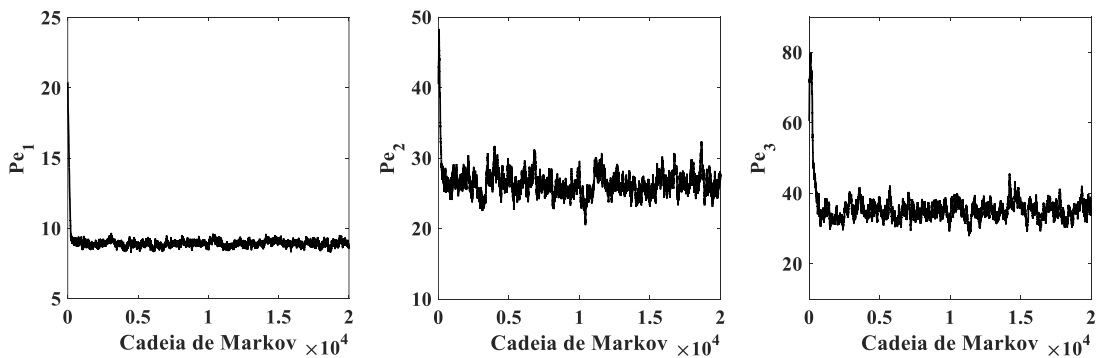


Figura 34 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Analisando-se as Figuras 32-34, verifica-se que a evolução das cadeias de Markov obtidas com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ apresentaram comportamento semelhante ao que foi apresentado para as medidas simuladas com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata:

- (i) Melhor convergência da cadeia de Markov apenas para os parâmetros obtidos na posição PC_3 ;
- (ii) Não houve recuperação da maioria dos valores dos parâmetros exatos durante a estimativa;
- (iii) Problemas de dependência linear entre os parâmetros Pe_1, Pe_2, Pe_3 devidamente contornados com a utilização do Algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos.

Como os parâmetros $k_1^*, k_2^*, \alpha_1, \alpha_2$ não pararam de oscilar, ainda não é possível afirmar se houve ou não convergência e se houve, qual foi a quantidade de amostras necessárias para o aquecimento. Portanto, a análise logarítmica da distribuição de probabilidade *a posteriori* pode esclarecer se de fato houve a minimização da função de verossimilhança e quantos estados de Markov foram necessários até que a cadeia de Markov atingisse a desejável convergência (Figura 35).

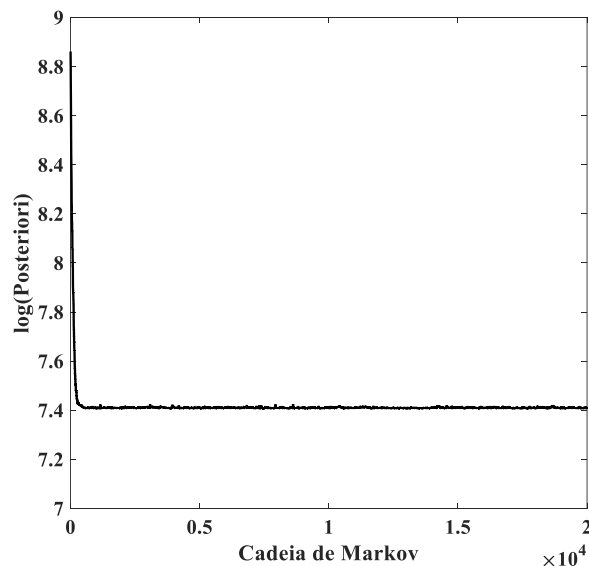


Figura 35 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Com base na Figura 33, observa-se que a partir de 1.000 estados de Markov, a distribuição de probabilidade *a posteriori* passou a assumir um valor médio constante, pois começou a oscilar em torno de uma região. Com isso, pode-se inferir que a função de verossimilhança foi minimizada e que o algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos desempenhou o seu papel. Portanto, foram consideradas 1.000 amostras necessárias para o aquecimento e foram utilizadas as 19.000 amostras remanescentes para realizar inferências estatísticas e para fazer o teste de Geweke e de IACT.

A Figura 36 apresenta a comparação entre as médias de $E(\theta)$ obtidas com diferentes médias de parâmetros \bar{P}_j^a e \bar{P}_j^b obtidas conforme as Equações 47-48.

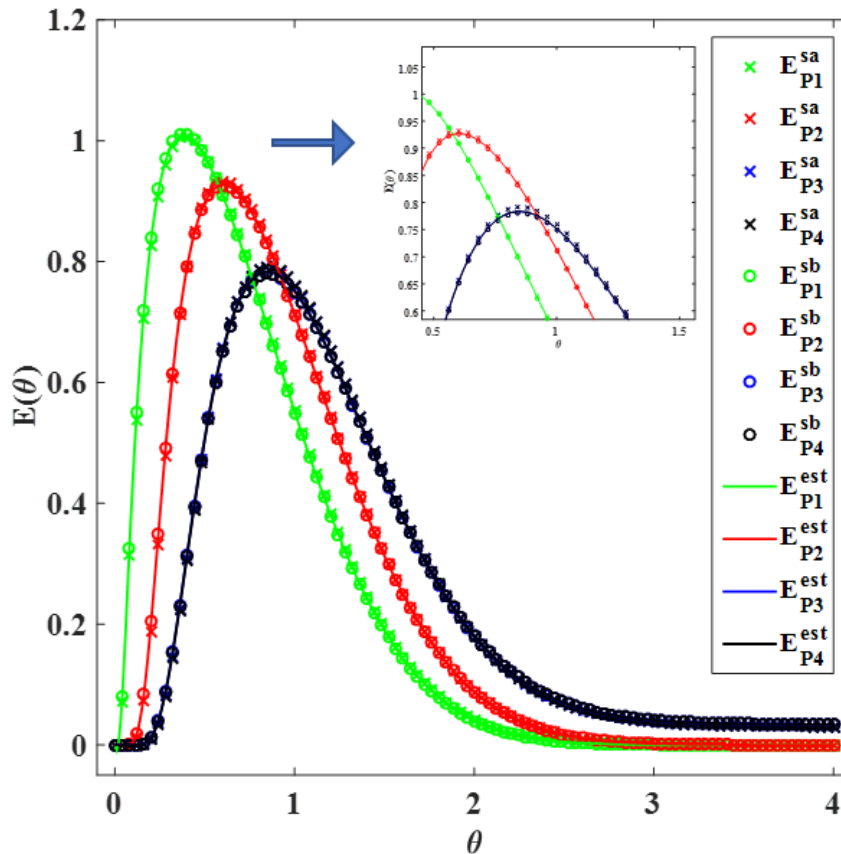


Figura 36 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas simuladas geradas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

A partir da análise da Figura 36, verifica-se que nos quatro pontos de medição, a comparação entre as médias apresentou resultado satisfatório, corroborando o

pressuposto de convergência das cadeias de Markov apresentado durante a plotagem do gráfico logarítmico da distribuição de probabilidade *a posteriori*. O próximo passo, portanto, é apresentar a estimativa média, mínima e máxima dos parâmetros obtida com as 19.000 amostras remanescentes da cadeia de Markov (Tabela 8).

Tabela 8 – Estimativa de parâmetros para medidas simuladas com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo	Referência
k_1^*	0,0160	0,0135	0,0210	0,0090
k_2^*	0,0244	0,0182	0,0304	0,0500
k_3^*	0,0397	0,0375	0,0419	0,1000
α_1	0,0016	0,0013	0,0021	0,0010
α_2	0,0046	0,0024	0,0059	0,0100
α_3	0,0184	0,0175	0,0193	0,0500
Pe_1	8,9503	8,5309	9,3289	10
Pe_2	26,3235	23,7411	29,7201	30
Pe_3	35,5559	31,0236	41,1895	40

Analisando-se a Tabela 8, observa-se que há concordância entre os valores dos parâmetros estimados a partir de medidas simuladas a $\sigma_{med} = 5\%$ e $\sigma_{med} = 1\%$ em relação a solução exata, pois os valores médios dos parâmetros estimados no cenário de $\sigma_{med} = 5\%$ foram próximos aos estimados a $\sigma_{med} = 1\%$, portanto, estes valores também estão em concordância com a literatura, a citar: RIVEIRA *et al.* (2010), APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020), FERREIRA *et al.* (2023a) e ILIUTA *et al.* (1996). Conseqüentemente, os valores dos parâmetros estimados através das funções matemáticas também apresentaram a mesma tendência crescente.

Os valores da estimativa de parâmetros apresentados na Tabela 8 foram utilizados para calcular $E(\theta)$ estimada. As Figuras 37- 40 apresentam a comparação entre a medida estimada e a medida simulada com $\sigma_{med} = 5\%$, em todos os quatro pontos de medição, bem como, os seus respectivos intervalos de credibilidade.

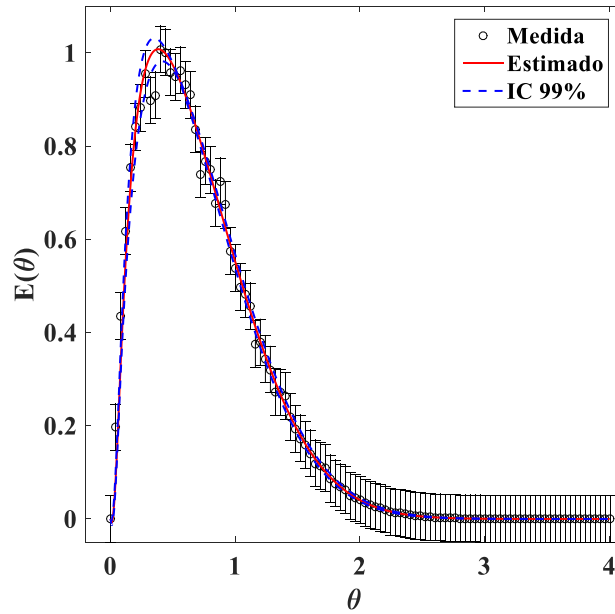


Figura 37 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC_1 com intervalo de credibilidade de 99%.

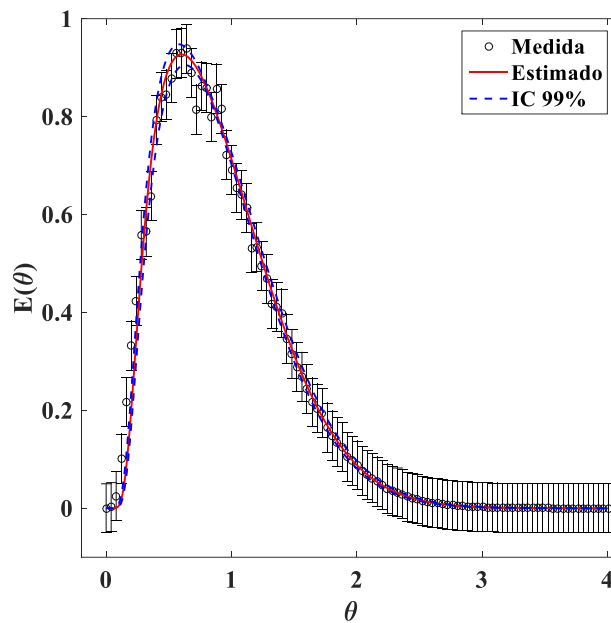


Figura 38 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC_2 com intervalo de credibilidade de 99%.

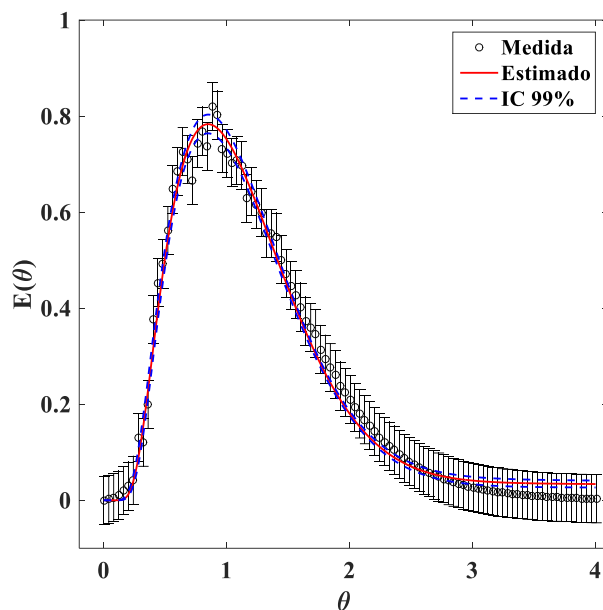


Figura 39 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

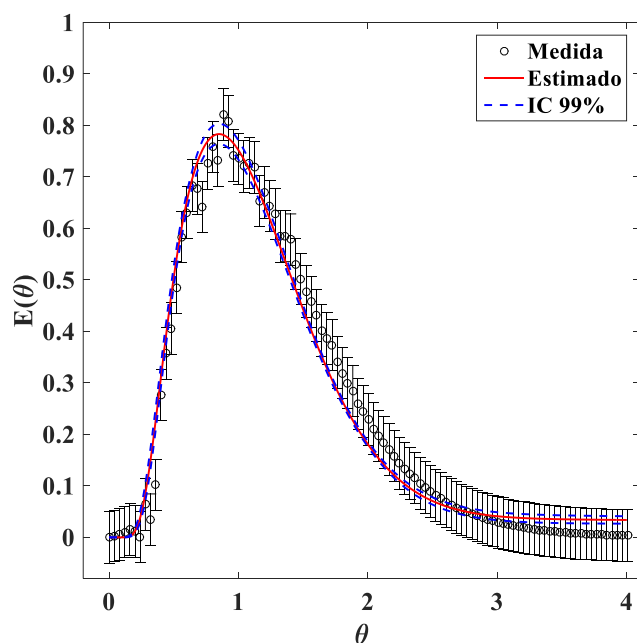


Figura 40 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ simulada com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

Conforme apresentou-se nas Figuras 37-40, a comparação de $E(\theta)$ entre os dados simulados com 5% de incerteza e os estimados apontou excelente concordância em todos

os pontos de medição. Além disso, observa-se novamente a formação de um pico inicial de $E(\theta)$, seguido de um decaimento exponencial, o qual sugere que o escoamento é não-ideal, com dispersão, curto-circuito e volume morto. A Tabela 9 apresenta os valores do t_m , σ^2 , s^3 para os resultados obtidos com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

Tabela 9 – Determinação dos três momentos de DTR para os resultados obtidos com $\sigma_{med} = 5\%$ em relação à solução exata.

t_m		σ^2		s^3		
Teórico	Exp.	Modelo	Exp.	Modelo	Exp.	Modelo
1,0015	1,2999	1,3125	0,3835	0,3862	0,2073	0,1930

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 9 e do conhecimento abordado sobre t_m , σ^2 , s^3 , tem-se que o escoamento está sendo influenciado pela anomalia de curto-circuito de forma mais acentuada do que foi apresentado nos resultados obtidos com $\sigma_{med} = 1\%$ em relação à solução exata. Apesar disso, os valores da variância σ^2 continuam entre 0 e 1, corroborando a ideia de que o reator está bem projetado (NAUMAN, 2008).

A Tabela 10 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com 5% de incerteza em relação à solução exata. Esses resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator.

Tabela 10 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas simuladas obtidas com $\sigma_{med} = 5\%$ de incerteza em relação à solução exata.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,0020	0,9995
2	0,0019	0,9990
3	0,0008	0,9996
4	0,0007	0,9997

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que embora RMSE e R^2 tenham apresentado alguns valores superiores àqueles da Tabela 7, o Modelo PDE também proporcionou excelente ajuste aos dados simulados com 5% de incerteza

em relação à solução exata, especialmente, se comparado com os valores disponíveis na literatura em FERREIRA *et al.* (2023a) – $0,0090 < \text{RMSE} < 0,6549$ –, FREITAS *et al.* (2017) – $0,071 < R^2 < 0,990$ – e KREUTS *et al.* (2018) – $0,070 < R^2 < 0,990$.

Pode-se concluir que o algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos desempenhou corretamente o objetivo proposto, que é fundamentalmente, apontar a combinação de parâmetros capaz de gerar a variável de estado $E(\theta)$ com pequenos resíduos em relação aos dados simulados.

Nota-se ainda que a amostragem em blocos conseguiu contornar os problemas de dependência linear apresentados pelos parâmetros, pois as cadeias de Markov não apresentaram comportamentos iguais entre si. Além disso, mesmo com os problemas de baixa magnitude, os parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 exibiram cadeias de Markov com convergência informal.

Portanto, o fato das cadeias de Markov dos demais parâmetros não terem exibido convergência informal não significa que a utilização do MCMC tenha sido inapropriada. Mas, pode-se inferir que este comportamento é decorrente do modelo matemático utilizado, o qual possui parâmetros que influenciam pouco no fenômeno analisado, ou seja, é uma dificuldade contida na formulação do problema direto.

Ademais, é válido mencionar que estes problemas relacionados à matriz de sensibilidade do Modelo PDE também foram apontados por outros autores: SICARDI *et al.* (1979), YANG *et al.* (1990) e ILIUTA *et al.* (1996). Segundo eles, embora a estimativa de parâmetros não seja precisa, o conhecimento sobre a ordem de grandeza que estes parâmetros podem assumir é importante para o projeto de reatores anaeróbios.

A Figura 41 apresenta a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido utilizando-se os valores dos parâmetros estimados.

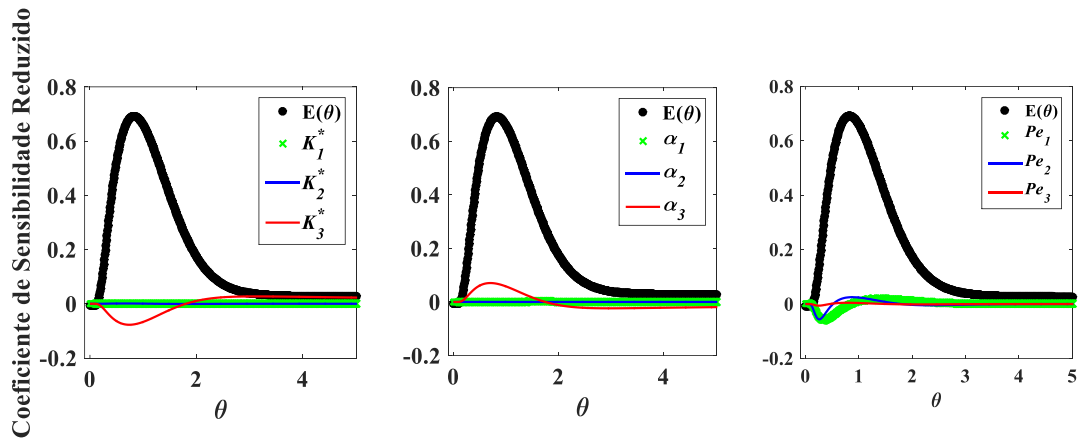


Figura 41 – Análise do coeficiente de sensibilidade com os parâmetros estimados para $E(\theta)$ com $\sigma_{med} = 5\%$ de incerteza em relação à solução exata.

A Figura 41 mostra que neste cenário simulado há apenas quatro parâmetros com magnitude considerável: k_3^* , α_3 , Pe_1 e Pe_2 . Os demais não apresentaram magnitude e certamente foi isto que dificultou a estimativa de parâmetros via Problema inverso.

6.3 – VALIDAÇÃO DO ALGORITMO

Nesta subseção, apresenta-se os resultados obtidos com a utilização das medidas experimentais da função de Distribuição do Tempo de Residência, $E(\theta)$, a partir da utilização dos traçadores eosina Y, azul de bromofenol e verde de bromocresol. Optou-se por apresentar primeiramente os resultados relacionados aos experimentos em alta vazão e posteriormente, os relacionados aos experimentos em baixa vazão. Cada subseção contém o diagnóstico de convergência das cadeias de Markov, a estimativa de parâmetros e a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido realizada com o valor médio dos parâmetros estimados via Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

O algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos foi implementado assumindo-se as mesmas hipóteses citadas durante a etapa de verificação do algoritmo e adotando-se os mesmos valores para os estados iniciais dos parâmetros a serem estimados.

6.3.1 Estimativa de parâmetros dos experimentos em alta vazão

6.3.1.1 Eosina y em alta vazão

As Figuras 42-44 apresentam a evolução das cadeias de Markov para todos os parâmetros contidos na formulação do Modelo PDE obtidos com medidas experimentais do traçador eosina y em alta vazão.

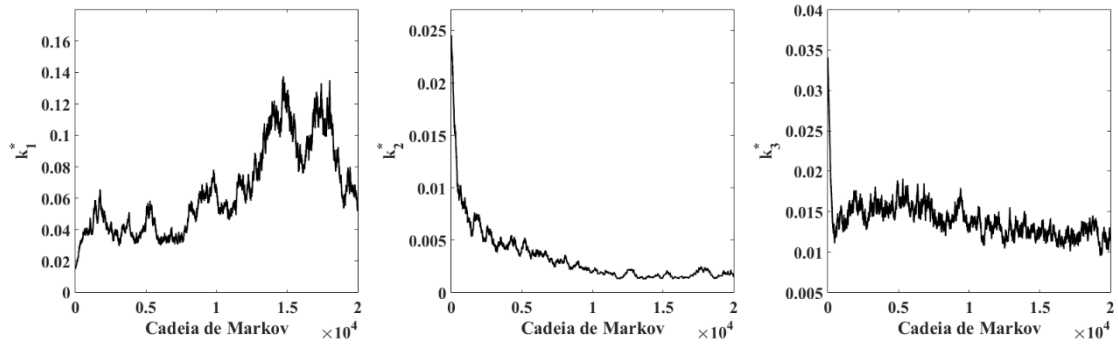


Figura 42 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.

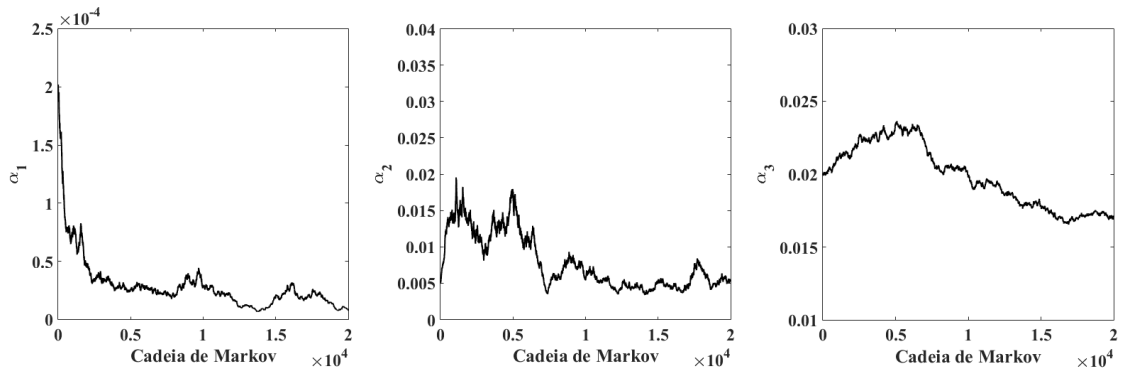


Figura 43 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.

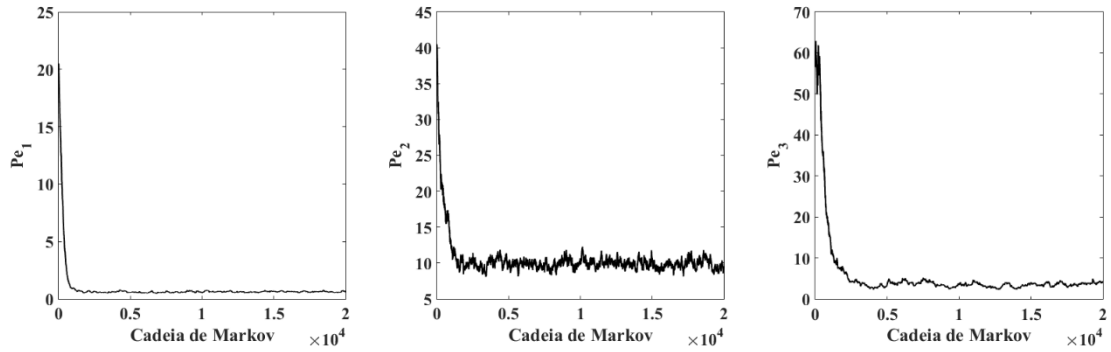


Figura 44 - Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.

Analisando-se a evolução das cadeias de Markov apresentadas acima, observa-se que os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* , a_1 , a_2 e a_3 exibiram dificuldade de convergência das cadeias de Markov, mas que os parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 convergiram adequadamente. Estes comportamentos podem ser explicados por conta dos problemas de dependência linear e de baixa magnitude dos parâmetros contido na formulação do problema direto. Por conta disso, ainda não se pode afirmar quantos estados de Markov foram necessários para o aquecimento e toma-se esta decisão somente a partir da análise logarítmica da distribuição de probabilidade *a posteriori* (Figura 45).

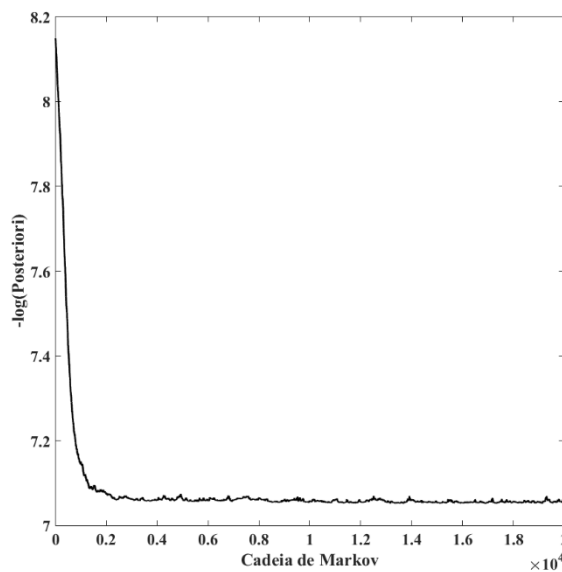


Figura 45 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador EY em alta vazão.

Analisando-se a Figura 45, tem-se que a convergência foi atingida após a realização de aproximadamente 4.000 processos iterativos, com isso, as primeiras 4.000 amostras foram chamadas de aquecimento e foram descartadas e com as 16.000 amostras remanescentes fez-se as inferências estatísticas.

A Figura 46 apresenta o resultado do teste de Geweke, que é a comparação entre as médias de $E(\theta)$ provenientes dos parâmetros \bar{P}_j^a e \bar{P}_j^b obtidos conforme as Equações 47- 48 e de $E(\theta)$ obtida a partir das medidas experimentais de EY em alta vazão.

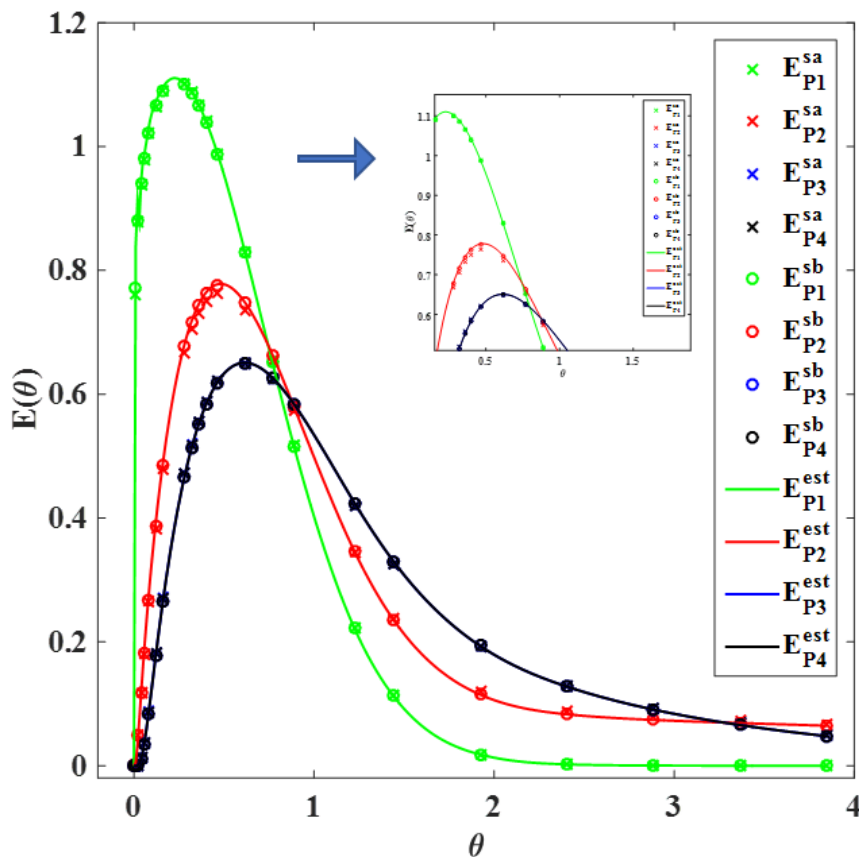


Figura 46 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas estimadas para EY em alta vazão.

Analisando-se a Figura 46, observa-se que há uma excelente concordância entre os perfis de $E(\theta)$ obtida com amostras de diferentes faixas das cadeias de Markov e as medidas estimadas para EY em alta vazão. Isso ocorreu em todos os quatro pontos de medição. Finalizando-se a avaliação da convergência via técnica de Geweke, o próximo

passo é apresentar a estimativa média, mínima e máxima dos parâmetros obtida com as 16.000 amostras remanescentes da cadeia de Markov (Tabela 11).

Tabela 11 – Estimativa de parâmetros do traçador EY em alta vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0957	0,0541	0,1337
k_2^*	0,0017	0,0013	0,0024
k_3^*	0,0121	0,0097	0,0142
α_1	$1,74 \times 10^{-3}$	$7,86 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-5}$
α_2	0,0051	0,0035	0,0082
α_3	0,0173	0,0166	0,0182
Pe_1	0,0633	0,5424	0,7421
Pe_2	9,8286	8,3988	11,5519
Pe_3	3,6453	2,5256	4,8159

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 11 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* e os comparando com os valores encontrados para o coeficiente de transferência de massa em outros trabalhos científicos (RIVEIRA *et al.* (2010), $0 < k^* < 0,04$; APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020), $0 < k^* < 0,0026$), observa-se que assim como nestes trabalhos, o fenômeno de transferência de massa quantificado foi pouco influente no escoamento, uma vez que seus valores são pequenos nos três leitos do reator. O processo de transferência de massa entre fases estagnada e dinâmica depende fortemente da turbulência no leito e da localização de zonas estagnadas (ILIUTA *et al.*, 1996). Como o processo de transferência de massa foi pequeno, espera-se, que o fenômeno de turbulência (quantificado por Pe) e a localização de zonas estagnadas (quantificado por α), também sejam pequenos – exatamente o que aconteceu.

Os valores da fração do líquido retido na fase estagnada tenderam a zero em todos os leitos, $\alpha \rightarrow 0$, logo, pode-se inferir que praticamente não houve zonas estagnadas, especialmente no primeiro leito, em que $\alpha_1 = 1,74 \times 10^{-3}$. Esses valores foram bem

inferiores a outros encontrados na literatura, e isto é muito positivo, a citar, os autores FERREIRA *et al.* (2023a), que utilizaram o Modelo PDE para realizar a caracterização de um reator aeróbio de leito fixo e obtiveram para o traçador eosina y experimentado em alta vazão o valor de $1,1787 < \alpha < 1,2600$.

Analisando-se os valores de Pe , pode-se observar que no primeiro leito, o escoamento está tendendo a ser do tipo mistura perfeita, pois $Pe \rightarrow 0,0633$. Enquanto que nos leitos subsequentes há dispersão, apesar de estar diminuindo. Esses valores também foram bastante satisfatórios se comparados com outros estudos que avaliaram o comportamento hidrodinâmico de reatores: FREITAS *et al.* (2017) desenvolveram experimentos em um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com o traçador eosina Y e os valores de Pe foram em torno de 2. KREUTZ *et al.* (2018) desenvolveram experimentos em um reator anaeróbio de leito fixo com o traçador eosina y e o valor de Pe foi 3,333.

Os valores médios dos parâmetros apresentados na Tabela 11 foram utilizados para calcular $E(\theta)$ estimada. As Figuras 47-50 apresentam a comparação entre a medida estimada e a medida experimental do traçador eosina y obtido em alta vazão, em todos os 4 pontos de medição, bem como, os seus respectivos Intervalos de Credibilidade.

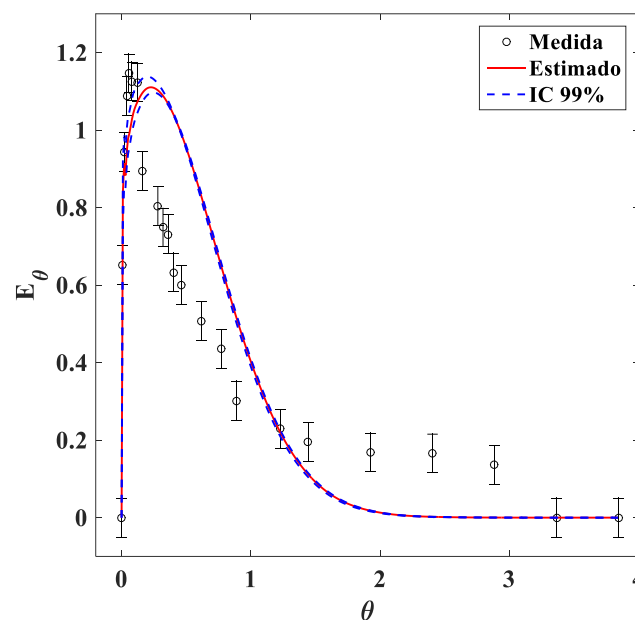


Figura 47 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

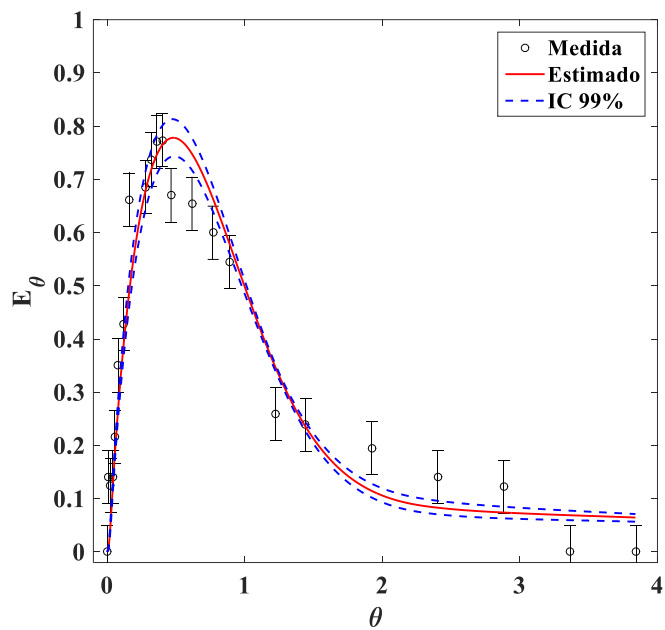


Figura 48 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC₂ com intervalo de credibilidade de 99%.

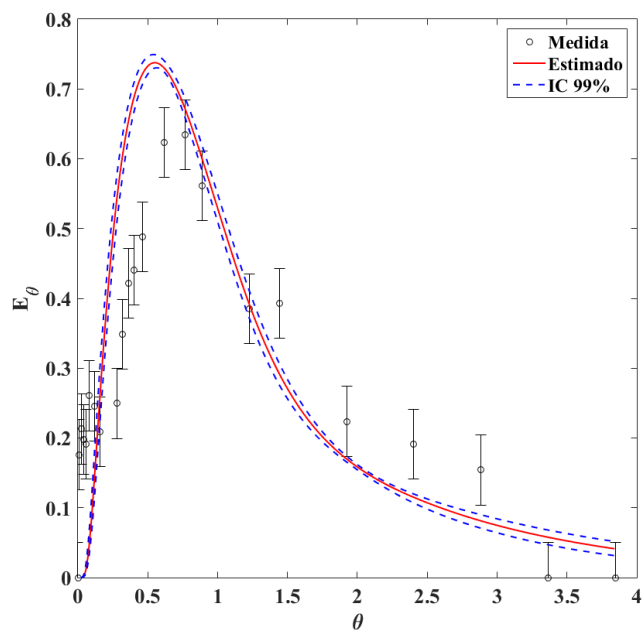


Figura 49 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

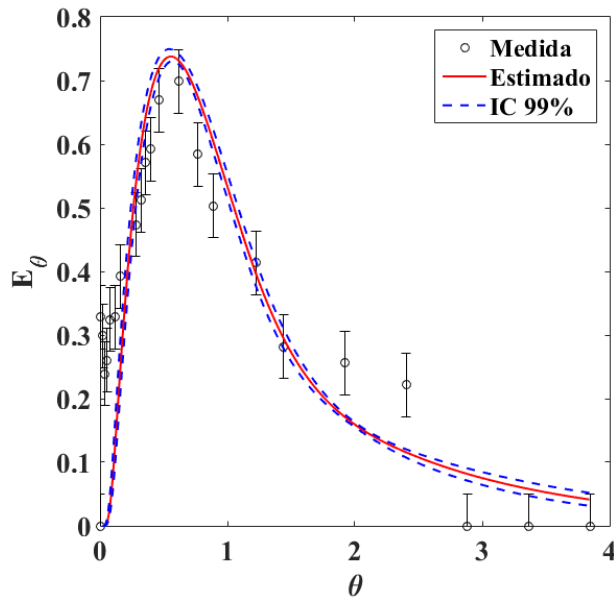


Figura 50 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em alta vazão em PC4 com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 12 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em alta vazão. Esses resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. A Figura 51 apresenta a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade. Foram feitas estas duas avaliações para que RMSE e R^2 possam ser comparados com outros resultados da literatura que foram obtidos de forma determinística, enquanto que o cálculo da distância levando-se em conta o IC é para manter a coerência deste trabalho com seus resultados probabilísticos.

Tabela 12 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em alta vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,2104	0,8412
2	0,0721	0,9874
3	0,1192	0,9726
4	0,1386	0,8682

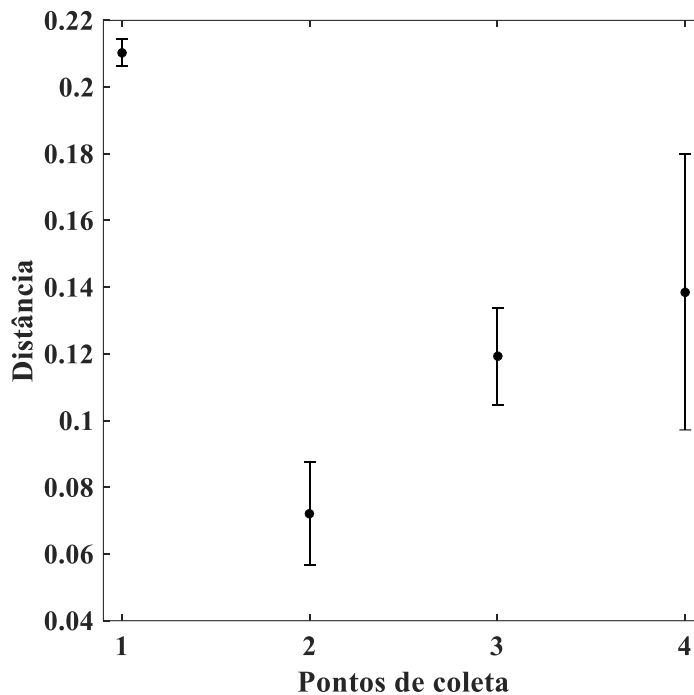


Figura 51 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a eosina y em alta vazão.

Observa-se que a comparação exibida na Figura 47 não foi tão boa e isto foi corroborado com os valores de RMSE, R^2 e da distância entre dados experimentais e estimados, que foram os maiores dentre os obtidos com o traçador eosina y em alta vazão. Analisando-se a disposição dos dados experimentais que compõe a curva $E(\theta)$ em PC_1 , vê-se a formação de dois picos de $E(\theta)$, o primeiro é imediatamente após a injeção do traçador e o segundo, que ocorre aproximadamente em $\theta = 2,5$. Este fenômeno é chamado de curto-circuito e ocorre quando a vazão volumétrica se divide em duas parcelas que ocasionam a formação dos dois picos (BÉRARD *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2023a ; FOGLER, 2009; KHOR *et al.*, 2023). Deste modo, infere-se que o Modelo PDE não apresentou um ajuste tão satisfatório aos dados experimentais em PC_1 porque a formulação matemática dele não engloba a existência da anomalia de curto-circuito.

FREITAS *et al.* (2017) utilizaram três modelos hidrodinâmicos para avaliar o desempenho de um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo a partir de experimentos com eosina y em alta vazão e os valores de R^2 foram, respectivamente, iguais a 0,4630; 0,8730 e 0,9740. KREUTZ *et al.* (2018) também utilizaram três modelos hidrodinâmicos para avaliar o desempenho de um reator anaeróbio de leito fixo a partir de experimentos com

eosina y em alta vazão e os valores de R^2 foram, respectivamente, iguais a 0,33; 0,72 e 0,96. Frente a isto, observa-se que o Modelo PDE mostrou-se como um excelente modelo matemático para realizar a previsão de medidas experimentais de reatores biológicos, realizando, inclusive, a predição de medidas intermediárias.

De acordo com a Figura 51, a melhor estimativa de $E(\theta)$ foi em PC₂, com isto, pode-se inferir que os parâmetros desta zona do reator possuem maior sensibilidade em relação aos demais. Esta informação será confirmada em subseções posteriores.

Nos pontos de medição PC₂, PC₃ e PC₄ os ajustes foram bastante satisfatórios, uma vez que a grande maioria dos dados experimentais foram incorporados no Intervalo de Credibilidade de 99%. Entretanto, os picos duplos continuaram presentes nas curvas de $E(\theta)$ nestes três últimos pontos de medição e foram exatamente estes que não foram englobados pelo IC, demonstrando novamente a carência da adoção de um parâmetro hidrodinâmico que adotasse tal anomalia.

Além disso, em todos os pontos de medição há a formação de cauda longa, que é o fenômeno que distorce a simetria gaussiana das curvas de $E(\theta)$. Este comportamento é bastante comum nas curvas de DTR, conforme pôde ser observado nas pesquisas de STEGEMAN *et al.* (1996), DÍAZ e DURÁN (1997), ILIUTA *et al.* (1999), PETERSEN e PETRIE (2000), LIMA (2005), KREUTS *et al.* (2018); BÉRARD *et al.* (2020) e FERREIRA *et al.* (2023a).

Na formulação do modelo matemático PDE, o coeficiente de dispersão axial é inserido para explicar este fenômeno de cauda longa e melhorar as previsões de $E(\theta)$, entretanto, o Modelo PDE é mais adequado para prever escoamento de reatores imobilizados com partículas não porosas (STEGEMAN *et al.*, 1996), pois as partículas porosas podem conter uma quantidade considerável de líquido em seus poros que dão origem a uma distorção adicional nas curvas de DTR devido a difusão intrapartícula (CHARPENTIER *et al.*, 1971; MIDOUX e CHARPENTIER, 1973; YANG *et al.*, 1990). Portanto, frente aos resultados apresentados para $E(\theta)$ obtidos com o traçador eosina y em alta vazão, pode-se concluir que uma opção para se obter previsões de $E(\theta)$ mais próximas das medidas experimentais seria a incorporação da contribuição da difusão intrapartícula no sistema de equações 9.

6.3.1.2 Azul de bromofenol em alta vazão

A obtenção da estimativa de parâmetros para o traçador azul de bromofenol em alta vazão seguirá a mesma ordem cronológica apresentada para o traçador eosina y. A seguir apresenta-se a evolução das cadeias de Markov para os parâmetros contidos no Modelo PDE, Figuras 52-54, e na sequência, a análise da distribuição de probabilidade *a posteriori*, Figura 55.

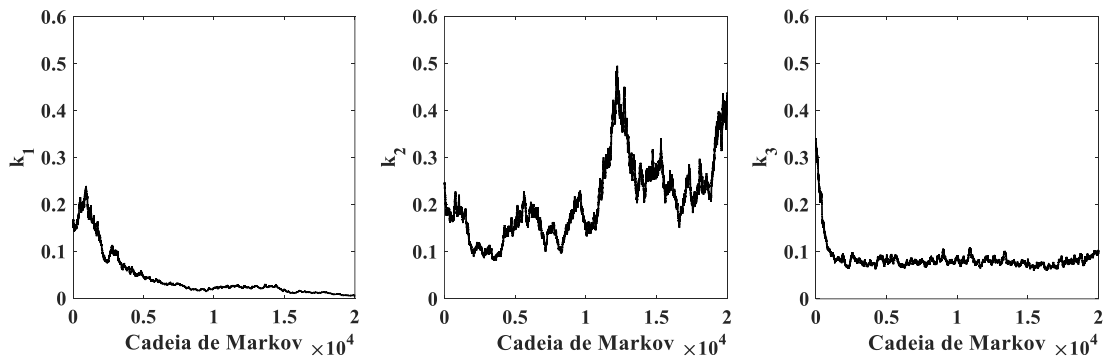


Figura 52 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.

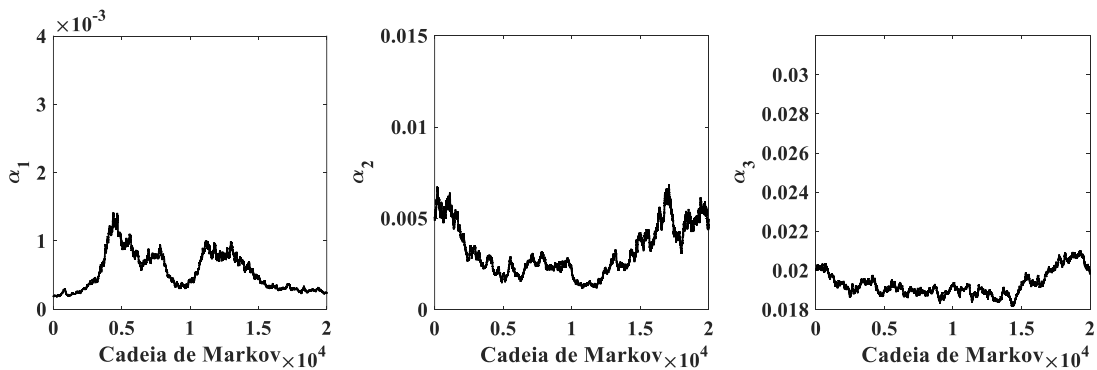


Figura 53 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.

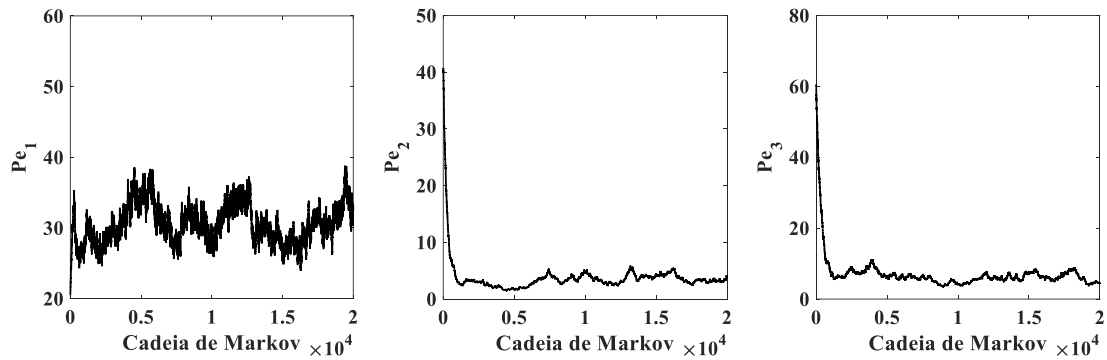


Figura 54 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.

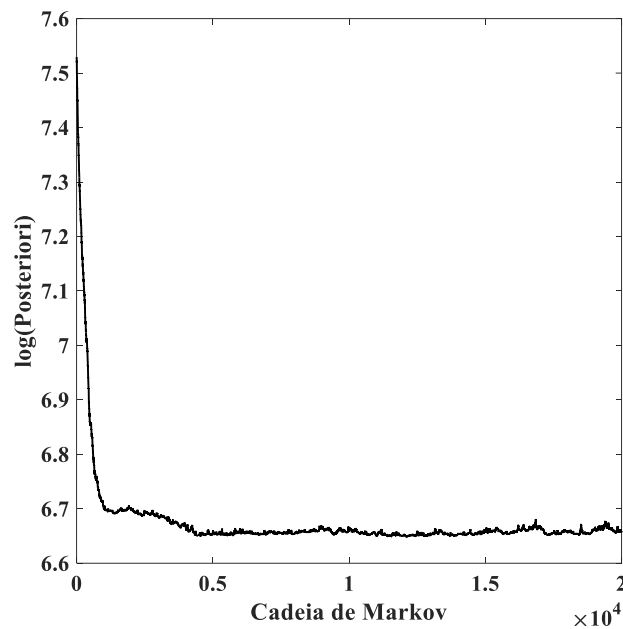


Figura 55 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador AB em alta vazão.

Analisando-se as Figuras 52-54, observam-se dificuldades de convergência entre os parâmetros k_1^* , k_2^* , α_1 , α_2 e α_3 , mas que os parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 convergiram de forma satisfatória. Estes comportamentos devem ser consequência dos problemas de baixa magnitude dos parâmetros.

Apesar disso, a Figura 55 apontou que houve convergência das cadeias de Markov para o traçador azul de bromofenol em alta vazão e que para isso, foram necessários 5.000

estados de Markov para o aquecimento. Logo, os 15.000 remanescentes foram utilizadas para o cálculo das inferências estatísticas.

Utilizando-se os primeiros 10% os últimos 50% estados remanescentes das cadeias de Markov para realizar o teste de Geweke (Figura 56), corrobora-se o pressuposto de que as cadeias de Markov deste caso experimental também atingiram convergência.

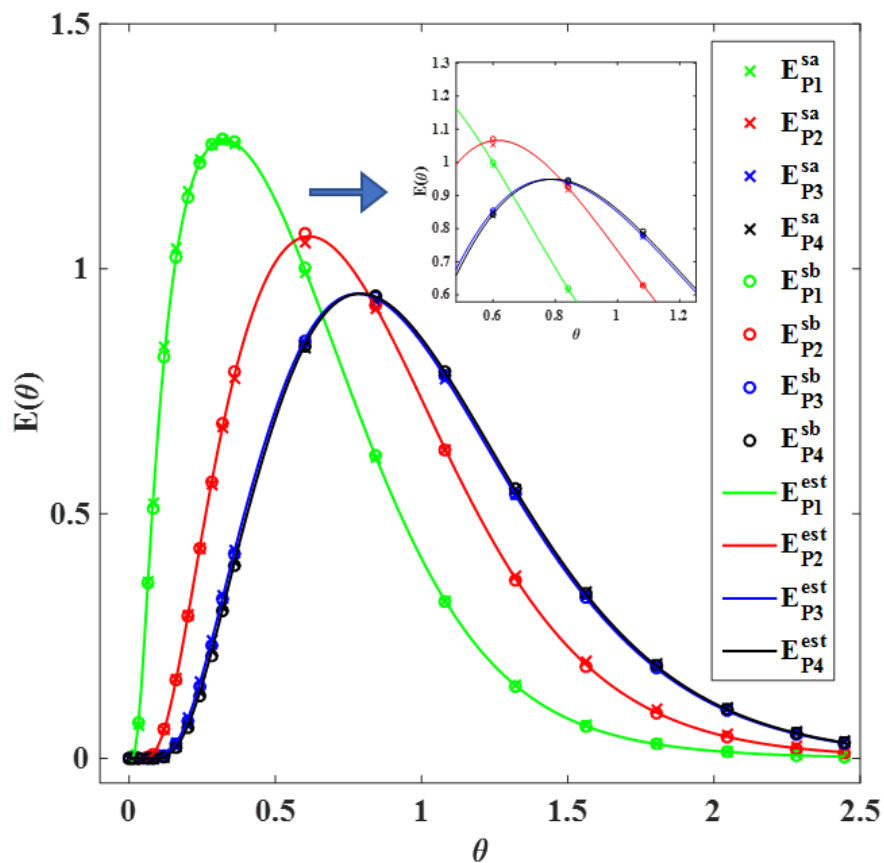


Figura 56 – Comparação entre médias das cadeias de Markov com medidas experimentais de AB em alta vazão.

Analisando-se a Figura 56, pode-se observar com o teste de Geweke que as médias obtidas por diferentes faixas das cadeias de Markov convergidas – 10% e 50% – apresentaram boa concordância, logo, pode-se confirmar que de fato a desejável convergência foi atingida. A Tabela 13 apresenta a estimativa de parâmetros do Modelo PDE para o traçador azul bromofenol em alta vazão.

Tabela 13 – Estimativa de parâmetros do traçador AB em alta vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0131	0,0060	0,0282
k_2^*	0,2595	0,1573	0,4210
k_3^*	0,0775	0,0617	0,1014
α_1	$3,4655 \times 10^{-4}$	$2,2713 \times 10^{-4}$	$6,7853 \times 10^{-4}$
α_2	0,0044	0,0023	0,0066
α_3	0,0198	0,0182	0,0210
Pe_1	29,9268	24,9680	37,8971
Pe_2	3,6829	2,4659	5,3778
Pe_3	6,2602	3,8898	8,7417

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 13 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* e comparando-os com os valores encontrados na literatura (RIVEIRA *et al.* (2010), $0 < k^* < 0,04$; APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020), $0 < k^* < 0,0026$; FERREIRA *et al.* (2023a), $0,0581 < k^* < 0,0615$), tem-se que o fenômeno de transferência de massa foi influente apenas no segundo leito.

Os valores da fração do líquido retido na fase estagnada tenderam a zero em todos os leitos, $\alpha \rightarrow 0$, logo, pode-se inferir que praticamente não houve zonas estagnadas no reator, especialmente no primeiro leito, em que $\alpha_1 = 3,4655 \times 10^{-4}$. Esses valores foram bem inferiores a outros encontrados na literatura, como em FERREIRA *et al.* (2023a), que utilizaram o Modelo PDE para realizar a caracterização de um reator aeróbio de leito fixo e obtiveram para o traçador azul de bromofenol experimentado em alta vazão o valor de $0,0100 < \alpha < 0,0125$.

Analisando-se os valores de Pe , pode-se observar que no primeiro leito, o valor de Pe_1 é consideravelmente mais alto do que nos leitos subsequentes. De acordo com LEVENPIEL (2009), este valor alto significa que o espalhamento deste do traçador foi mais lento.

Apesar disso, o valor de Pe_1 foi bastante diferente aos encontrados em outros trabalhos: FREITAS *et al.* (2017) desenvolveram experimentos em um reator anaeróbio-

aeróbio de leito fixo com o traçador azul de bromofenol e os valores de Pe determinado a partir de dois modelos matemáticos foram 0,6974 e 4,8780. FERREIRA *et al.* (2023a) obtiveram o valor de Pe entre 3,400 e 4,400.

A estimativa de parâmetros apresentada na Tabela 13 foi utilizada para calcular $E(\theta)$ estimada. A comparação entre dados estimados e dados experimentais para o traçador azul de bromofenol, nos quatro pontos de coleta do reator, com seus respectivos intervalos de credibilidade de 99%, é apresentada nas Figuras 57-60.

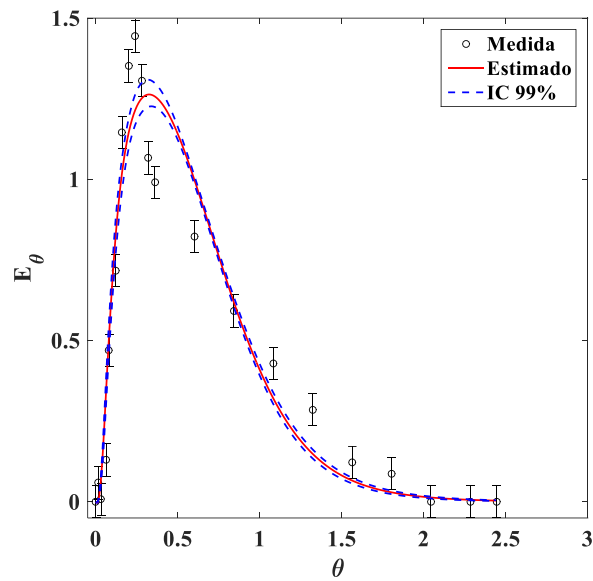


Figura 57 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

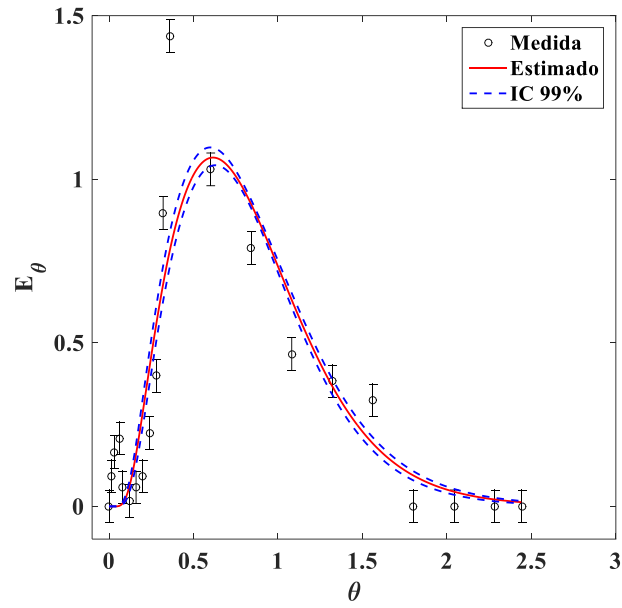


Figura 58 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC₂ com intervalo de credibilidade de 99%.

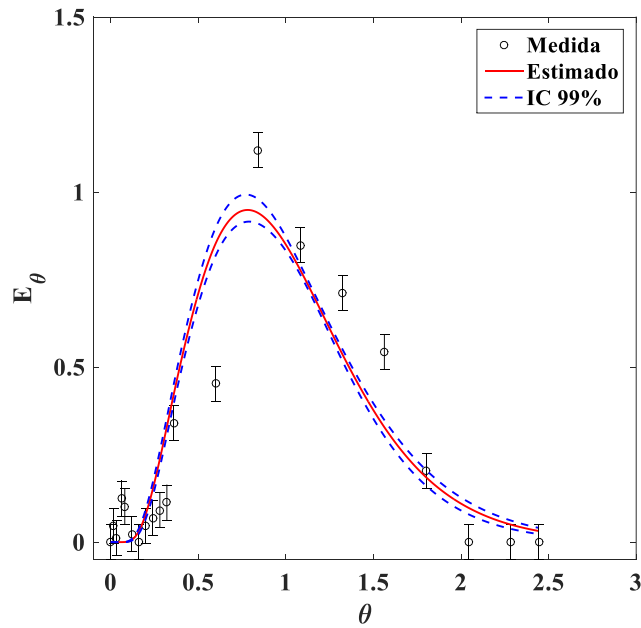


Figura 59 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

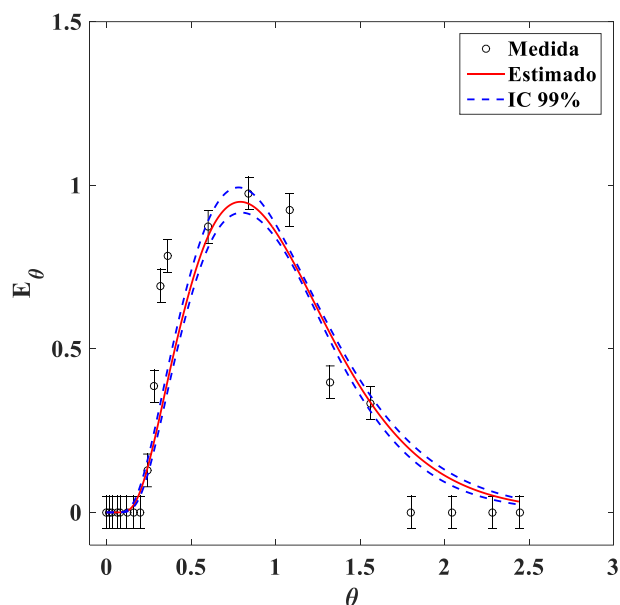


Figura 60 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em alta vazão em PC4 com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 14 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador azul de bromofenol em alta vazão. Esses resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. A Figura 61 apresenta a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade, para este caso experimental.

Tabela 14 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador azul de bromofenol em alta vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,1317	0,9817
2	0,1889	0,8898
3	0,1385	0,9785
4	0,1414	0,9621

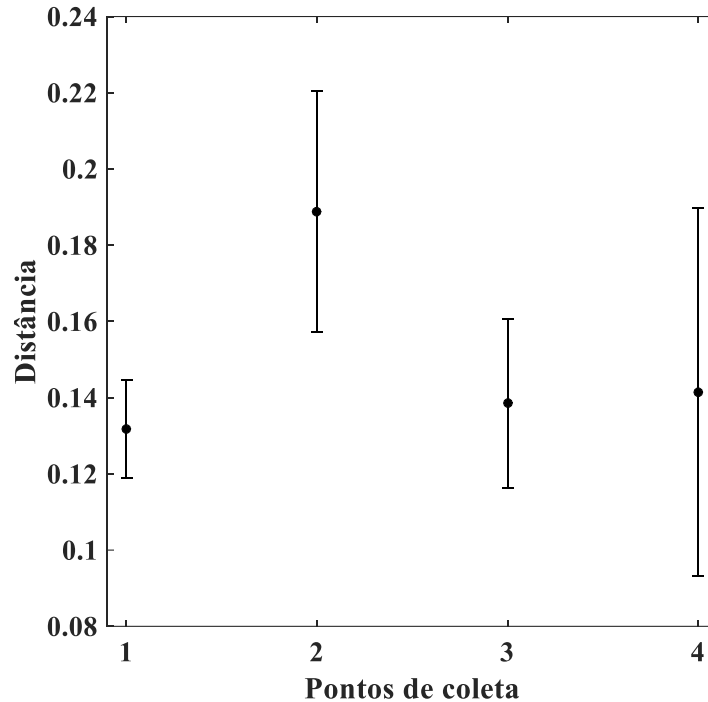


Figura 61 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a azul de bromofenol em alta vazão.

Analisando-se as Figuras 57, 58 e 59, verifica-se que o modelo matemático PDE não conseguiu prever o pico de $E(\theta)$ nas posições PC₁, PC₂ e PC₃, apenas em PC₄, embora a estimativa tenha sido excelente. Além disso, observa-se que as medidas experimentais em PC₄ parecem ter menos distorção na simetria gaussiana do que nos outros dois traçadores analisados, isso pode ser corroborado com os resultados apresentados na caracterização hidrodinâmica, se demonstrarem que foi este traçador que apresentou menor valor de variância e de assimetria.

FREITAS *et al.* (2017) utilizaram três modelos hidrodinâmicos para avaliar o desempenho de um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, a partir de experimentos com azul de bromofenol em alta vazão, e os valores de R^2 foram 0,5080; 0,8420 e 0,9770. Com isto, pode-se observar que os valores residuais apresentados na Tabela 14 são bastante satisfatórios.

De acordo com a Figura 61, analisando-se a média e o desvio da distância de cada ponto de coleta, observa-se que o Modelo PDE representou as medidas experimentais obtidas em PC₁, PC₃ e PC₄ com acurácias semelhantes, uma vez que os valores médios das distâncias foram bem próximos entre si. Por outro lado, as estimativas geradas em

PC₄ foram as que apresentaram maiores incertezas, se comparar a amplitude do desvio das distâncias.

6.3.1.3 Verde de bromocresol em alta vazão

Para iniciar o processo de estimativa de parâmetros do traçador verde de bromocresol em alta vazão, utilizaram-se 20.000 estados de Markov. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 62-64.

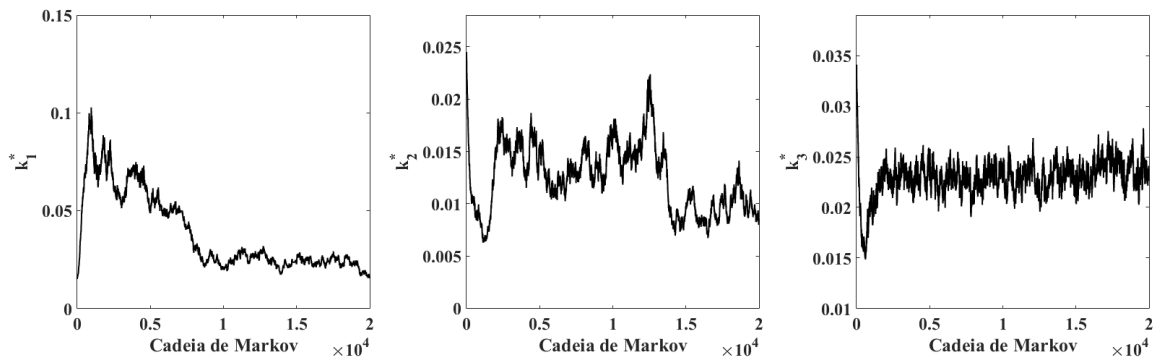


Figura 62 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.

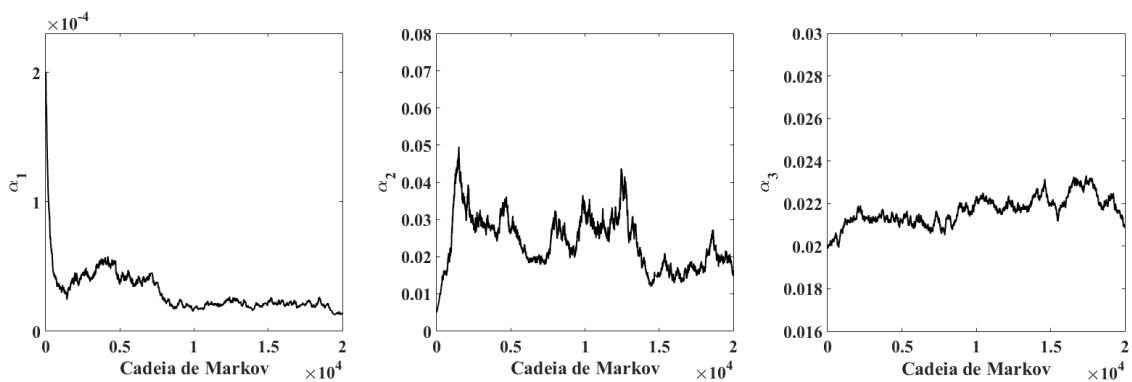


Figura 63 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.

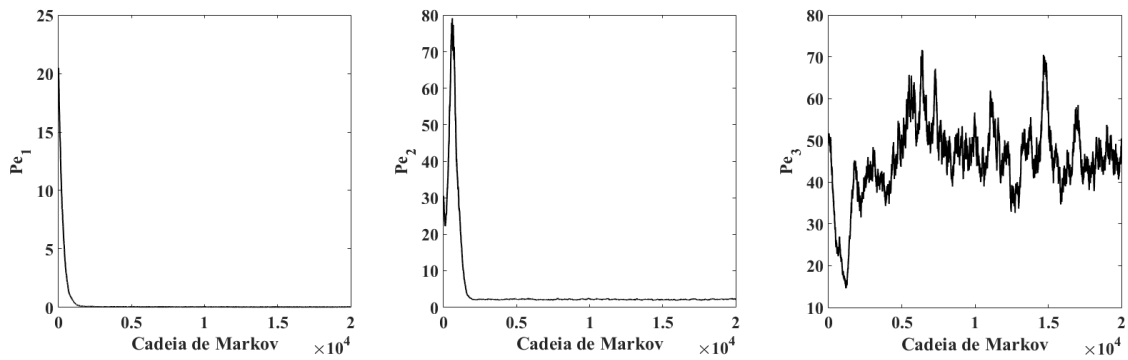


Figura 64 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.

Com as Figuras 62-64, verifica-se que a evolução das cadeias de Markov geradas com as medidas experimentais do traçador verde de bromocresol também exibiram dificuldades de convergência dos parâmetros k_1^* , k_2^* , α_1 , α_2 , α_3 . Este comportamento aparenta ser decorrente da pequena magnitude em relação à variável de estado $E(\theta)$ e que serão confirmadas a seguir.

A Figura 65 apresenta a análise logarítmica da distribuição de probabilidade *a posteriori*.

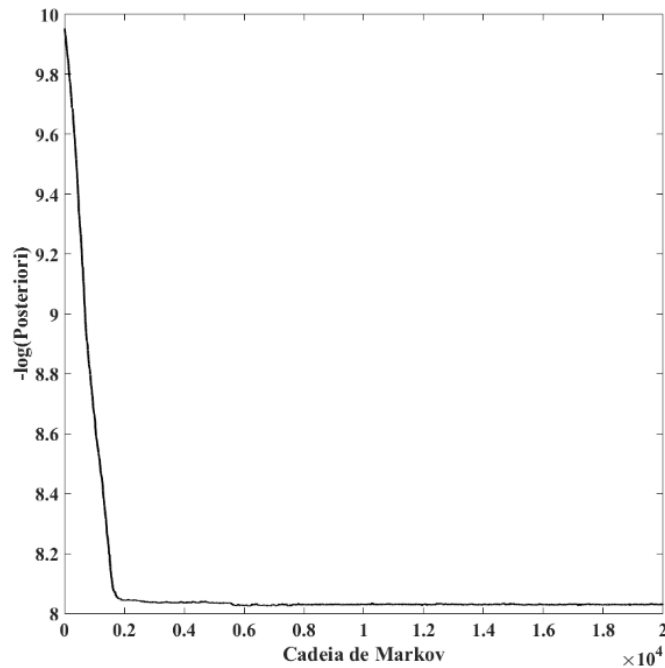


Figura 65 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador VB em alta vazão.

A partir da análise da figura imediatamente anterior, verifica-se que as cadeias de Markov desse caso experimental também atingiram convergência. Escolheu-se utilizar as primeiras 2.000 amostras para aquecimento, por isso, elas foram descartadas. As últimas 18.000 amostras foram utilizadas para calcular a estatística de Geweke, que foi apresentada na Figura 66.

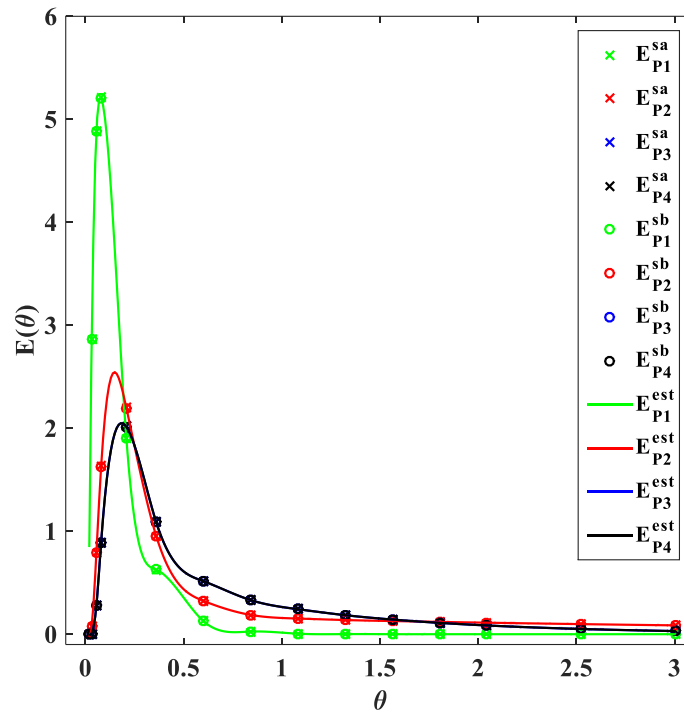


Figura 66 – Comparação entre médias da cadeia de Markov com medidas estimadas para VB em alta vazão.

Com a análise da Figura 62, observa-se que $E(\theta)$ obtida com a média de 10% das primeiras amostras é bem próxima a $E(\theta)$ obtida com as últimas 50%, e que ambas estão em plena concordância com $E(\theta)$ obtida com a média da distribuição de probabilidade *a posteriori*, apontando que houve convergência das cadeias de Markov para este caso experimental. A Tabela 15 apresenta a estimativa de parâmetros do traçador verde de bromocresol em alta vazão.

Tabela 15 – Estimativa de parâmetros do traçador VB em alta vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0231	0,0159	0,0282
k_2^*	0,0094	0,0070	0,0134
k_3^*	0,0236	0,0205	0,0270
α_1	0,0002	0,0001	0,0003
α_2	0,0223	0,0122	0,0267
α_3	0,0179	0,0209	0,0232
Pe_1	0,0179	0,0166	0,0222
Pe_2	2,1030	1,8438	2,3634
Pe_3	46,8480	35,4936	68,9480

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 15 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* e comparando-os com os valores encontrados na literatura (RIVEIRA *et al.* (2010), $0 < k^* < 0,04$; APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020), $0 < k^* < 0,0026$; FERREIRA *et al.* (2023a), $0,581 < k^* < 0,0615$), observa-se que o fenômeno de transferência de massa não foi influente em nenhum leito do reator, pois seus valores foram bem próximos a zero.

Da mesma forma, observa-se que os valores da fração do líquido retido na fase estagnada também tenderam a zero em todos os leitos, $\alpha \rightarrow 0$, mostrando que este traçador, assim como a eosina y, não apontou a presença de zonas estagnadas no RALF.

Analisando-se os valores de Pe , pode-se observar que no primeiro leito há grande dispersão, o escoamento está tendendo a ser do tipo mistura perfeita, pois $Pe_1 \rightarrow 0,0179$. Enquanto que no segundo leito a dispersão começou a diminuir. O valor de Pe_3 mostra que a dispersão em PC₃ é bem menor e que o escoamento está tendendo a ser do tipo empistonado.

FREITAS *et al.* (2017) desenvolveram experimentos em um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com o traçador verde de bromocresol e os valores de Pe foram entre 4,8000 e 5,2500.

Utilizando-se os valores médios dos parâmetros contidos na Tabela 15, calculou-se $E(\theta)$ estimada e comparou-se com os valores de $E(\theta)$ experimental em todas as posições

de medida: PC₁, PC₂, PC₃ e PC₄. Os resultados serão apresentados, respectivamente, nas Figuras 67-70.

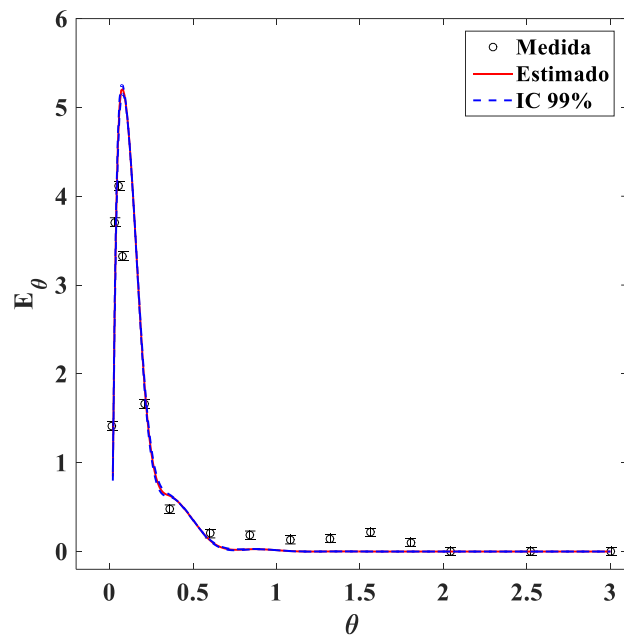


Figura 67 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

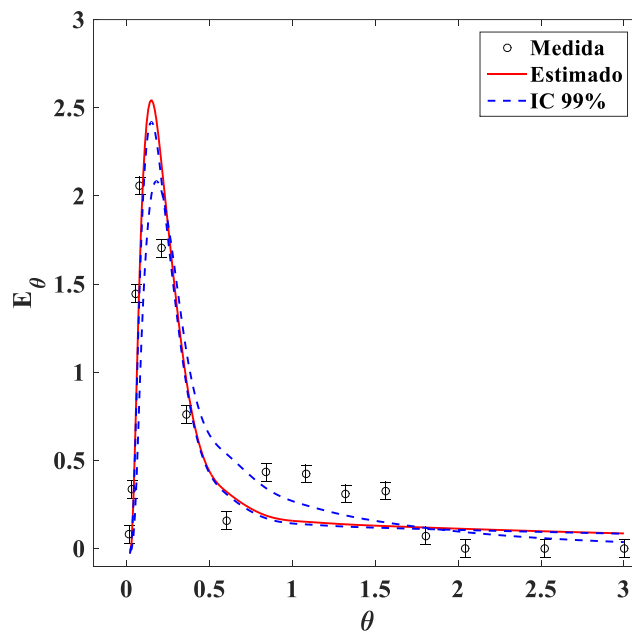


Figura 68 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC₂ com intervalo de credibilidade de 99%.

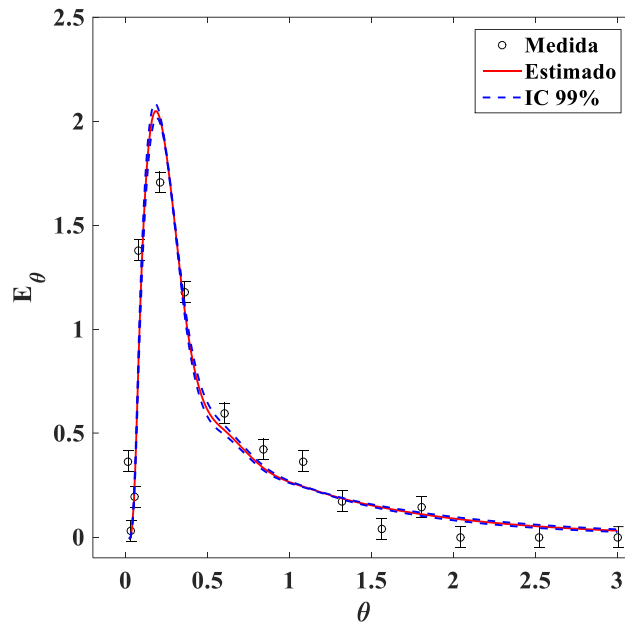


Figura 69 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

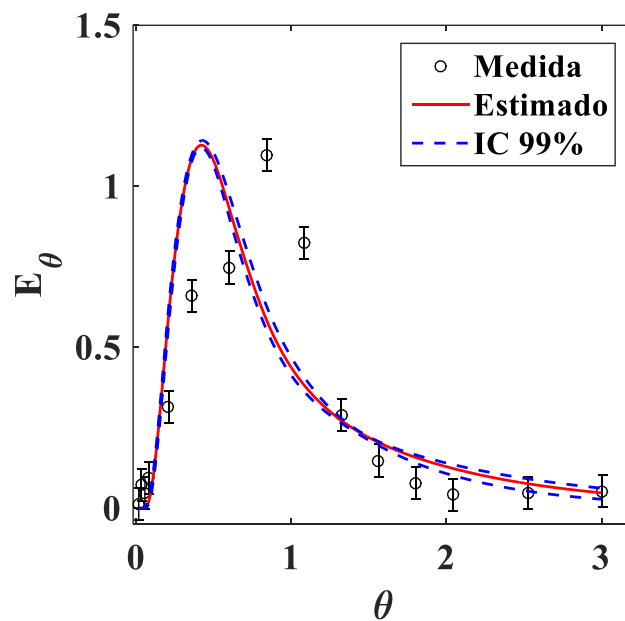


Figura 70 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em alta vazão em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 16 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em alta vazão. Esses

resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. Na Figura 71 apresenta-se a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade para este caso experimental.

Tabela 16 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em alta vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	1,5052	0,4558
2	0,8141	0,5514
3	0,6386	0,6393
4	0,2007	0,8646

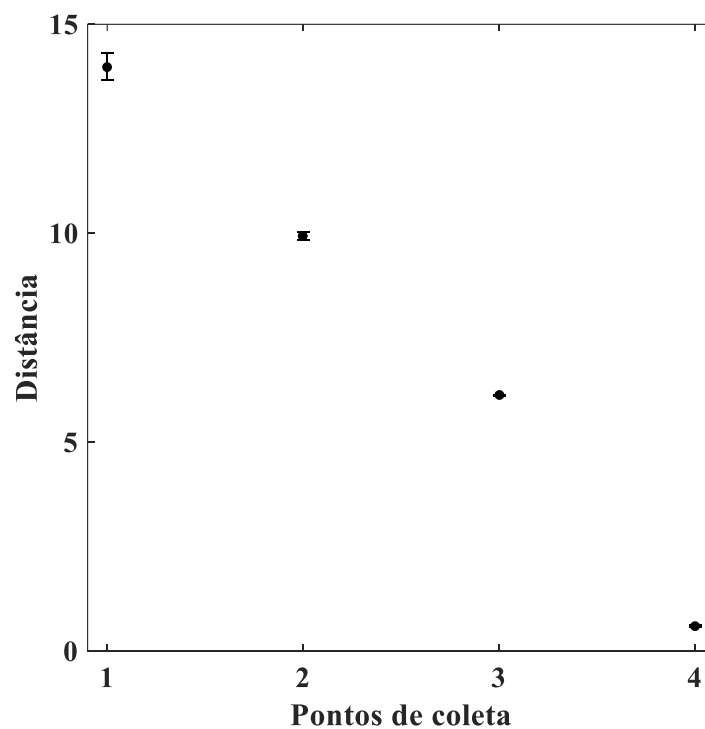


Figura 71 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para verde de bromocresol em alta vazão.

A partir da análise das Figuras 67-70, é bastante nítido o alargamento do pulso ao longo do comprimento do reator. Foi este comportamento que justificou a utilização das funções matemáticas para Pe , α e k^* .

Na Figuras 68 e 69, nota-se primeiramente o alargamento do primeiro pico e posteriormente o crescimento do segundo pico. Na Figura 70, observa-se que o Modelo PDE consegue prever a magnitude dos dados experimentais, mas não consegue prever o tempo do pico máximo de $E(\theta)$. Ademais, tem-se, ainda que de forma mais suave, que a curva $E(\theta)$ em PC₄ também apresentou dois picos, um menor, situado em torno de $\theta = 0,35$ e um maior, situado em torno de $\theta = 0,84$. A estimativa feita pelo Modelo PDE foi de um pico em torno de $\theta = 0,65$, ou seja, a dificuldade de ajuste entre dados experimentais e estimados foi decorrência da falta de informação física da anomalia de curto-circuito no problema direto.

De acordo com a Tabela 16, observa-se pelos valores de RMSE e de R^2 que este foi o traçador que apresentou os piores ajustes. SALGADO (2008) utilizou os traçadores eosina y, azul de bromofenol e verde de bromocresol para verificar as diferenças entre os ensaios de estímulo-resposta tipo pulso e tipo degrau em três configurações de reatores. Nesta pesquisa de SALGADO (2008), o traçador verde de bromocresol também apresentou o pior valor de R^2 nas três configurações de reatores, a citar: CSTR com R^2 de 0,840, reator horizontal de leito fixo (RHLF) com R^2 de 0,917 e reator horizontal (RH) com R^2 de 0,432.

A Figura 71 mostrou que os valores médios das distâncias foram diminuindo ao longo do comprimento do reator. Com isto, as estimativas dos parâmetros obtidas em PC₄ tiveram mais acurácia do que em PC₁. Portanto, pode-se inferir que os parâmetros possuem mais sensibilidade nos pontos de coleta superiores. Esta informação será verificada posteriormente. Analisando-se os Intervalos de credibilidade apresentados nas Figuras 67-70, observa-se que eles possuem pequena incerteza e isto também ficou evidente na Figura 71, em que a amplitude do desvio da distância também foi pequena.

6.3.2 – Estimativa de parâmetros dos experimentos em baixa vazão

6.3.2.1 Eosina y em baixa vazão

Nesta subseção, apresentam-se os resultados obtidos para o traçador eosina y em baixa vazão. Foram utilizados 10.000 estados de Markov para avaliar a convergência da

cadeia, os valores dos passos de procura w para cada bloco de parâmetros do algoritmo de Metropolis-Hastings foram os mesmos utilizados para a estimativa de parâmetros do traçador eosina y em alta vazão. Os estados iniciais para os parâmetros foram: $k_1^* = 0,0150$; $k_2^* = 0,0245$; $k_3^* = 0,0341$; $\alpha_1 = 2 \times 10^{-4}$; $\alpha_2 = 0,0050$; $\alpha_3 = 0,02$; $Pe_1 = 2,5$; $Pe_2 = 40,5$; $Pe_3 = 60,46$. As Figuras 72-74 apresentam a evolução da cadeia de Markov para os parâmetros mencionados.

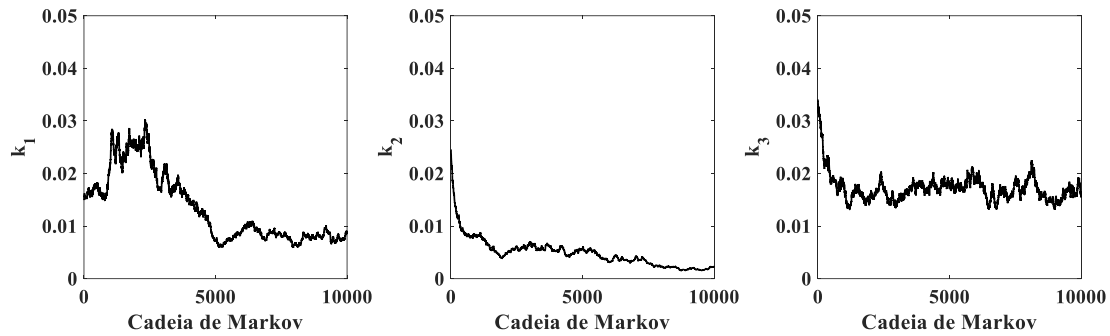


Figura 72 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.

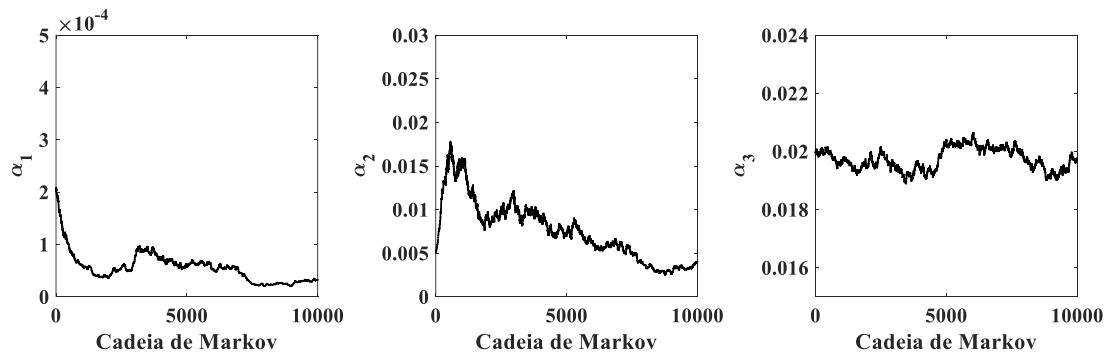


Figura 73 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.

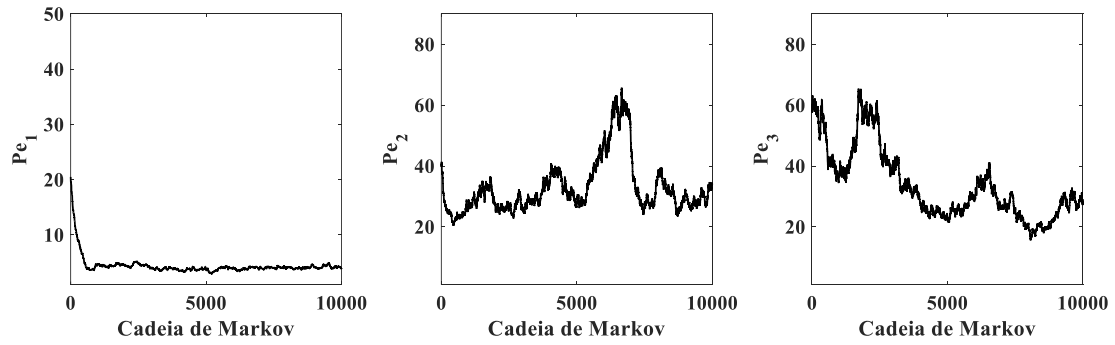


Figura 74 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 . com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.

Dentre as cadeias de Markov apresentadas nas Figuras 72-74, apenas aquelas referentes aos parâmetros k_3^* e Pe_1 convergiram para uma distribuição em equilíbrio, as demais apresentaram os problemas de convergência, assim como nos demais casos experimentais apresentados anteriormente. Portanto, segue-se para a análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* para definir se houve convergência das cadeias de Markov.

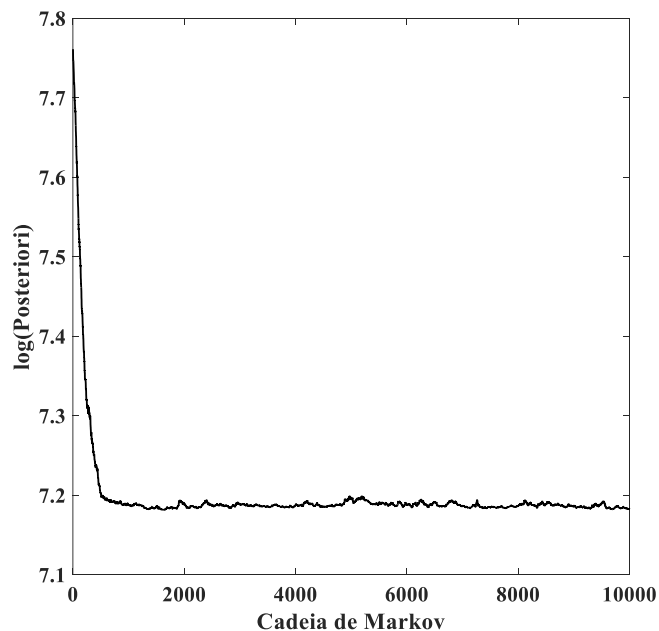


Figura 75 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador EY em baixa vazão.

A partir da análise da Figura 75, verifica-se que a convergência dos parâmetros foi obtida a partir 2.000 amostras. Vale mencionar que todas as convergências apresentadas aqui foram rápidas, pois necessitaram de poucos estados de Markov. Isso foi um ganho computacional obtido a partir da realização de diversos experimentos numéricos que apontaram a importância de escolher um passo de procura w diferente por bloco, conforme também foi observado por CHIB e RAMAMURTHY (2010).

A escolha do valor do passo de procura ocorre mediante a avaliação da ordem de grandeza do parâmetro, se um parâmetro tem ordem de grandeza de 10^{-4} , por exemplo, a utilização de um passo de procura de 10^{-2} não é atrativa, da mesma forma que não é estratégico utilizar um passo de procura na ordem de grandeza de 10^{-4} para parâmetros na ordem de grandeza do número de Peclet, pois a convergência necessitaria de muitos processos iterativos até que a distribuição de probabilidade *a posteriori* atingisse convergência. Esta convergência rápida, portanto, foi uma das vantagens encontradas com a utilização do algoritmo de Metropolis-Hastings em blocos.

A Figura 76 apresenta as curvas de $E(\theta)$ obtidas a partir da média dos parâmetros da distribuição de probabilidade *a posteriori*, da média de 10% dos estados de Markov iniciais e da média dos 50% estados de Markov finais, após a retirada dos estados de aquecimento, conforme postula a técnica de Geweke.

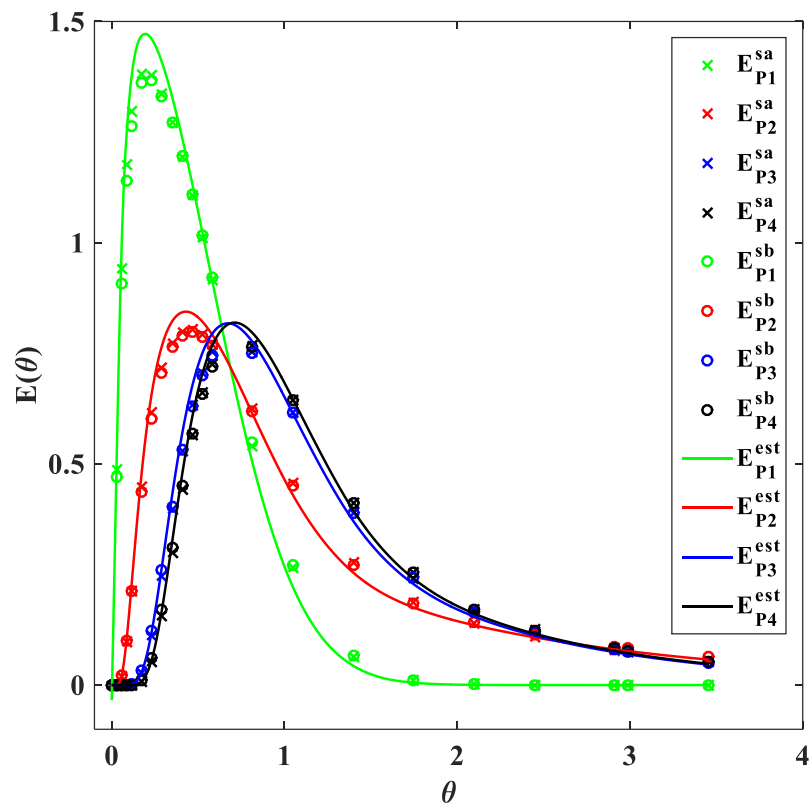


Figura 76 – Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de EY em baixa vazão.

Verifica-se na Figura 76 que novamente a técnica de Geweke corroborou o pressuposto de que as cadeias de Markov atingiram convergência após as 2.000 amostras utilizadas para aquecimento. A Tabela 17 apresenta a estimativa de parâmetros para o traçador eosina y em baixa vazão.

Tabela 17 – Estimativa de parâmetros do traçador EY em baixa vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0079	0,0060	0,0097
k_2^*	0,0023	0,0015	0,0043
k_3^*	0,0166	0,0135	0,0222
α_1	$2,7924 \times 10^{-5}$	$2,0036 \times 10^{-5}$	$4,6290 \times 10^{-5}$
α_2	0,0038	0,0026	0,0062
α_3	0,0197	0,0190	0,0204
Pe_1	4,1221	3,6854	4,9148
Pe_2	30,3198	23,9472	45,1869
Pe_3	24,2762	16,4502	31,9164

A partir da análise da Tabela 17 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* , observa-se que o fenômeno de transferência de massa foi pouco influente no escoamento, uma vez que seus valores são pequenos nos três pontos de coleta do reator. Esta pequena influência também foi observada nos experimentos em alta vazão.

Os valores da fração do líquido retido na fase estagnada tenderam a zero em todos os leitos, $\alpha \rightarrow 0$, logo, pode-se inferir que praticamente não houveram zonas estagnadas nos leitos, especialmente no primeiro leito, em que $\alpha_1 = 2,79 \times 10^{-5}$. Esses valores foram bem inferiores a outros encontrados na literatura: FERREIRA *et al.* (2023a) obtiveram para o traçador eosina y experimentado em baixa vazão o valor de $0,2200 < \alpha < 0,2900$. A determinação de valores pequenos para α é excelente, pois é um indício de que o reator está bem projetado.

Analisando-se os valores de Pe , pode-se observar que no primeiro leito, o escoamento apresenta dispersão grande, mas que nos leitos subsequentes, ela diminui consideravelmente. Apesar disso, LEVENSPIEL (2009) cita que o limite mínimo de Pe para se atribuir a hipótese de que o escoamento está desviando-se pouco do escoamento empistonado é 78. Portanto, conclui-se que neste caso experimental houve a predominância da grande dispersão.

Utilizando-se a estimativa dos parâmetros contidos na Tabela 17, faz-se a predição de $E(\theta)$ para que possam ser comparados com os dados experimentais de $E(\theta)$ do traçador

eosina y em baixa vazão. Essa comparação é realizada nos quatro pontos de medição – PC₁, PC₂, PC₃ e PC₄, apresentadas com seus respectivos intervalos de credibilidade (Figuras 77-80).

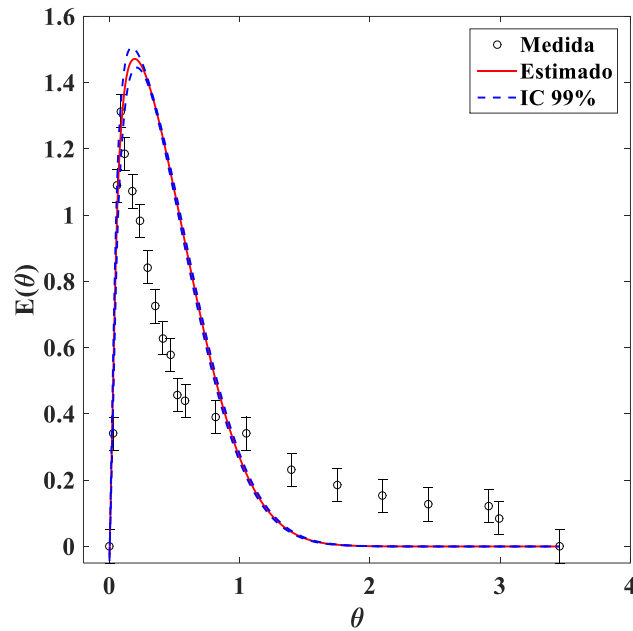


Figura 77 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

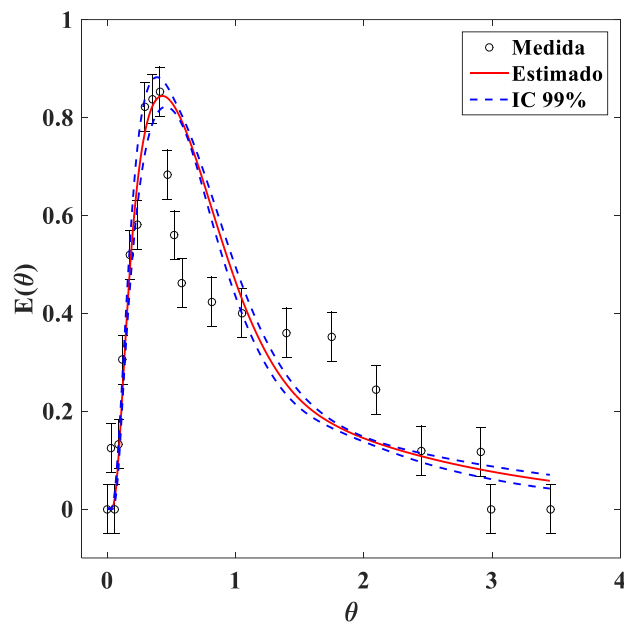


Figura 78 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC₂ com intervalo de credibilidade de 99%.

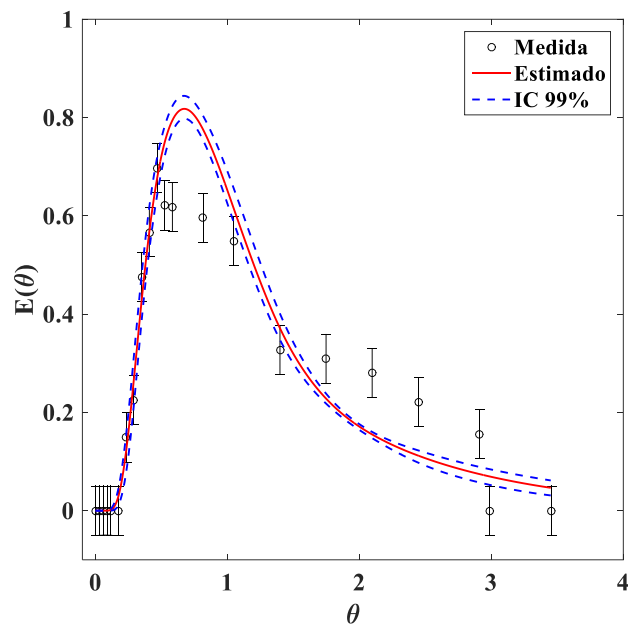


Figura 79 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

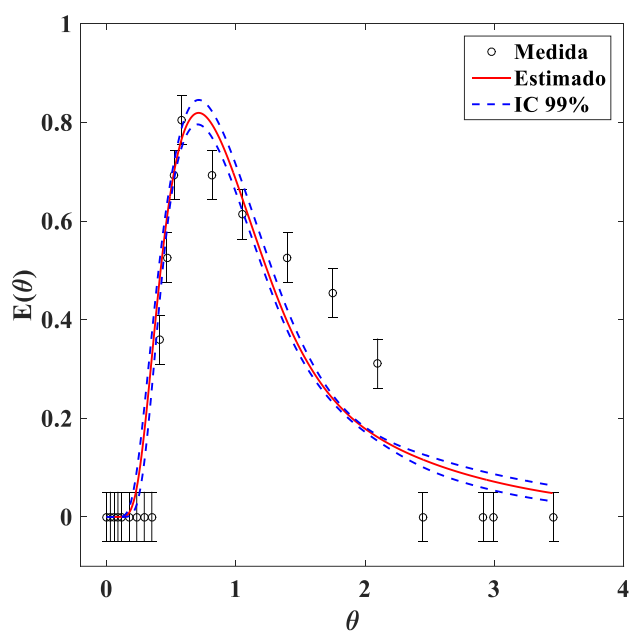


Figura 80 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador EY em baixa vazão em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 18 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em baixa vazão. Esses resultados são

apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. A Figura 81 apresenta a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade para este caso experimental.

Tabela 18 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador eosina y em baixa vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,3394	0,6909
2	0,1238	0,8844
3	0,0799	0,8959
4	0,1132	0,9289

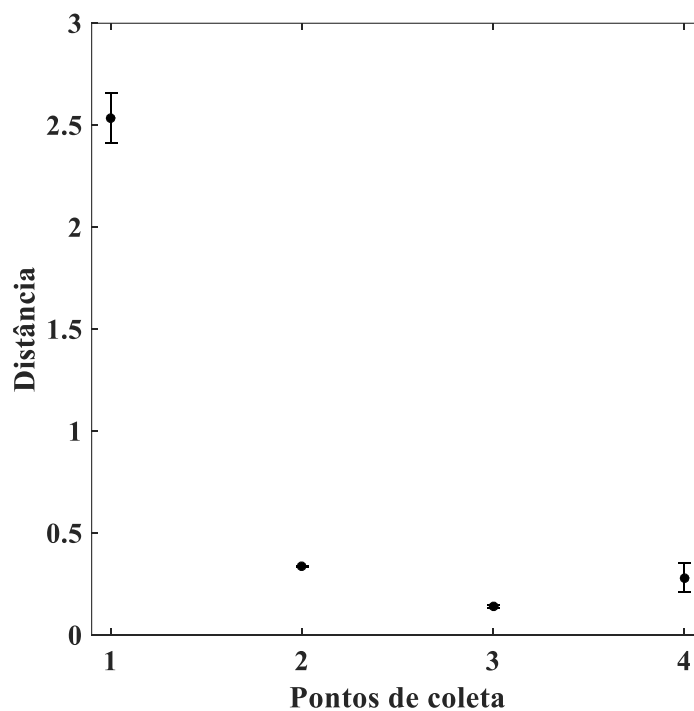


Figura 81 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a eosina y em baixa vazão.

Fazendo-se uma comparação entre os resultados obtidos em alta e em baixa vazão para o traçador eosina y, é possível ver o comportamento descrito por BOUFFARD e

DIXON (2001) e BARLLET (1998): em alta vazão, o pico de $E(\theta)$ é mais estreito e em baixa vazão, o pico é mais disperso. Estas informações serão justificadas com os valores do segundo momento de DTR, a variância σ^2 . Espera-se que em alta vazão o seu valor seja maior.

Além disso, é possível observar que as medidas experimentais dos quatro pontos de medição apresentaram novamente a ocorrência de pico duplo, de forma que a concordância de $E(\theta)$ entre os dados experimentais e estimados em todos os pontos de medição foi boa, mas que esta predição poderia ser muito melhor caso o modelo matemático fosse capaz de englobar a anomalia de curto-circuito.

A partir da análise da Tabela 18 e da Figura 81, observa-se que as melhores estimativas foram em PC₃. Isso provavelmente ocorreu porque a sensibilidade dos parâmetros neste ponto de coleta foi maior que nos demais.

6.3.2.2 Azul de bromofenol em baixa vazão

Nesta subseção, apresentam-se os resultados experimentais adquiridos com o traçador azul de bromofenol em baixa vazão. Foram utilizados 20.000 estados de Markov para avaliar a convergência das cadeias, os valores dos passos de procura w para cada bloco de parâmetros do algoritmo de Metropolis-Hastings foram os mesmos utilizados para a estimativa de parâmetros deste traçador em alta vazão. Os estados iniciais para os parâmetros foram: $k_1^* = 0,1500$; $k_2^* = 0,2450$; $k_3^* = 0,3407$; $\alpha_1 = 2 \times 10^{-4}$; $\alpha_2 = 0,0050$; $\alpha_3 = 0,0200$; $Pe_1 = 20,5000$; $Pe_2 = 40,5000$; $Pe_3 = 60,4600$. As Figuras 82-84 apresentam a evolução da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo PDE.

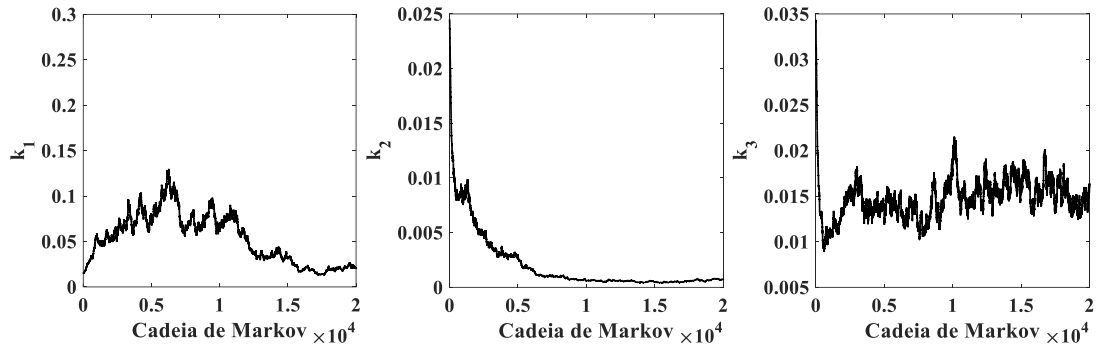


Figura 82 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.

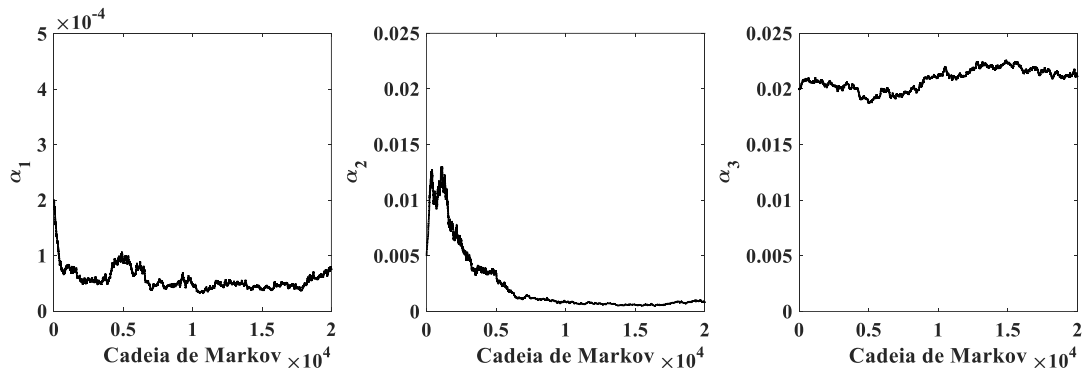


Figura 83 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.

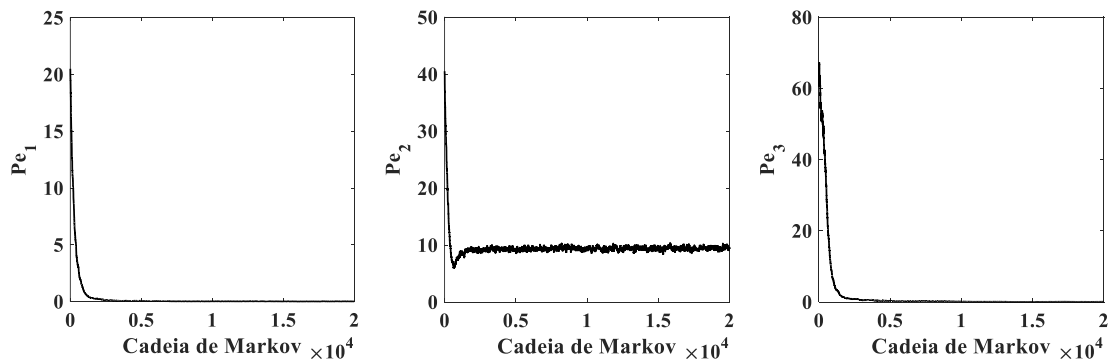


Figura 84 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 . com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.

Analisando-se as Figuras 82-84, observa-se que as dificuldades de convergência apresentadas pelos parâmetros k_1^* , k_2^* , α_1 , α_2 e α_3 foram as mesmas apresentadas por este traçador em alta vazão e que apenas os parâmetros k_3^* , Pe_1 , Pe_2 e Pe_3 apresentaram convergência informal, que é aquela onde a trajetória das cadeias de Markov evoluem até oscilarem em uma pequena região. Desta forma, o próximo passo é avaliar a distribuição de probabilidade *a posteriori*, conforme apresenta-se na Figura 85.

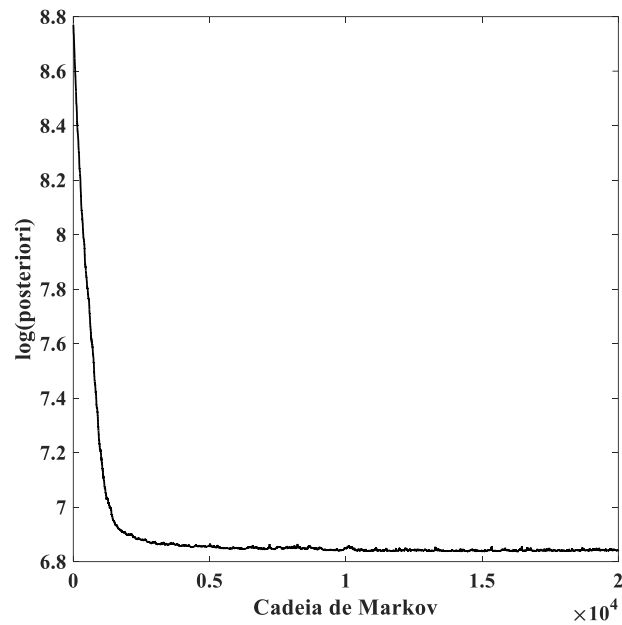


Figura 85 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador AB em baixa vazão.

De acordo com a Figura 85, foram necessários 5.000 estados de Markov para o aquecimento. Descartando-os, utilizam-se os 10% primeiros e os 50% últimos estados remanescentes para realizar o teste de Geweke e corroborar o pressuposto de que as cadeias de Markov alcançaram convergência, conforme apresenta-se na Figura 86.

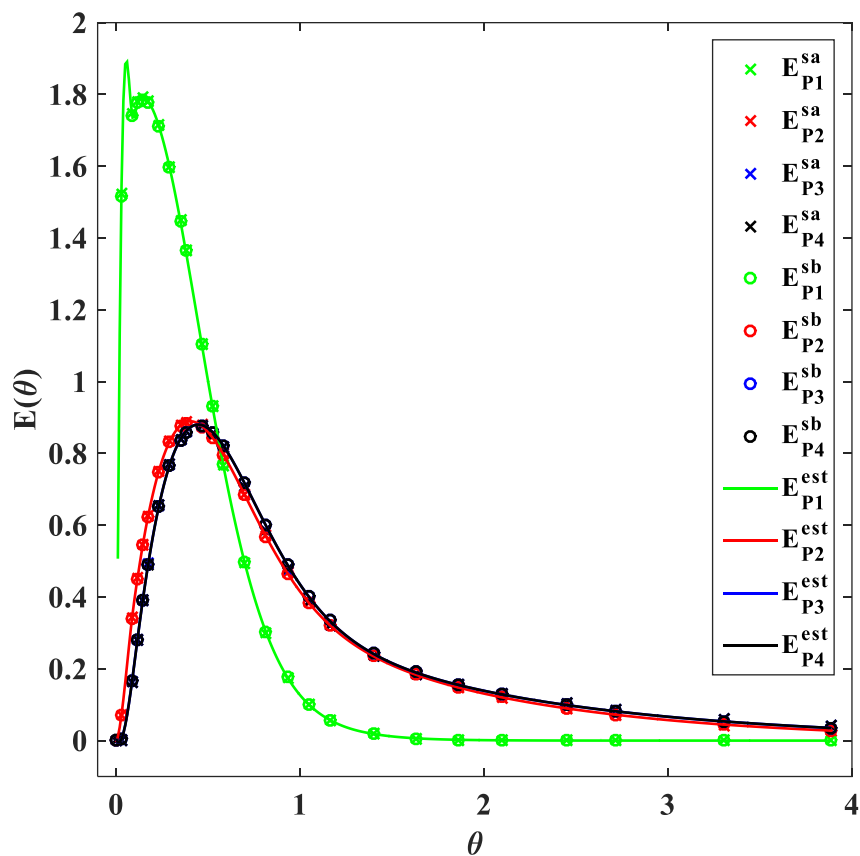


Figura 86– Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de AB em baixa vazão.

Como as curvas de $E(\theta)$ obtidas com os vetores de parâmetros \bar{P}_j^a, \bar{P}_j^b e a média da distribuição de probabilidade *a posteriori* após o aquecimento apresentaram concordância entre si, assume-se que houve convergência das cadeias de Markov. A Tabela 19 apresenta a estimativa de parâmetros para este caso experimental.

Tabela 19 – Estimativa de parâmetros do traçador AB em baixa vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0228	0,0132	0,0430
k_2^*	$5,7183 \times 10^{-4}$	$4,1078 \times 10^{-4}$	$8,1314 \times 10^{-4}$
k_3^*	0,0156	0,0127	0,0195
α_1	$4,9943 \times 10^{-5}$	$3,6610 \times 10^{-5}$	$7,8196 \times 10^{-5}$
α_2	$7,0545 \times 10^{-5}$	$5,0919 \times 10^{-4}$	0,0010
α_3	0,0217	0,0209	0,0225
Pe_1	0,0174	0,0094	0,0288
Pe_2	9,4269	8,6254	10,1676
Pe_3	0,0534	0,0333	0,0818

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 19 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* e comparando-os com os de FERREIRA *et al.* (2023a), os quais utilizaram o Modelo PDE para realizar a caracterização de um reator aeróbio de leito fixo e obtiveram para o traçador azul de bromofenol experimentado em baixa vazão o valor do coeficiente de transferência de massa variando entre 0,0650 e 0,850, conclui-se que assim como nesta pesquisa, o fenômeno de transferência de massa não foi influente em nenhum leito do reator.

Os valores da fração do líquido retido na fase estagnada tenderam a zero em todos os leitos, $\alpha \rightarrow 0$, portanto, pode-se inferir que praticamente não houve zonas estagnadas nos leitos. Esses valores também foram aos encontrados por FERREIRA *et al.* (2023a), que foi $0,0095 < \alpha < 0,0125$.

Analisando-se os valores de Pe , pode-se observar que no primeiro e no terceiro leito, o escoamento está tendendo a ser do tipo mistura perfeita, pois $Pe \rightarrow 0$. No segundo leito também há bastante dispersão. Esses valores mostram que o escoamento está tendendo a ser do tipo mistura perfeita (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1999).

Com a estimativa média dos parâmetros do traçador azul de bromofenol em baixa vazão apresentados na Tabela 19, faz-se a predição de $E(\theta)$ em todos os pontos de medição e compara-se com as respectivas $E(\theta)$ experimentais, conforme as Figuras 87-90.

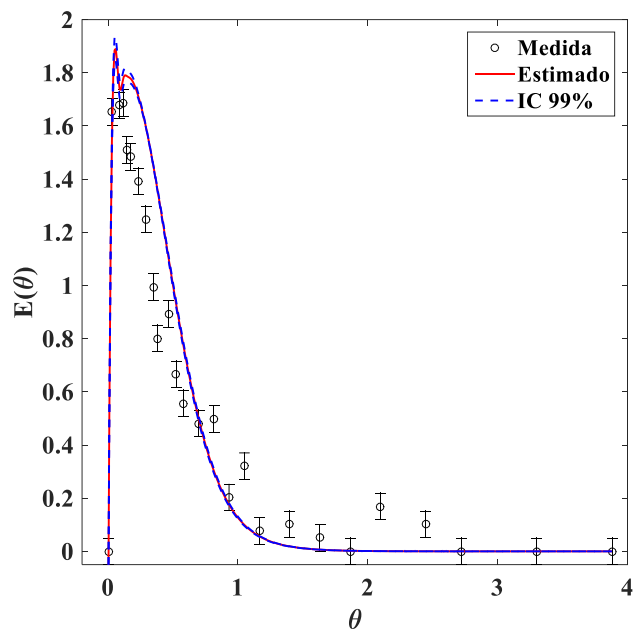


Figura 87 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC_1 com intervalo de credibilidade de 99%.

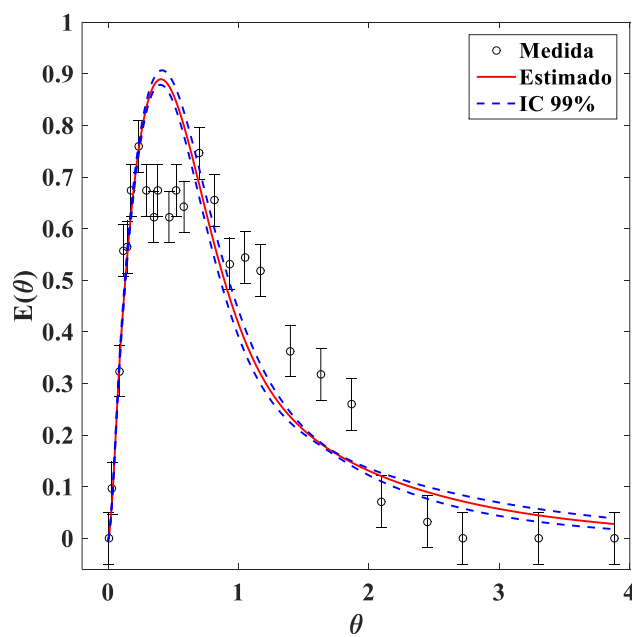


Figura 88 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC_2 com intervalo de credibilidade de 99%.

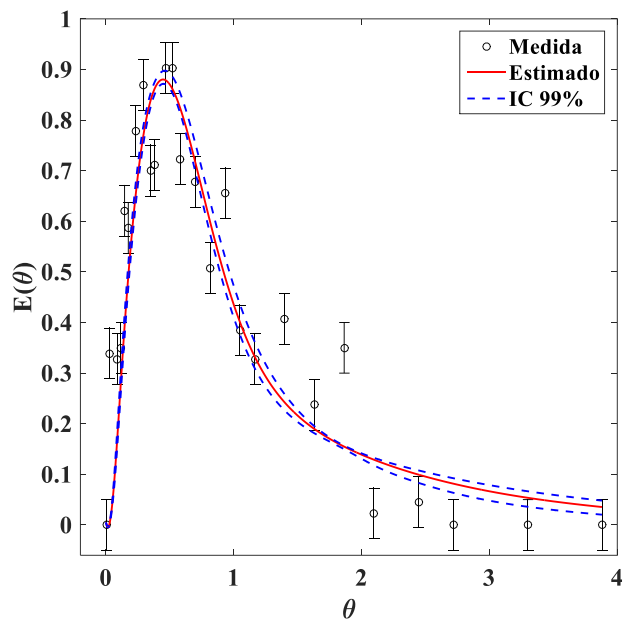


Figura 89 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

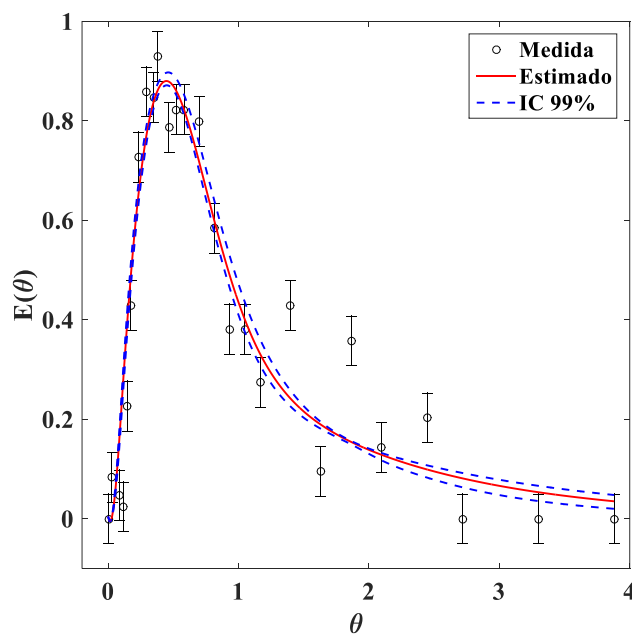


Figura 90 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador AB em baixa vazão em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 20 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador azul de bromofenol em baixa vazão. Esses

resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. A Figura 91 apresenta a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade para este caso experimental.

Tabela 20 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,2185	0,8467
2	0,1255	0,9322
3	0,1263	0,9193
4	0,1029	0,9874

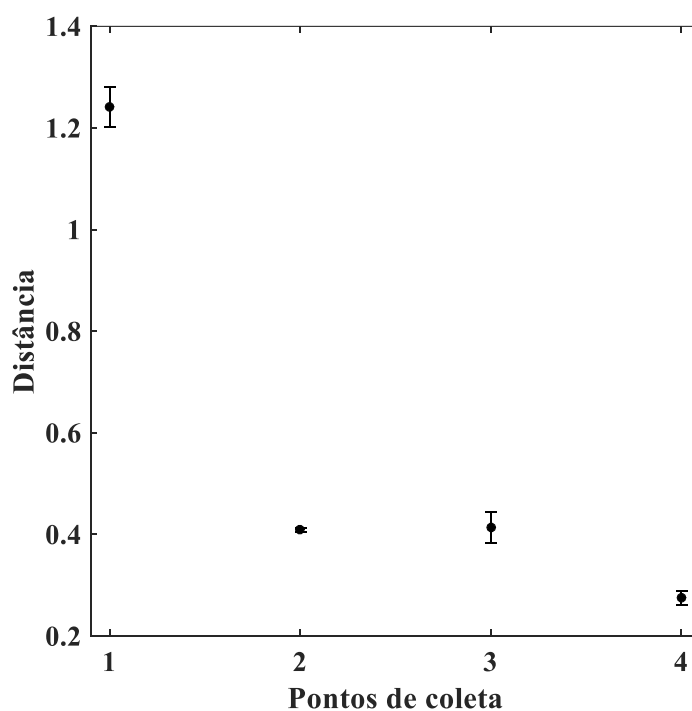


Figura 91 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para a azul de bromofenol em baixa vazão.

A partir das Figuras 87-90, pode-se dizer que os ajustes obtidos em todos os pontos de medição foram satisfatórios, uma vez que com o Intervalo de credibilidade de 99% foi possível englobar a maioria das medidas experimentais. Entretanto, observa-se

que nas curvas de $E(\theta)$ em PC₃ e PC₄ há medidas experimentais que distorceram a simetria e o formato gaussiano que se espera obter em curvas desta natureza. Com isto, espera-se que os valores de assimetria e variância, que serão determinados na caracterização hidrodinâmica, sejam elevados. Não se sabe exatamente o que ocasionou estes desvios.

Os valores de R^2 obtidos por FREITAS *et al.* (2017) para os experimentos envolvendo o azul de bromofenol em baixa vazão foram: 0,508; 0,842 e 0,9770. Desta forma, pode-se observar que os valores de R^2 apresentados na Tabela 18 são bastante satisfatórios e que o Modelo PDE conseguiu novamente prever a grande maioria dos dados experimentais.

De acordo com a Figura 91, analisando-se a média e o desvio da distância de cada ponto de coleta, observa-se que o Modelo PDE apresentou mais dificuldade na estimativa dos parâmetros de PC₁, uma vez que foi a estimativa com maior incerteza e com menor acurácia. Com isto, pode-se inferir que nesta região do reator a sensibilidade dos parâmetros foi muito pequena ou nula.

6.3.2.3 Verde de bromocresol em baixa vazão

Por fim, apresenta-se nesta subseção a análise do último caso experimental: o traçador verde de bromocresol em baixa vazão. Foram utilizados 20.000 estados de Markov para avaliar a convergência das cadeias, os valores dos passos de procura w para cada bloco de parâmetros do algoritmo de Metropolis-Hastings foram os mesmos utilizados para a estimativa parâmetros dos outros traçadores em baixa vazão. Os estados iniciais para os parâmetros foram: $k_1^* = 0,1500$; $k_2^* = 0,02450$; $k_3^* = 0,03410$; $\alpha_1 = 0,0020$; $\alpha_2 = 0,0050$; $\alpha_3 = 0,0200$; $Pe_1 = 20,5000$; $Pe_2 = 40,5000$; $Pe_3 = 60,4600$. As Figuras 92-94 apresentam a evolução da cadeia de Markov para os parâmetros mencionados.

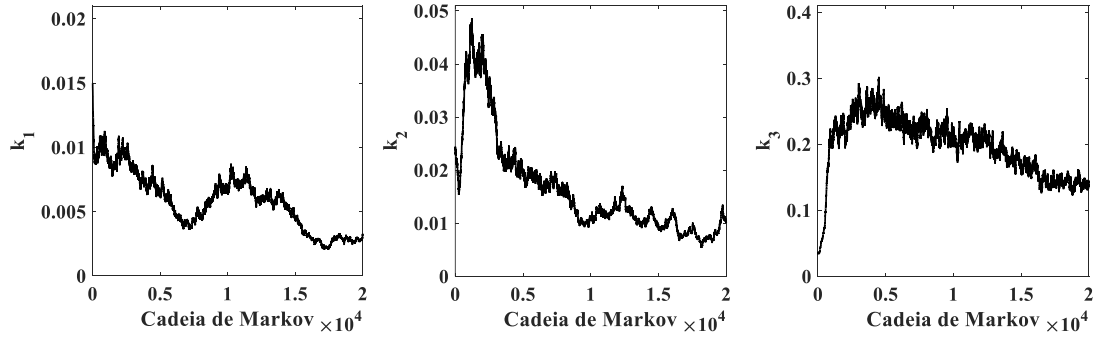


Figura 92 – Evolução das cadeias de Markov para k_1^* , k_2^* , k_3^* com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.

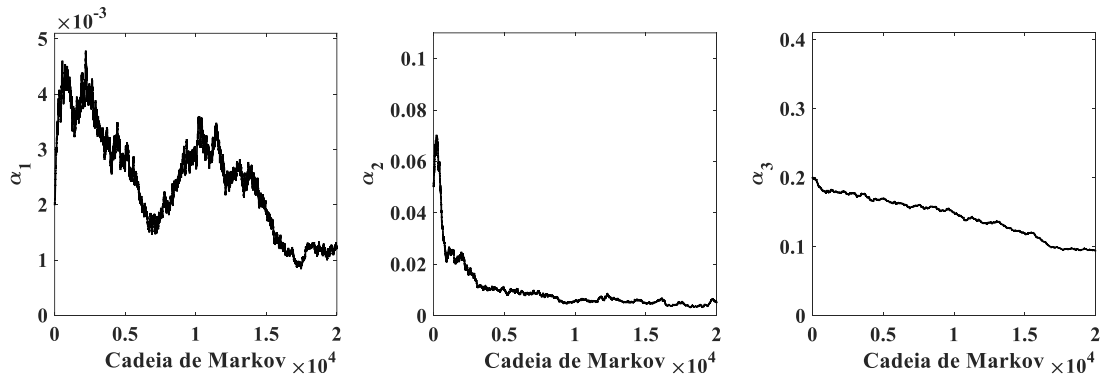


Figura 93 – Evolução das cadeias de Markov para α_1 , α_2 , α_3 com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.

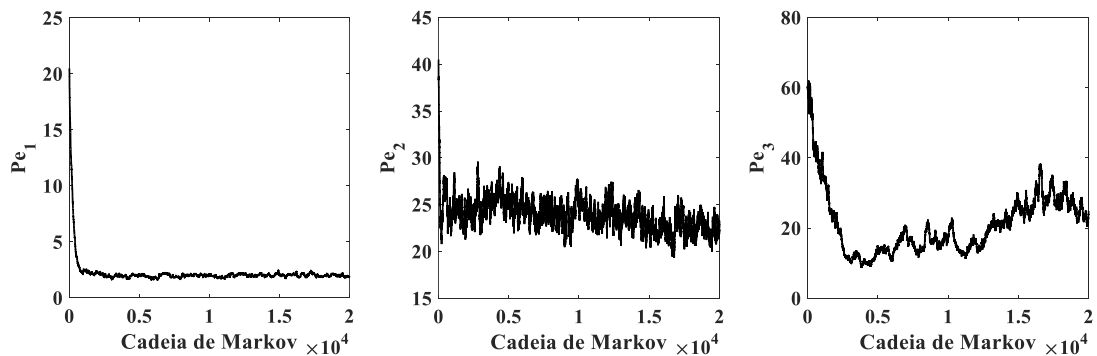


Figura 94 – Evolução das cadeias de Markov para Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.

A partir da análise das Figuras 92-94, verifica-se que as cadeias de Markov exibiram oscilação contínua em todos os parâmetros, com exceção apenas para a Pe_1 . Portanto, assim como nos demais casos experimentais, a quantidade de estados necessários para o aquecimento será apontada a partir da análise da distribuição de probabilidade *a posteriori*, Figura 95.

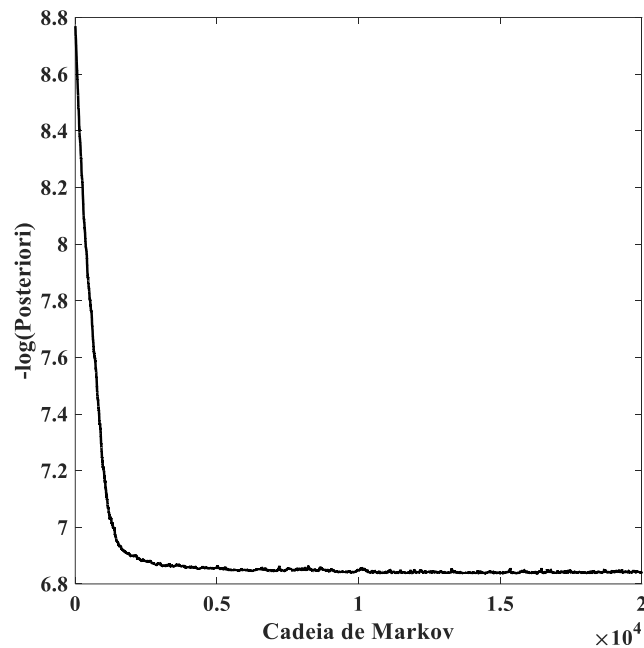


Figura 95 – Análise da distribuição de probabilidade *a posteriori* obtida com medidas experimentais do traçador VB em baixa vazão.

De acordo com a Figura 95, foram necessários aproximadamente 5.000 estados de Markov para que a distribuição de probabilidade *a posteriori* atingisse um valor residual constante, satisfazendo, portanto, a exigência do método MCMC de que as inferências estatísticas só podem ser feitas após a cadeia de Markov estar convergida.

A Figura 96 apresenta os resultados do teste de Geweke.

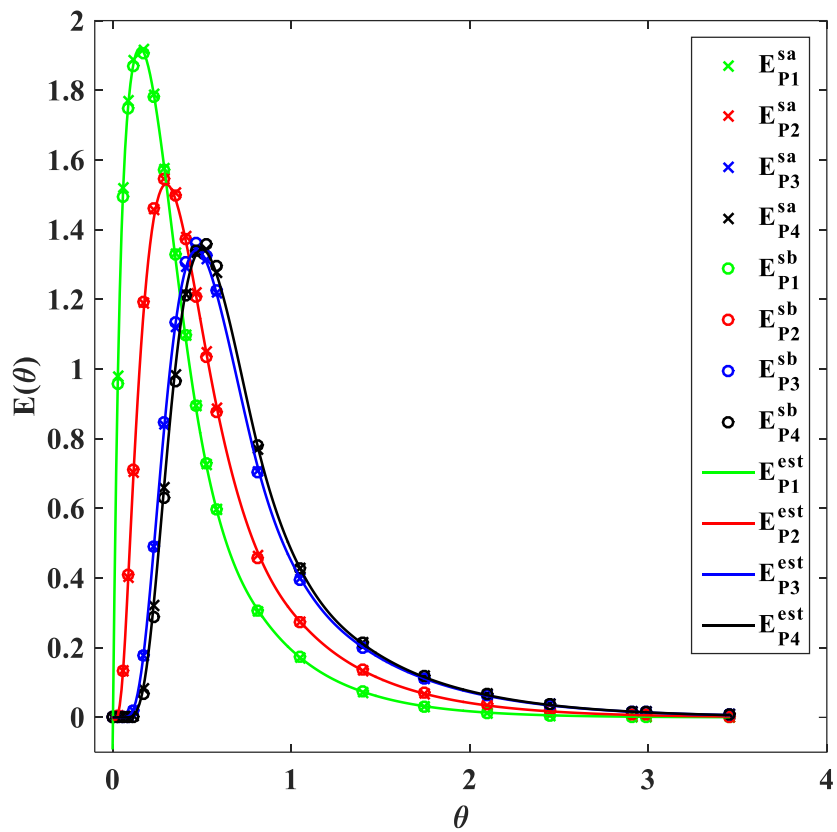


Figura 96 - Comparação entre médias da cadeia de Markov com medida estimada de VB em alta vazão.

Portanto, excluindo-se os estados de aquecimento da distribuição de probabilidade *a posteriori* de todos os parâmetros, faz-se a estimativa média, mínima e máxima dos parâmetros do Modelo PDE para este caso experimental. Os resultados obtidos serão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Estimativa de parâmetros do traçador VB em baixa vazão.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
k_1^*	0,0033	0,0021	0,0062
k_2^*	0,0091	0,0056	0,0129
k_3^*	0,1526	0,1272	0,1905
α_1	0,0014	$8,6929 \times 10^{-4}$	0,0025
α_2	0,0048	0,0033	0,0068
α_3	0,1059	0,0940	0,1264
Pe_1	2,0345	1,7524	2,4465
Pe_2	22,6599	19,8657	25,9578
Pe_3	26,8269	19,8471	37,6195

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 21 para os parâmetros k_1^* , k_2^* , k_3^* e comparando-os com os valores encontrados para o coeficiente de transferência de massa em outros trabalhos científicos (RIVEIRA *et al.* (2010), $0 < k^* < 0,04$; APARICIO-MAURICIO *et al.* (2020), $0 < k^* < 0,0026$; FERREIRA *et al.* (2023a), $0,0020 < k^* < 0,0032$), observa-se que o fenômeno de transferência de massa quantificado foi levemente influente apenas no terceiro leito, uma vez que em PC₁ e PC₂, seus valores foram tão pequenos quanto nos trabalhos científicos citados. Um comportamento análogo a este é observado na análise da fração do líquido retido na fase estagnada, uma vez que estimaram-se valores relativamente significantes apenas em PC₃.

FREITAS *et al.* (2017) desenvolveram experimentos em um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com o traçador azul de bromofenol e os valores obtidos para Pe em baixa vazão foram entre 3,4000 e 4,4000. Analisando-se os valores de Pe apresentados na Tabela 18, pode-se observar que no primeiro leito há grande dispersão, mas que ela vai diminuindo com o aumento do comprimento do reator.

Com a estimativa média dos parâmetros do traçador verde de bromocresol apresentados na Tabela 21, faz-se a predição de $E(\theta)$ em todos os pontos de medição e compara-se com as respectivas $E(\theta)$ experimentais, nos quatro pontos de coleta,

juntamente com seus respectivos intervalos de credibilidade, conforme apresenta-se nas Figuras 97-100.

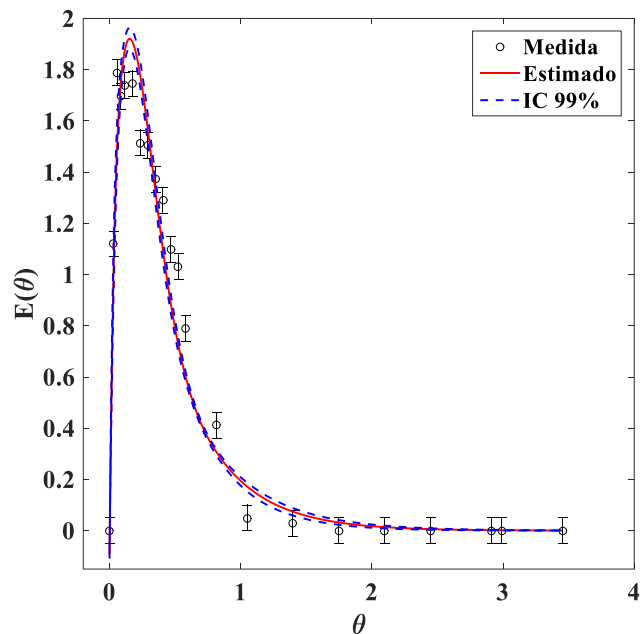


Figura 97 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC₁ com intervalo de credibilidade de 99%.

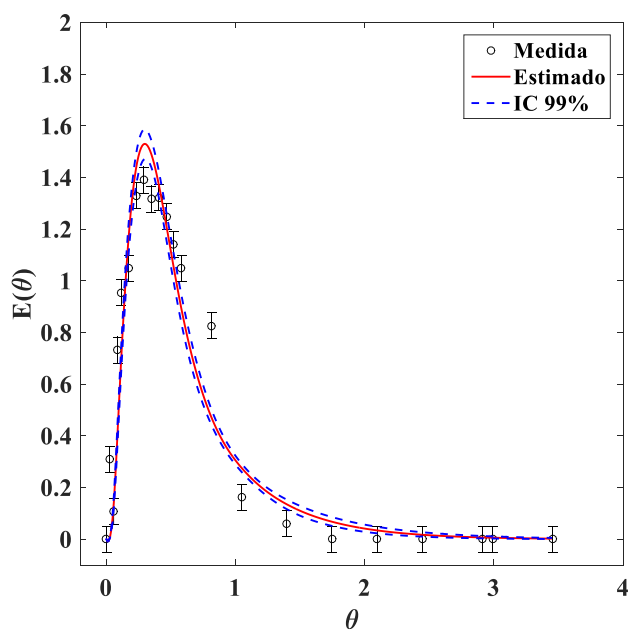


Figura 98 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC₂ com intervalo de credibilidade de 99%.

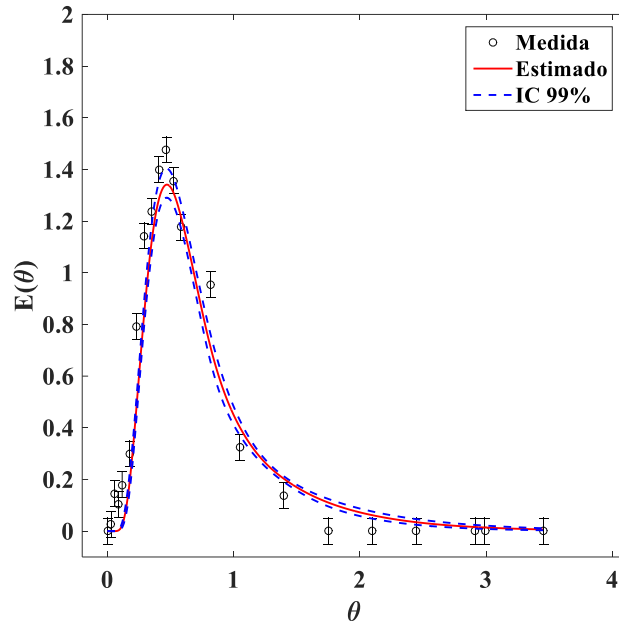


Figura 99 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC₃ com intervalo de credibilidade de 99%.

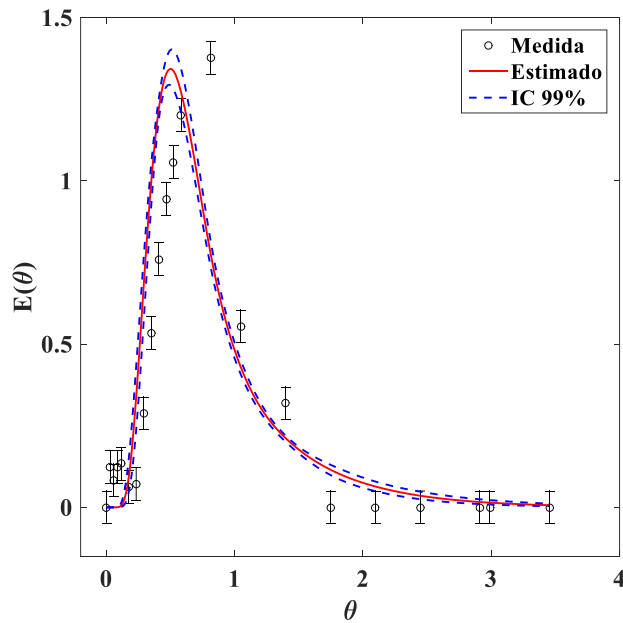


Figura 100 – Comparação entre $E(\theta)$ estimada e $E(\theta)$ experimental do traçador VB em baixa vazão em PC₄ com intervalo de credibilidade de 99%.

A Tabela 22 apresenta os resultados de RMSE e de R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão. Esses resultados são apresentados nos quatro pontos de coleta do reator. Na Figura 101

apresenta-se a distância entre dados experimentais e estimados, considerando-se o Intervalo de Credibilidade para este caso experimental.

Tabela 22 - Resultados do RMSE e do R^2 em relação às medidas experimentais obtidas com o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.

Ponto de coleta	RMSE	R^2
1	0,1462	0,9943
2	0,1561	0,9902
3	0,1314	0,9993
4	0,2465	0,7997

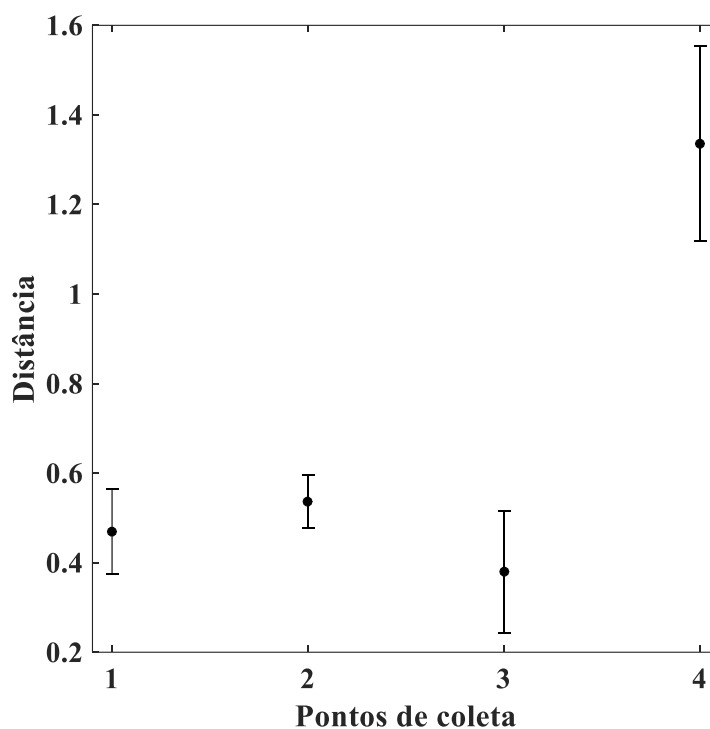


Figura 101 – Análise da distância entre dados experimentais e estimados para verde de bromocresol em baixa vazão.

Analisando-se as Figuras 97-100, observa-se que o ajuste obtido com o Modelo PDE nos três primeiros pontos de medição foram excelentes, entretanto, o modelo matemático não conseguiu prever o pico de $E(\theta)$ em PC₄ e isto fez com que os valores de RMSE e de R^2 tenham sido menos satisfatórios e a distância entre dados experimentais e estimados também tenha sido elevada.

Apesar disso, pode-se dizer que a junção de duas técnicas de natureza diferente – DTR sendo experimental e MCMC sendo computacional – para realizar a caracterização hidrodinâmica de reatores é uma alternativa bastante atrativa, especialmente quando deseja-se reduzir custos.

6.4 – IACT

Os resultados obtidos pela técnica IACT servem como um indicador de ineficiência estatística do amostrador de MCMC, isto, porque ela aponta o tempo de autocorrelação para produzir uma amostra independente. O desejável é ter um valor de IACT que seja o menor possível.

A Tabela 23 apresenta o número de amostras correlacionadas entre amostras linearmente independentes na cadeia de Markov e o tamanho efetivo da cadeia S_{eff} , que dá o número de amostras independentes.

Tabela 23 - Resultado do IACT.

Medida	IACT	S_{eff}	NE
$\sigma_{\text{med}} = 1\%$	22	864	19.000
$\sigma_{\text{med}} = 5\%$	21	904	19.000
EY – AV	40	400	16.000
BB – AV	39	385	15.000
VB – AV	42	428	18.000
EY – BV	41	177	8.000
BB – BV	39	385	15.000
VB – BV	39	385	15.000

Conforme a Tabela 23, pelos tempos de autocorrelação calculados, o menor valor obtido foi de 21. Isso significa que são necessárias 21 amostras para gerar uma amostra não correlacionada. Desta forma, considerando-se que nesta simulação a cadeia de Markov era igual a 20.000 estados e que 1.000 foram descartados por conta do aquecimento, em 19.000 estados de Markov tem-se aproximadamente 904 amostras não correlacionadas, que é o tamanho efetivo da cadeia.

Estes resultados se comparados com os apresentados por ORLANDE *et al.* (2019) foram excelentes, pois estas quantidades de amostras são capazes de representar muito bem a distribuição de probabilidade *a posteriori*.

ORLANDE *et al.* (2019) obtiveram cadeias de Markov onde o tempo de autocorrelação variou de 1.800 a 2.800, o que representou baixa eficiência estatística, causada pela forte dependência linear entre os parâmetros que estavam envolvidos no processo de estimativa de parâmetros.

A Figura 104 apresenta análise da função de autocovariância normalizada de $\sigma_{med} = 5\%$ após a retirada dos estados de aquecimento, conforme propõe o postulado da técnica, que foi o caso que apresentou maior tamanho efetivo de cadeia de Markov.

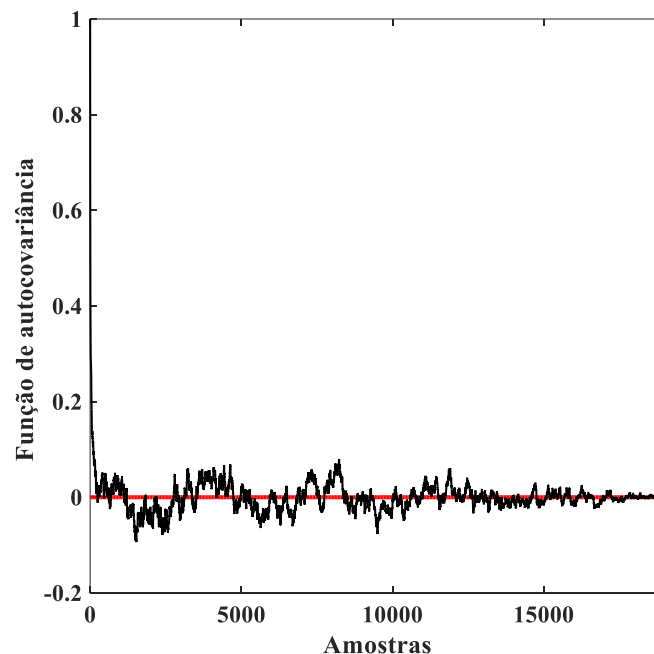


Figura 104 – Análise da função de autocovariância normalizada de $\sigma_{med} = 5\%$.

De acordo com ORLANDE (2015), o esperado na análise de IACT é que a função de autocovariância normalizada tenda a zero conforme a evolução da cadeia de Markov, mas que também seja dominada por ruídos. Verifica-se na Figura 104 este comportamento, em que a função de autocovariância normalizada começa em 1 e decai ao longo dos estados de Markov até 0, onde permanece oscilando. Esse movimento oscilatório indica as ocorrências de correlações ao longo da cadeia de Markov, de forma que o ideal é que o movimento não seja sistemático, pois significa que a correlação está diminuindo e que as inferências estatísticas podem ser feitas com maior confiabilidade.

Além disso, é importante destacar que outros casos envolvendo as variáveis do método MCMC foram analisados e não foram mostrados, tais como variação no passo de procura e variação dos valores dos estados iniciais, entretanto, os resultados obtidos foram piores ou iguais aos casos que foram apresentados.

Como foi observado, a dependência linear e a baixa magnitude dos parâmetros contidos na formulação do problema direto afetaram profundamente a eficiência estatística que poderia ser obtida com o algoritmo de MCMC com amostragem em blocos. Uma alternativa para contornar esta dificuldade em trabalhos futuros é o uso de modelos matemático mais completos, como por exemplo, os que incorporam o fenômeno de difusão intrapartícula.

6.5 – ANÁLISE DO COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE REDUZIDO APÓS A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

A análise do coeficiente de sensibilidade pré-estimativa de parâmetros apontou muitos problemas de dependência linear e baixa magnitude que provavelmente levariam à produção de cadeias de Markov com problemas de convergência, justificando-se assim, a escolha pela implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos. Como alguns destes problemas persistiram na estimativa de parâmetros, optou-se por realizar também a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido com os valores médios dos parâmetros estimados, para assim, visualizar quais parâmetros continuaram afetados mesmo após a implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings em blocos.

Além disso, ao longo da discussão da verificação e da validação do código, várias inferências foram feitas acerca da incerteza e da acurácia das estimativas de parâmetros obtidas. Portanto, esta análise também é importante para concatenar as informações dadas e corroborar as inferências realizadas.

6.5.1 Eosina Y em alta vazão

As Figuras 105-107 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador eosina Y em alta vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 11.

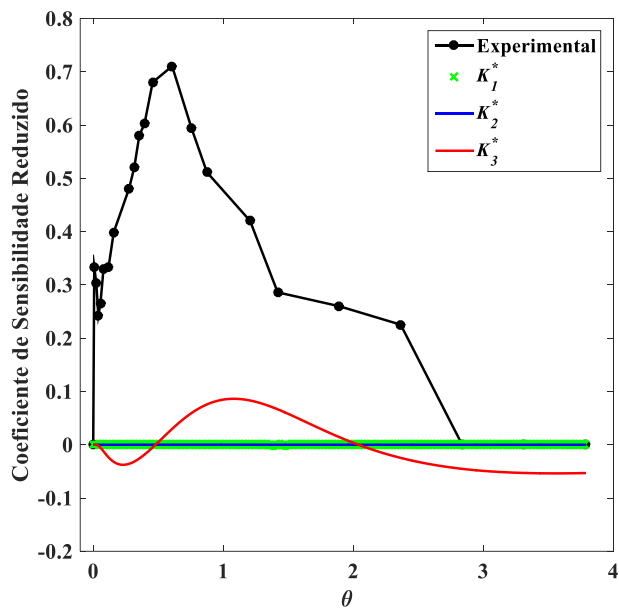


Figura 105 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador EY em alta vazão.

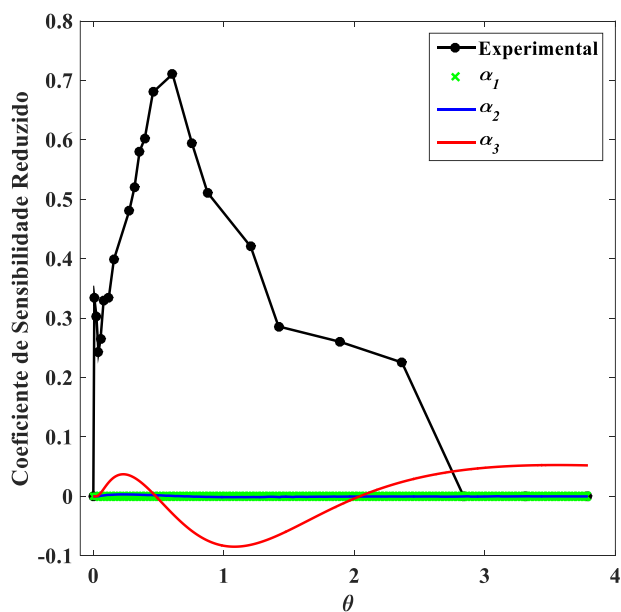


Figura 106 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador EY em alta vazão.

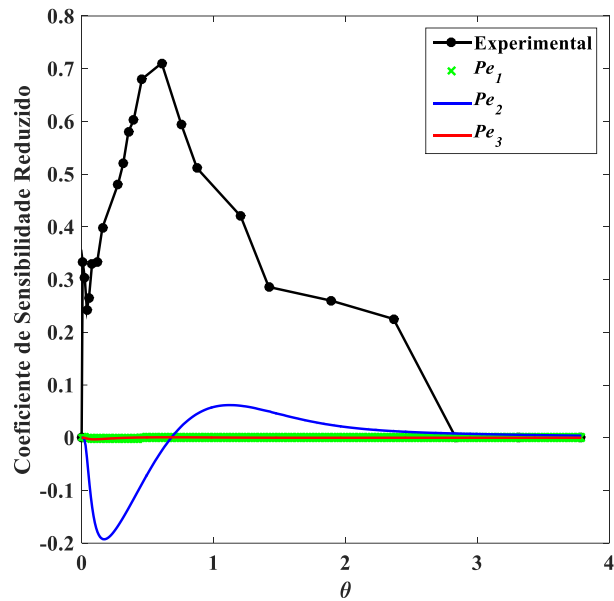


Figura 107 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador EY em alta vazão.

Com base na análise das Figuras 105-107, observa-se que apenas os parâmetros k_3^* , α_3 e Pe_2 apresentaram uma magnitude considerável em relação à variável de estado $E(\theta)$, justificando assim o fato de que apenas eles tenham exibido cadeias de Markov com convergência satisfatória. Os demais parâmetros não tiveram influência sob a estimativa de $E(\theta)$.

Esses resultados corroboram a Figura 51, que apresenta a análise da distância entre dados experimentais e simulados para o traçador eosina y em alta vazão, pois nela, mostrou-se que a melhor estimativa de $E(\theta)$ foi no segundo ponto de coleta, em PC₂, e inferiu-se que isto poderia ser consequência de uma maior sensibilidade de parâmetro neste leito – exatamente o que ocorreu para Pe_2 .

6.5.2 – Azul de bromofenol em alta vazão

As Figuras 108-110 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador azul de bromofenol em alta vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 13.

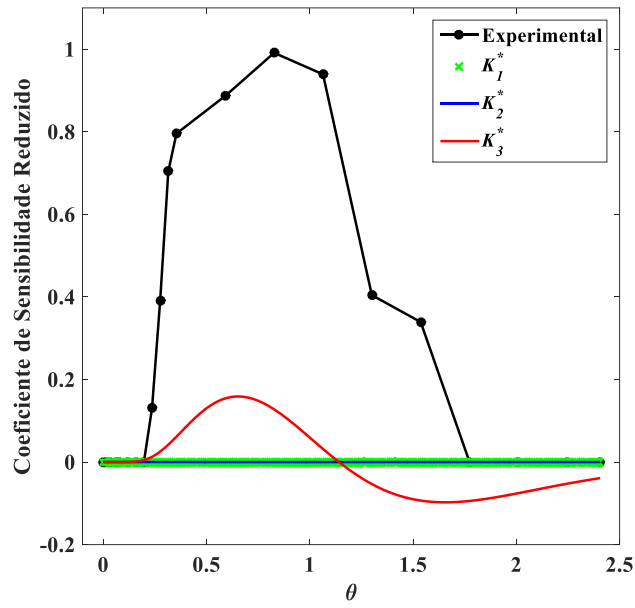


Figura 108 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador AB em alta vazão.

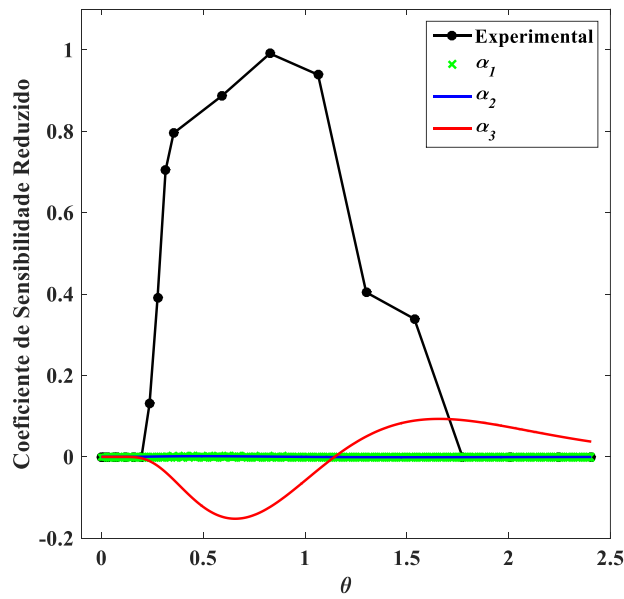


Figura 109 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador AB em alta vazão.

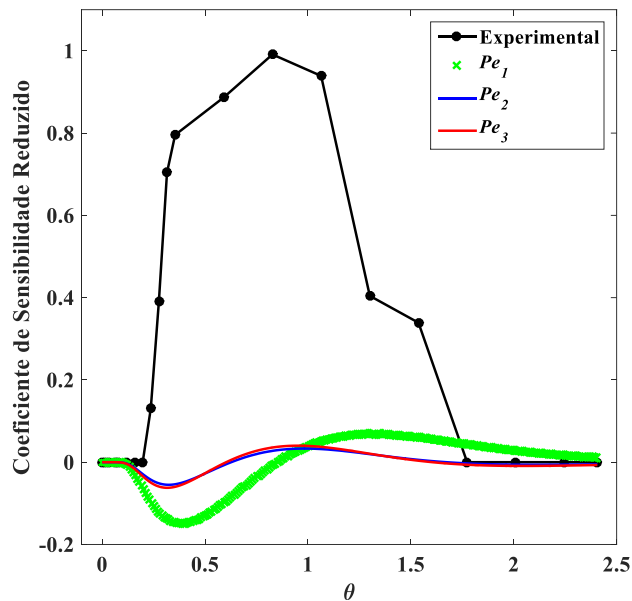


Figura 110 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador AB em alta vazão.

Com a análise das Figuras 108-110, observa-se que apresentaram magnitude apenas os parâmetros k_3^* , a_3 , Pe_1 , Pe_2 e Pe_3 e que há dependência linear entre Pe_1 , Pe_2 e Pe_3 . Analisando-se a evolução das cadeias de Markov deles, observa-se que os parâmetros que não apresentaram magnitude foram os mesmos com dificuldade de convergência informal das cadeias de Markov. Entretanto, nota-se que o algoritmo implementado desempenhou bem o seu papel de contornar os problemas de dependência linear, uma vez que as cadeias de Markov dos parâmetros Pe_1 , Pe_2 e Pe_3 não apresentaram comportamentos semelhantes entre si.

Analisando-se a Figura 110 em conjunto com a Figura 61, observa-se que o ponto de coleta que gerou estimativas com maior acurácia e menor incerteza foi onde a sensibilidade de Pe foi maior.

6.5.3 - Verde de bromocresol em alta vazão

As Figuras 111-113 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador verde de bromocresol em alta vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 15.

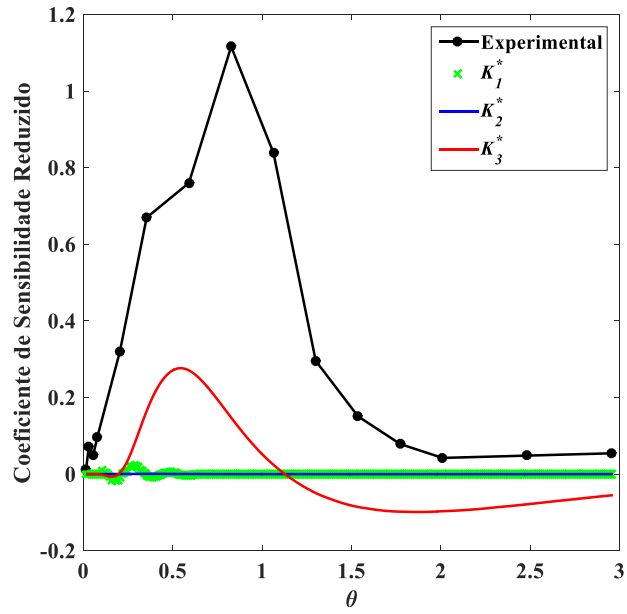


Figura 111 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador VB em alta vazão.

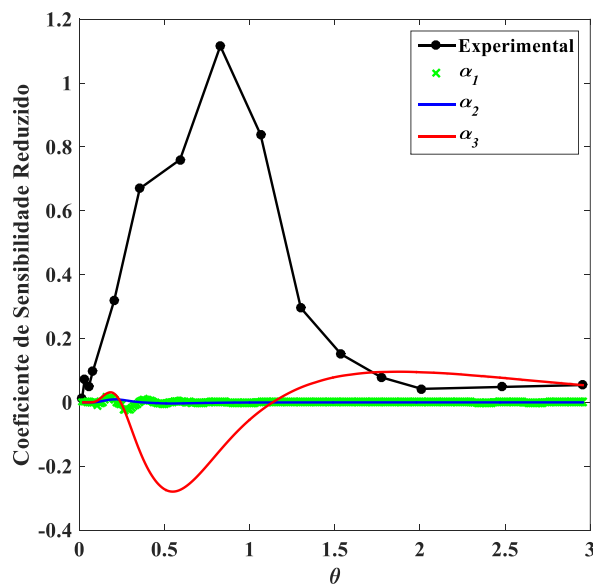


Figura 112 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador VB em alta vazão.

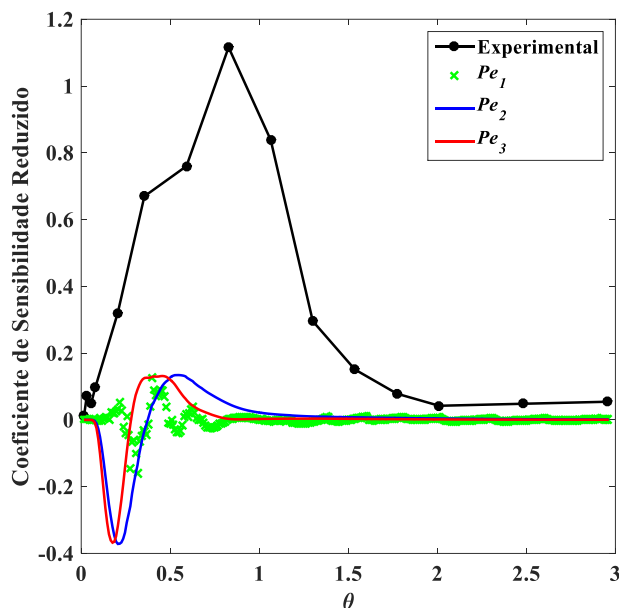


Figura 113 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador VB em alta vazão.

Observando-se as Figuras 111-123, tem-se que para este caso experimental apenas os parâmetros k_3^* , α_3 , Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 apresentaram magnitude em relação à variável de estado $E(\theta)$, justificando o comportamento atípico dos demais parâmetros durante a evolução das cadeias de Markov. Além disso, há dependência linear entre Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 mas que não foram diagnosticadas cadeias de Markov com comportamento análogo, conforme observa-se na Figura 64.

Além disso, corrobora-se o pressuposto de que a estimativa foi mais insatisfatória em PC_1 por conta da baixa sensibilidade nesta região.

6.5.4 – Eosina Y em baixa vazão

As Figuras 114-116 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador eosina y em baixa vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 17.

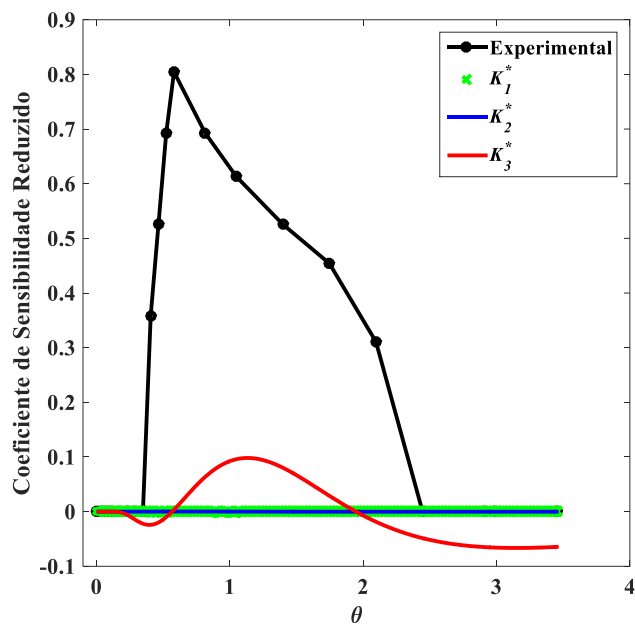


Figura 114 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador EY em baixa vazão.

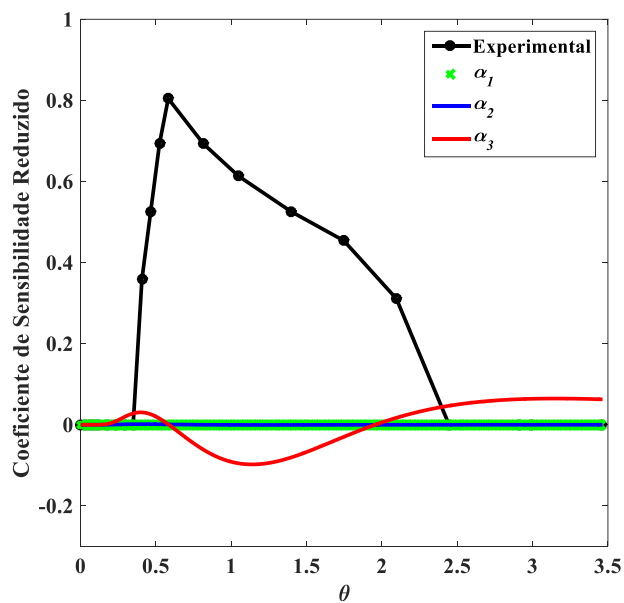


Figura 115 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador EY em baixa vazão.

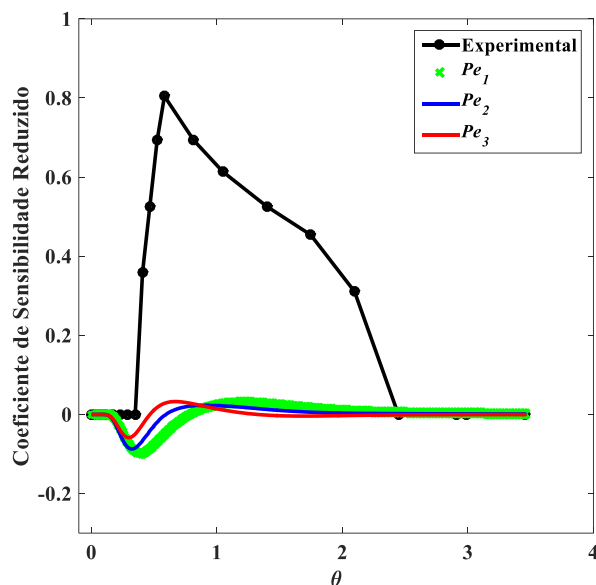


Figura 116 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador EY em baixa vazão.

Com base nas três figuras acima, os parâmetros que apresentaram magnitude em relação à variável de estado $E(\theta)$ foram k_3^* , α_3 , Pe_1 , Pe_2 e Pe_3 . Além disso, verifica-se na Figura 115 a dependência linear existente entre Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 , entretanto, este problema não foi diagnosticado na evolução das cadeias de Markov apresentado na Figura 74.

Por fim, comprova-se a hipótese de que os melhores valores de RMSE, R^2 e menor distância entre dados experimentais e estimados foram obtidos em PC_3 por conta da alta sensibilidade nesta região.

6.5.5 – Azul de Bromofenol em baixa vazão

As Figuras 117-119 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador azul de bromofenol em baixa vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 19.

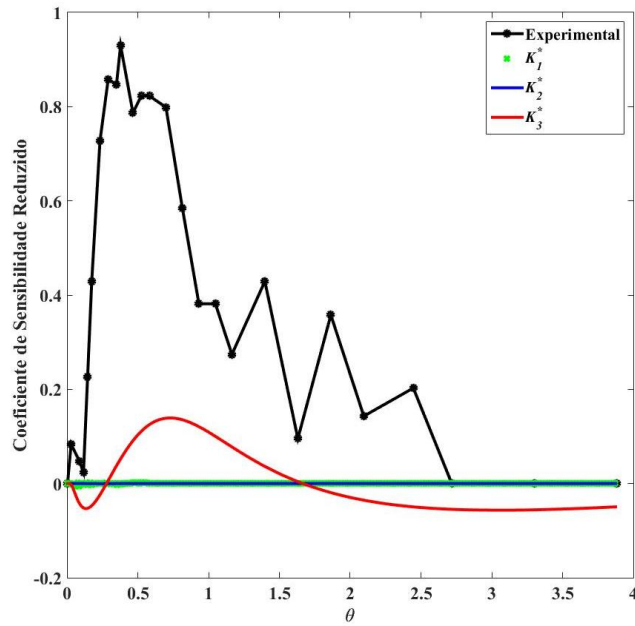


Figura 117 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador AB em baixa vazão.

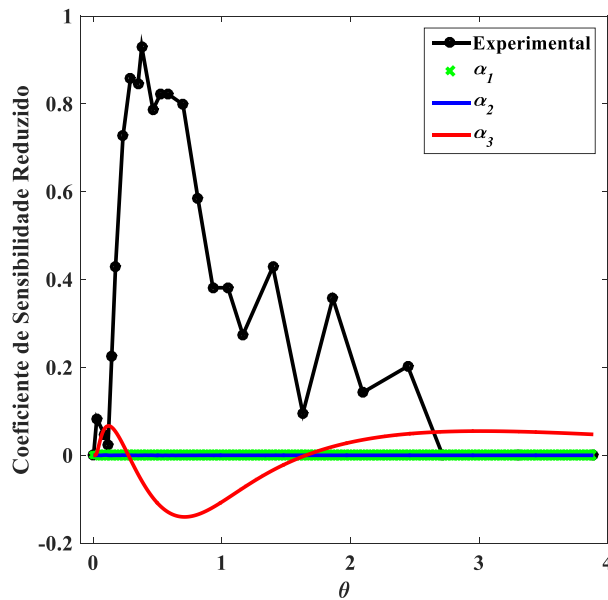


Figura 118 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador AB em baixa vazão.

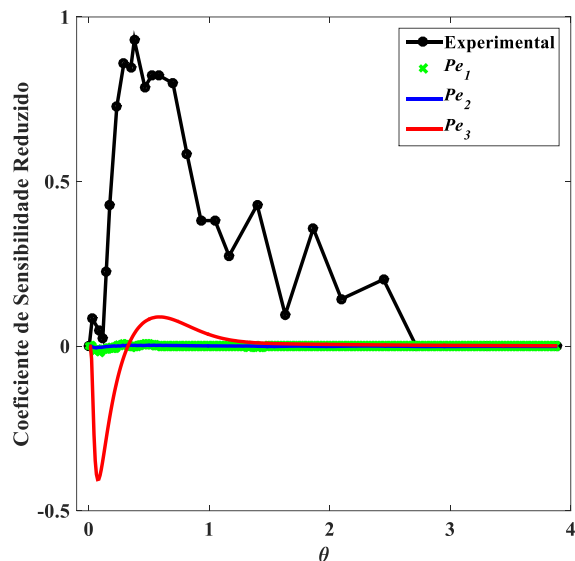


Figura 119 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador AB em baixa vazão.

A partir da análise das figuras 117-119, verifica-se que apenas os parâmetros k_3^* , α_3 e Pe_3 apresentaram magnitude em relação à variável de estado $E(\theta)$. Os demais apresentaram sensibilidade nula, demonstrando que não estão contribuindo de forma alguma para a estimativa de $E(\theta)$ e que, portanto, poderiam ser descartados da estimativa de parâmetros.

Mais uma vez, verificou-se a influência da sensibilidade paramétrica na estimativa de parâmetros, pois as melhores estimativas ocorreram nas regiões de maior sensibilidade.

6.5.6 – Verde de bromocresol em baixa vazão

As Figuras 120-122 apresentam a análise do coeficiente de sensibilidade após a estimativa do traçador verde de bromocresol em baixa vazão, obtida com os valores médios disponíveis na Tabela 21.

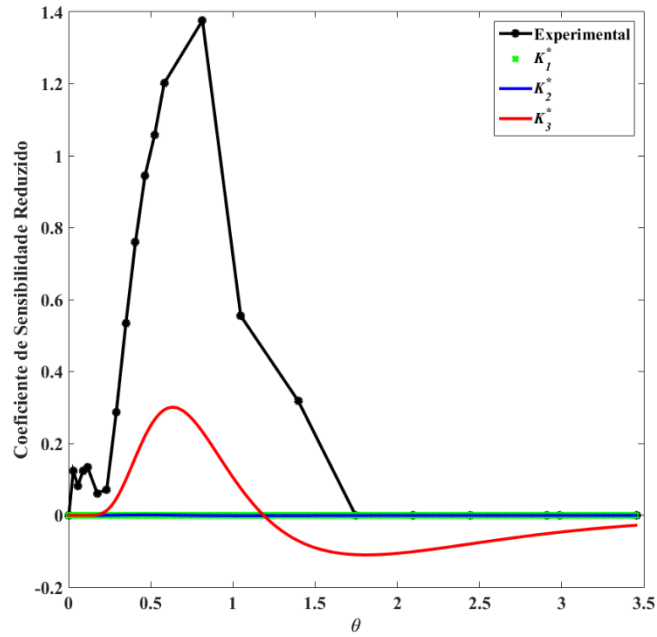


Figura 120 – Análise do coeficiente de sensibilidade de k_1^* , k_2^* , k_3^* estimados para o traçador VB em baixa vazão.

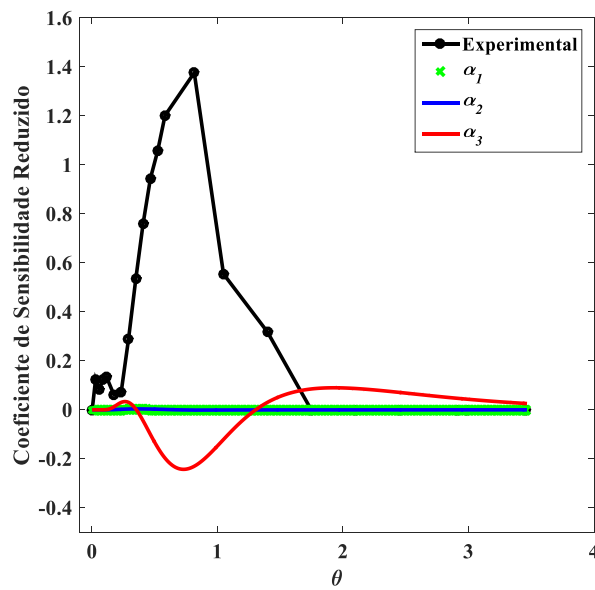


Figura 121 – Análise do coeficiente de sensibilidade de α_1 , α_2 , α_3 estimados para o traçador VB em baixa vazão.

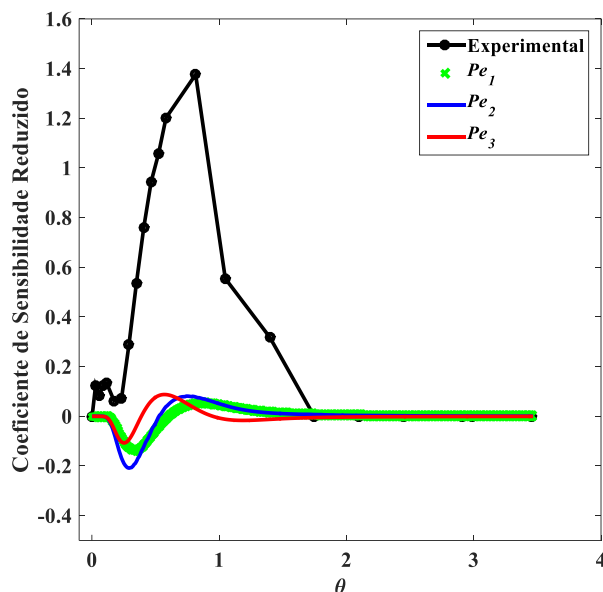


Figura 122 – Análise do coeficiente de sensibilidade de Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 estimados para o traçador VB em baixa vazão.

Analisando-se as Figuras 120-122, observa-se que apenas os parâmetros k_3^* , α_3 , Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 apresentaram magnitude em relação à variável de estado $E(\theta)$ e que assim como em outros traçadores, os parâmetros Pe_1 , Pe_2 , Pe_3 apresentaram problema de dependência linear.

A análise do coeficiente de sensibilidade reduzido utilizando-se os valores médios dos parâmetros estimados é mais uma maneira de mostrar a importância do modelo matemático ter parâmetros sensíveis durante o processo de estimativa de parâmetros. Porém, também é para ressaltar que o ganho obtido com a aplicação de Problema inverso é mais do que gerar uma estimativa média de parâmetros que represente o escoamento de um RALF sob certas condições experimentais, uma vez que com ele também é possível identificar quais modificações podem ser feitas no experimento para reduzir gastos financeiros e operacionais, pois, observa-se, por exemplo, que as medidas coletadas nas duas primeiras posições são dispensáveis para realizar a caracterização hidrodinâmica do reator quando utiliza-se o Modelo PDE, mas que seria interessante obter mais medidas experimentais ao longo do tempo, principalmente em $\theta < 3$ em PC₃ e PC₄.

Entretanto, isto não significa que a coleta de medidas experimentais intermediárias de RALFs seja sempre insignificante, pois elas podem ser bastante úteis para acompanhar as etapas de tratamento de resíduos.

Além disso, também é importante mencionar que os resultados obtidos com as medidas simuladas possuem grande nível de concordância com os resultados obtidos com as medidas experimentais. Logo, a utilização de medidas simuladas para a exploração de outros cenários experimentais e para realizar estudos prévios sobre projeto de reatores anaeróbios pode ser uma boa alternativa.

A Tabela 24 apresenta o resumo das análises do coeficiente de sensibilidade reduzido após a estimativa de parâmetros.

Tabela 24 – Resumo das análises do coeficiente de sensibilidade reduzido após a estimativa de parâmetros.

P	Alta vazão			Baixa vazão		
	EY	AB	VB	EY	AB	VB
k_1^*	X	X	X	X	X	X
k_2^*	X	X	X	X	X	X
k_3^*	✓	✓	✓	✓	✓	✓
α_1	X	X	X	X	X	X
α_2	X	X	X	X	X	X
α_3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pe_1	X	✓	✓	✓	X	✓
Pe_2	✓	✓	✓	✓	X	✓
Pe_3	X	✓	✓	✓	✓	✓

6.6 – CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E HIDRÁULICA

A Tabela 25 apresenta os resultados da avaliação do tempo médio de residência para todos os casos experimentais, sendo t_{m_t} o tempo médio de residência teórico, $t_{m_{exp}}$ o tempo médio de residência experimental e $t_{m_{Mod}}$ o tempo médio de residência calculado pelo modelo matemático PDE.

Tabela 25 – Avaliação do tempo médio de residência.

Traçador	Vazão	t_{m_t} (min)	$t_{m_{exp}}$ (min)	$t_{m_{Mod}}$ (min)	ERRO_{Mod} (%)
EY	Alta	124,8164	135,1303	143,5373	5,8570
AB	Alta	124,8164	108,4695	115,7031	6,2518
VB	Alta	124,8164	112,4692	112,4725	0,0029
EY	Baixa	515,1515	614,3687	644,1994	4,6306
AB	Baixa	515,1515	595,2903	542,5083	9,7292
VB	Baixa	515,1515	403,1112	419,8485	3,9865

A Tabela 26 apresenta os resultados da variância σ^2 e da assimetria s^3 para todos os casos experimentais. Sendo que os subscritos **Exp** e **Mod** significam, respectivamente, experimental e modelo.

Tabela 26 - Avaliação do σ^2 e s^3 .

Traçador	Vazão	σ^2_{Exp}	σ^2_{Mod}	s^3_{Exp}	s^3_{Mod}
EY	Alta	0,4821	0,7121	0,1779	0,6544
AB	Alta	0,1275	0,1951	0,0102	0,0553
VB	Alta	0,2515	0,3579	0,1830	0,3385
EY	Baixa	0,5255	0,4793	0,1307	0,3580
AB	Baixa	0,4381	0,6826	0,2241	0,7657
VB	Baixa	0,3985	0,3614	0,1914	0,3396

A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos para as características hidrodinâmicas e hidráulica do RALF obtidas nos ensaios experimentais.

Tabela 27 - Caracterização do comportamento hidrodinâmico e hidráulico.

Traçador	Vazão	Volume morto (L)	Curto circuito (Ψ_{CC})	Eficiência Hidráulica (λ_H)
EY	Alta	-1.4048	0,5689	0,5607
AB	Alta	2,2264	0,9680	0,7582
VB	Alta	1,6817	0,9336	0,6745
EY	Baixa	-3,2742	0,4883	0,5145
AB	Baixa	-2,6446	0,3276	0,5619
VB	Baixa	3,6973	1,0419	0,7054

Para reatores reais em que a vazão volumétrica é constante, o tempo de residência médio teórico t_{m_t} é igual ao tempo de residência médio experimental $t_{m_{Exp}}$. Entretanto, o valor de $t_{m_{Exp}}$ é variável quando o escoamento é afetado por anomalias (FERREIRA *et al.*, 2023a; KREUTS *et al.*, 2018; LEVENSPIEL, 2000). Outra maneira de detectar anomalias é a partir do cálculo das características hidrodinâmicas e hidráulicas, conforme apresentou-se nas Equações 18-23.

Com a análise das Tabelas 25 e 27, verifica-se que entre os experimentos em alta vazão, os traçadores azul de bromofenol e verde de bromocresol apresentaram volume morto, assim como o traçador verde de bromocresol em baixa vazão, pois a diferença entre t_{m_t} e $t_{m_{Exp}}$ foi positiva. Os valores negativos no cálculo do volume morto podem representar a existência de zonas de escoamento preferencial, assim como podem ser atribuídos ao valor do t_{m_t} ter sido superior ao $t_{m_{Exp}}$, conforme foi reportado por CALHEIROS *et al.* (2009), PEÑA *et al.* (2006) e FREITAS *et al.* (2017).

Por outro lado, com base na Tabela 25, observa-se que o traçador eosina Y apresentou indícios da anomalia de curto-circuito em alta e em baixa vazão, assim como o azul de bromofenol em baixa vazão, pois a diferença entre t_{m_t} e $t_{m_{Exp}}$ foi negativa. Apesar disso, SARATHAI *et al.* (2010) afirmaram que a anomalia de curto-circuito só ocorre efetivamente quando os seus valores calculados pela Equação 21 são inferiores a 0,3. Desta forma, recorrendo-se a Tabela 27, percebe-se que de fato foram estes três casos experimentais mencionados que apresentaram os menores valores de curto-circuito, e

portanto, os menos desejáveis, mas que ainda assim, não houve a presença efetiva de curtos-circuitos hidráulicos.

Os valores percentuais de erro de previsão do tempo de residência médio a partir das estimativas obtidas com o Modelo PDE são quantificados em $ERRO_{Mod}$ e apresentados na Tabela 25. Observa-se que todas as predições foram feitas com erro inferior a 10%.

AHNERT *et al.* (2010) afirmaram que quanto mais tarde for o aparecimento do pico de concentração do traçador, mais acentuada é a curva resposta, logo, o curto-circuito será menos notado. Este comportamento foi observado para o traçador verde de bromocresol em baixa vazão.

SARATHAI *et al.* (2010) mostraram que o curto-circuito é alterado conforme variações da velocidade do líquido e do ar, além disso, o reator anaeróbio refletor proposto por estes autores apontou problemas de curto-circuito em 90% dos casos experimentais avaliados.

FERREIRA *et al.* (2023a) mostraram que o reator aeróbio de leito fixo desenvolvido para o tratamento de efluentes apresentou problemas de curto-circuito mais acentuados quando experimentado em baixa-vazão, sendo Ψ_{CC} variando entre 0,0200 e 0,3200.

Portanto, quanto à presença de curtos-circuitos, pode-se dizer que o RALF está bem projetado.

Analisando-se a Tabela 26, tem-se que os menores valores de variância foram obtidos nos experimentos em alta vazão. A variância é um indicativo da dispersão da distribuição, que é notada graficamente como o espalhamento das curvas. Com isso, pode-se inferir que a dispersão do sistema tem relação com o fenômeno de difusão, que é quantificado pelo coeficiente de dispersão axial. Se a dispersão é menor, o coeficiente de dispersão axial também será menor, sendo essa a resposta mais esperada para experimentos em alta vazão (SICARDI *et al.*, 1979; ILIUTA *et al.*, 1998 e LIMA, 2005; DULLE *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2023a). Apesar disso, ainda que o escoamento tenha apresentado desvios de idealidade, todos os valores de variância σ^2 foram entre 0 e 1, e isto significa que o reator está bem projetado (NAUMAN, 2008).

As curvas de DTR mais assimétricas foram para os traçadores azul de bromofenol e verde de bromocresol obtidas no experimento em baixa vazão. A assimetria traz um indicativo de que a distribuição não pode ser aproximada por uma distribuição normal,

pois ela ocasiona deslocamento nos picos de concentração, que é provocado pelo surgimento das anomalias de volume morto e curto-circuito. Curvas bastante assimétricas são especialmente difíceis de produzirem bons ajustes com modelos matemáticos do tipo PD e PDE, isto, porque estes modelos não incorporam estas anomalias (BÉRARD *et al.*, 2020; DÍAS e DURAN, 1997; ESTOTET-ESPINOZA *et al.*, 2019; ROMAN e BHAPPU, 1993). Como o desejável é obter s^3 próximas a zero, observa-se que o azul de bromofenol em alta vazão apresentou curvas experimentais com menos assimetria. Analisando-se a Tabela 27, observa-se que foi realmente este caso experimental que apresentou o menor problema com curto-circuito e maior eficiência hidráulica.

Segundo PERSON *et al.* (1999), SARATHAI *et al.* (2010) e FREITAS *et al.* (2017), a eficiência hidráulica pode ser considerada pobre ou insatisfatória quando for inferior ou igual a 0,5; satisfatória se o resultado for entre 0,5 e 0,75; ou ainda ser boa se o resultado for superior ou igual a 0,75. Sabendo-se disto, e analisando-se a Tabela 27, a menor eficiência hidráulica foi obtida para o traçador eosina y em alta vazão, entretanto, ainda assim é classificada como satisfatória. E a melhor, foi para o traçador azul de bromofenol em alta vazão. Desta forma, quanto à eficiência hidráulica, pode-se também dizer que o RALF está bem projetado.

Os ensaios hidrodinâmicos realizados por FREITAS *et al.* (2017) em um reator anaeróbio de leito fixo com o traçador eosina y apresentaram eficiência hidráulica superiores aos obtidos pelo azul de bromofenol, sendo $\lambda_H \geq 0,7$.

SARATHAI *et al.* (2010) avaliaram a viabilidade de um reator anaeróbio defletor para realizar o tratamento de efluentes e a eficiência hidráulica calculada para ele variou entre 0,34 e 0,77.

Portanto, considerando-se todos os resultados apresentados, conclui-se que o melhor traçador para realizar a caracterização hidrodinâmica foi o azul de bromofenol e que as melhores condições de operação são em altas vazões, pois as baixas vazões favorecem o aumento de curtos-circuitos e diminuem a eficiência hidráulica do reator.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos para esta tese de doutorado, enumera-se as seguintes conclusões:

(i) A etapa de confecção do reator anaeróbio de leito fixo foi desenvolvida de forma satisfatória. A caracterização hidrodinâmica e hidráulica mostrou com os valores de variância menor que 1 ($\sigma^2 < 1$) e eficiência hidráulica maior que 0,5 ($\lambda_H \geq 0,5$) que o reator foi bem projetado. Além disso, observou-se que embora o reator tenha a anomalia de curto-circuito, ela não foi grande o suficiente para influenciar o escoamento, pois $\Psi_{CC} > 0,3$.

(ii) O desenvolvimento do experimento de DTR com injeção do tipo pulso para a obtenção de dados experimentais também foi realizado de forma satisfatória. A escolha dos três traçadores foi assertiva, pois não houve nenhum problema relacionado à estabilidade, solubilidade ou mudança de pH. Além disso, os dados experimentais obtidos apresentaram tendências frequentes na literatura quando se trata de reatores biológicos desenvolvidos para o tratamento de efluentes, como curvas com caudas longas e com decaimento exponencial da concentração de traçador.

(iii) A implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos no software *Matlab* foi bem desenvolvida, conforme apresentado na verificação do código. Com isso, foi possível fazer as seguintes considerações:

✓ O algoritmo é uma boa alternativa para estimar parâmetros de modelos matemáticos que contém parâmetros com dependência linear e baixa magnitude;

✓ A escolha de um passo de procura diferente por bloco pode acelerar o processo de convergência;

✓ As medidas experimentais foram inseridas dentro da estrutura bayesiana de modo que é possível obter boas previsões da variável de estado $E(\theta)$ em diferentes posições do RALF.

(iv) A verificação do código a partir da geração de medidas simuladas sob diferentes cenários mostrou que esta é uma boa alternativa para otimizar experimentos e com isso reduzir custos humano e financeiro.

(v) A validação do código mostrou que o Modelo PDE é capaz de prever satisfatoriamente os dados experimentais ao longo do comprimento do reator, entretanto, se houver a incorporação de alguns fenômenos físicos na formulação do problema direto, é provável que esta predição seja bem melhor.

(vi) O melhor traçador foi o azul de bromofenol, por conta dos melhores valores RMSE, R^2 , σ^2 , s^3 , Ψ_{CC} e λ_H apresentados em alta vazão.

(vii) O reator opera melhor em alta vazão e há maior tendência de o escoamento ser do tipo mistura perfeita.

Diante do exposto, conclui-se que o objetivo geral do trabalho foi alcançado, pois houve a aplicação da técnica de Problemas inversos para realizar a caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbico de leito fixo, considerando-se a variação espacial das propriedades físicas.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar Problemas Inversos para realizar a estimativa dos parâmetros do Modelo PDE considerando-se, além da variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator, que o perfil de velocidade seja variável, tendo em vista que as porosidades das substâncias imobilizantes (argila expandida e esponja de poliuretano) podem fazer com que o perfil de velocidade deixe de ser constante e causem consideráveis deformações nas curvas de DTR, ainda que o experimento tenha sido realizado sob vazão constante.

Adotando-se tal hipótese, o sistema de equações do Modelo PDE será:

$$h_d(z) \frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_d \frac{\partial C_D}{\partial z} \right) - v_L(z) \frac{\partial C_D}{\partial z} - k(z)(C_D - C_{ST}) \quad (42.a)$$

$$h_s(z) \frac{\partial C_{ST}}{\partial t} = k(z)(C_D - C_{ST}) \quad (42.b)$$

$$v_L(z) = \frac{Q}{\varepsilon(z)A_r} \quad (42.c)$$

Sendo Q a vazão, $\varepsilon(z)$ a porosidade de cada tipo de suporte e A_r a área do reator.

Sujeito às seguintes condições inicial e de contorno:

$$t=0 \quad z>0 \quad C_{ST}, C_D = 0 \quad (43.d)$$

$$t>0 \quad z=0 \quad \delta(t) = v_L(z)C_D(t,0) - D_d \left(\frac{\partial C_D}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} \quad (43.e)$$

$$t>0 \quad z=L \quad \frac{\partial C_D}{\partial z} = \frac{\partial C_{ST}}{\partial z} = 0 \quad (43.f)$$

A estimativa dos parâmetros também pode ser realizada através da técnica MCMC via algoritmo de Metropolis-Hastings com amostragem em blocos, já que ela se demonstrou como uma boa alternativa.

REFERÊNCIAS

- ABDULMOHSIN, R., AL-DAHMAN, M., 2016, “Axial dispersion and mixing phenomena of the gas phase in packed pebble-bed reactor”, *Annals of Nuclear Energy*, v. 88, pp. 100-111.
- ADEOSUN, J.T., LAWAL, A., 2010, “Residence-time distribution as a measure of mixing in T-junction and a multilaminated/longitudinal flow micromixers”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 1865-1874.
- ADEKUNLE, K. F., OKOLIE, J. A., 2015, “A review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion”, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, v.6, n.3.
- ALIFANOV, O. M., 1994, *Inverse Heat Transfer Problems*. New York, Springer-Verlag.
- ALVES, L. Z., SANTOS, A. S., SILVA, A. B., PUTTI, F.F., GÓES, B. C., 2023, “A eficiência do biodigestor no tratamento de dejetos suínos para uso com biofertilizantes”, *Peer Review*, v. 5, n. 24, pp. 85-99.
- APARICIO-MAURICIO, G., RODRÍGUEZ, F. A., PIJERS, J. J. H., CRUZ-DÍAZ M. R., RIVERO, E. P., 2020, “CFD modeling of residence time distribution and experimental validation in a redox flow battery using free and porous flow.”, *Journal of Energy Storage*, v. 29, pp. 2352.
- AHNERT, M., KUEHN, V., & KREBS, P., 2010, “Temperature as an alternative tracer for the determination of the mixing characteristics in wastewater treatment plants”, *Water Research*, v. 44, n. 6, pp. 1765-1776.
- BARBOSA JR A. R., 1997, *Uso de traçadores na determinação de parâmetros de qualidade em escoamentos naturais da água*. Tese de Doutorado, UFSCAR/SP, São Paulo, Brasil.
- BARLETT, R. W., 1998, *Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, second edition.
- BATES, B. C., CAMPBELL E. P., 2001, “A Markov chain Monte Carlo scheme for parameter estimation and inference in conceptual rainfall-runoff modeling”, *Water Resour. Res.*, v. 37, n. 4 pp. 937-947.
- BHALODE, P., RAZAVI, S M., TIAN, H., ROMAN-OSPINO, A., SCICOLONE, J., CALLEGARI, G., DUBEY, A., KOOLIVAND, A., KRULL, S., O’CONNOR, T.,

- MUZZIO F. J., IERAPETRITOU, M. G., 2024, “Statistical data treatment for residence time distribution studies in pharmaceutical manufacturing”, *International Journal of Pharmaceutisc*, v. 657, pp. 124133.
- BECK, J. V., ARNOLD, K. J., 1977, *Parameter estimation in Engineering and Science*. New York, Wiley-Interscience.
- BÉRARD, A., BLAIS B., PATIENCE G. S., 2020, “Experimental methods in chemical engineering Residence time distribution – RTD”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, pp. 848-867.
- BÉRARD A., BLAIS B., PATIENCE G. S., 2021, “Residence time distribution in fluidized beds: diffusion, dispersion and adsorption”, *Advance Powder Technology*, v. 32, pp. 1677-1687.
- BITTANTE, A., GARCÍA-SERNA, J., BIASI, P., SOBRÓN, F., SALMI, T., 2014, “Residence time and axial dispersion of liquids in Trickle Bed Reactors at laboratory scale”, *Chemical Engineering Journal*, v. 250, pp. 99-111.
- BOMBA, A., SAFONY, K. A., VOLOSHCHUCK, V., 2018, “Spatial modeling of multicomponent pollution removal for liquid treatment under identification of mass transfer coefficient”, *Mathematical modeling and computing*, v. 5, n. 2, pp. 108-118.
- BOUFFARD, S. C., DIXON, D. G., 2001, “Investigative study into the hydrodynamics of heap leaching process”, *Metall. Trans*, v. 32, n. 5, pp. 763-776.
- BRASIL ESCOLA, 2024. Pará (PA): capital, mapa, bandeira, cultura e economia. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/brasil/para.htm>>. Acesso em: 22 de outubro de 2024, 21:25:05.
- BROOKS, S., GELMAN, A., JONES, G. L., MENG, X., 2011, *Handbook of Markov Chain Markov Chain Monte Carlo*. A Chapman & Hall book.
- CANEDO, E. L., 2010, *Fenômeno de transporte*. LTC Editora, Rio de Janeiro.
- CHIB, S., GREENBERG, E., 1995, “Understanding the Metropolis-Hastings Algorithm”, *The American Statistician*, vol 49, pp. 327-335.
- CHIB, S., JELIAZKOV, I., 2001, “Marginal Likelihood from the Metropolis-Hastings output”, *Journal of the American Statistical Association*, v. 96., pp. 453.
- CHIB, S., RAMAMURTHY, S., 2010, “Tailored randomized block MCMC methods with application to DSGE models”, *Journal of Econometrics*, v. 155, n. 1, pp. 19-38.
- CHIB, S., JELIAZKOV, I., 2005, “Accept-reject Metropolis-Hastings sampling and marginal likelihood estimation”, *Statistica Neerlandica*, v. 59, n. 1, pp. 30-44.

CODEC – Companhia de Desenvolvimento Econômico do Pará, 2024. *Pará: Porque investir aqui*. Disponível em: <<https://www.codec.pa.gov.br/porque-investir-aqui>>. Acesso em: 22 out. 2024, 21:50:05.

COSTA JR, J. M., NAVEIRA-COTTA, C. P., 2019, “Estimation of kinetic coefficients in micro-reactors for biodiesel synthesis: Bayesian inference with reduced mass transfer model”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 141, pp. 550-565.

CRUZ, L. M. O., MENEZES, R. O., DUARTE, T. S., BUENO, D. A. C., 2024, “Methods Influence in Surface Area Result from Polyurethane used as support media”, *ACS Omega*, v. 9, n. 3, pp. 14766-14770.

CRUZ-DIAZ, M. R., RIVERO, E. P., ALMAZÁN-RUIZ, F. J., TORRES-MENDOZA, A., GONZÁLEZ, I., 2014, “Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with Residence Time Distribution (RTD)”, *Chemical Engineering and processing*, v. 85, pp. 145-154.

CUEL, M. F., 2009, *Modelo matemático do processo de purificação do ácido clavulânico por troca iônica em colunas de leito fixo*. Tese de D. Sc., UFSCar, São Carlos, Brasil.

DANCKWERS, P. V., 1953, “Continuous flow systems: distribution of residence times”, *Chemical Engineering Science*, v.2, pp. 1-13.

DANTAS, J. A. T. A., PEGORARO, P. R., GUT, J. A.W., 2014, “Determination of the effective radial mass diffusivity in tubular reactors under non-Newtonian laminar flow using residence time distribution data”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 71, pp. 18-25.

DELGADO, J. M. P. Q., 2006, “A critical review of dispersion in packed beds”, *Heat Mass Transfer*, v. 42, pp. 279-310.

DÍAZ, F., DURÁN, O., 1997, “Characterization of the solution runoff from copper pile leaching process using tracers”, *Mineral Engineering*, pp. 16-18.

DING, C., LEI, H., NIU, H., ZHANG, H., YANG, B., ZHAO, Y., 2021, “Effects of salt tracer volume and concentration on residence time distribution curves for characterization of liquid steel behavior in metallurgical tundish”, *Metals*, v. 11., pp. 430.

DULLE, M., OZCOBAN, H., LEOPOLD, C S., 2019, “The effect of different feed frame components on the powder behavior and the residence time distribution with regard to the continuous manufacturing of tablets”, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 555, pp. 220-227.

EHLERS, R. S., 2003, "*Introdução a Inferência Bayesiana*", Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná.

- ENGL, H. W., LOUIS, A. K., RUNDELL, 1996, *Inverse Problems in Medical Imaging and Nondestructive Testing*. Springer, Vienna, New York, 1996.
- ESTOTET-ESPINOZA, M. S., MOGHADERNEJAD, S., OKA, S., WANG, Z., WANG, Y., ROMAN-OSPINO, A., SCHAFER, E., CAPPUYNS, P., ASSCHE, I V., FUTRAN, M., MUZZIO, F., IERAPETRITOU, M., 2019, “Effect of material properties on the residence time distribution (RTD) characterization of powder blending unit operation. Part II of II: Application of models”, *Powder Technology*, v. 344, pp. 525-544.
- FERREIRA, J. R., SENA, A. P., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2023a, “Aerobic bioreactors: A Bayesian point of view applied to hydrodynamic characterization and experimental evaluation of tracers”, *Chemical Engineering Science*, v. 277, pp. 118850.
- FERREIRA, J. R., SENA, A. P., COUTINHO, J. P. S., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2023b, “Fluid dynamics characterization of stirred-tank reactors via approximate Bayesian computational (ABC) for parameter estimation and model selection”, *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, v. 85, pp. 2579-2596.
- FOGLER, H. S., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3a ed., Prentice-Hall International.
- FOGLER, H. S., 2009, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4a ed., Prentice-Hall International.
- FOLLY, F. M., NETO, A. J. S., SANTANA, C. S., “Um Problema inverso de transferência de massa para caracterização de colunas de adsorção”, *Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, ENCIT 2004, Rio de Janeiro, Brasil, Novembro 29 – Dezembro 3.
- FREITAS, D. C., PASSING, F. H., KREUTZ, C., CARVALHO, K. Q., ARANTES, E. J., GOMES, S. D., 2017, “Effect of hydraulic retention time on hydrodynamic behavior of anaerobic-aerobic fixed bed reactor treating cattle slaughterhouse effluent”, *Acta Scientiarum*, 39, pp. 469-476.
- FRONER-LACERDA, L. R. R., SGANZERLA, W. G., LACERDA, V. F., SILLERO, L., SOLERA, R., PÉREZ, M., FORSTER-CARNEIRO, T., 2024, “Design, fabrication, automation, and scaleup of anaerobic reactors for waste management and bioenergy recovery”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 18, n. 5, pp. 1093-1106.
- GARAY, D. F. A., 2019, *Tratamento anaeróbico de efluentes em reatores de alta taxa*. Dissertação de mestrado, USP/ São Paulo, SJ, Brasil.
- GAMERMAN, D., LOPES H. F., 2006, *Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference*. Chapman & Hall/CRC, 2 ed.

- GELMAN, A., SHIRLEY, K., “Inference from Simulations and Monitoring Convergence”, *Handbook of Markov Chain Monte Carlo*, Chapter 6, Boca Raton.
- GEWEKE, J., 1991, *Evaluating the Accuracy of Sampling Based Approaches to the Calculation of Posterior Moments*. In: BERNARDO, J. M., BERGER, J. O., DAWID, A. P., SMITH, A. F. M., *Bayesian Statistics*, v. 4, Clarendon Press, Oxford, 1992, pp. 169-193.
- GODOI, L. A. G., 2018, *Potencial do reator anaeróbio de leito-fixado estruturado e fluxo descendente para o tratamento de drenagem ácida de minas em co-digestão com vinhaça*. Tese de D. Sc., UFSCAR/ São Carlos, São Paulo, SP. Brasil.
- GUNER, M. K., HASSANZADEH, A., VINNETT, L., YIANATO, S. J., KOWALCZUK, P. B., 2023, “Effects of operating parameters on residence time distribution in a REFLUX flotation cell”, *Minerals Engineering*, v. 204, pp. 108439.
- HAMEL, J. A., 2011, “Review of acute cyanide poisoning with a treatment update”. *Critical Care Nurse*, v. 31, n. 1, pp. 72-82.
- HAM, J. H., PLATZER, B., 2004, “Semi-Empirical Equations for Residence Time Distribution in Disperse Systems – Part 1: Continuous Phase.”, *Chemical Engineering Technology*, v. 27, n.1, pp. 1172-1178.
- HARRIS, E. K., 1963, “A new statistical approach to the one-dimensional diffusion model”, *International Journal of air and water pollution*, v. 7, pp. 799.
- HASTING, W. K., 1970, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications”, *Biometrika*, v. 57, n. 1, pp. 97-109.
- HELLAL, M. S., EL-KAMAH, H. M., DOMA, H. S., 2024, “High-performance internal circulation anaerobic granular sludge reactor for cattle slaughterhouse wastewater treatment and simultaneous biogas production”, *BMC Biotechnology*, pp. 24-29.
- HOOGENDOORN, C. J., LIPS, K., 1965, “Axial mixing of liquid in gas-liquid flow through packed beds”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 43, pp. 125-132.
- HWEIJ, K. A., AZIZI, F., 2015, “Hydrodynamics and residence time distribution of liquid flow in tubular reactors equipped with screen-type static mixers”, *Chemical Engineering Science*, v. 279, n. 1, pp. 948-963.
- ILIUTA, I., LARACHI, F., GRANDJEAN, B. P. A., 1999, “Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle flow reactors containing porous particles”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 18, pp. 4099-4109.

- ILIUTA, I., THYRION, F. C., MUNTEAN, O., 1998, “Axial dispersion of liquid in gas-liquid cocurrent downflow and upflow fixed-bed reactors with porous particles”. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 76, n. 1, pp. 64-72.
- ILIUTA, I., THYRION, F. C., MUNTEAN, O., GIOT, M., 1996, “Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors”, *Chemical Engineering science*, v. 51, n. 20, pp. 4579-4593.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. 2010. 120p.
- ISMAIL, A., KARIM, F., ROY, G., MEAH, M. A., 2007, “Numerical modelling of tsunami via the method of lines”, *World Academy of science*, pp. 177-185.
- JEDDI, M., KARRAY, F., LOUKIL, S., MHIRI, N., ABDALLAH, M. B., SAYADI, S., 2020, “Anaerobic biological treatment of industrial saline wastewater: fixed bed reactor performance and analysis of the microbial community structure and abundance”, *Environmental Technology*, v. 41, n. 13.
- JIERULA, A., WANG, S., O. T., WANG, P., “Study on accuracy for evaluating the predictions of damage locations in deep piles using artificial neural networks with acoustic emission data”, *Applied sciences*, v. 11, pp. 2314.
- JUBB, K. V. F., HUXTABLE, C. R., 1993, *Pathology of domestic animals*. Academic Press, 4a Ed. San Diego.
- KAIPIO, J. P., SOMERSACO, E., 2004, *Computation and Statistical Methods for Inverse Problems*. Springer, Berlin.
- KAIPIO, J. P., FOX, C., 2011, “The Bayesian Framework for Inverse Problem in Heat Transfer”, *Heat Transfer Engineering*, v.32, n. 9, pp. 718-753.
- KHALED, G., BOUROUINA-BACHA, S., SABIRI, N., TIGHZERT, H., KECHROUD N., BOUROUINA M., 2017, “Simplified correlation of axial dispersion coefficient and porosity in a solid-liquid fluidized bed adsorber”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 88, pp. 317-325.
- KAMBUYI, T. N., LAMHAR, R., ZMIRLI, Z., BEJJANY, B., AGUELMOUS, A., CHAAIR, H., DIGUA, K., DANI, A., 2023, “Hydrodynamic modelling and performance assessment of continuous-flow single-channel reactor for river water turbidity removal using electrocoagulation process”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 197, pp. 496-508.
- KREUTZ, C., CARVALHO, K. Q., PASSING, F. H., BELINI, A. D., CORDOVIL, C. S. C. M. S., GOMES, S. D., 2018, “Impact of the hydraulic loading rate on the

hydrodynamic characteristics of an anaerobic fixed bed reactor treating cattle slaughterhouse wastewater”, *Engenharia Agrícola*, v. 38, pp. 403-410.

KHUZHAYOROV, B. K., FADZILAH, M. A., SULAYMONOV, F. U., KHOLIYAROV, E. C., 2016, “Inverse coefficient problem for mass transfer in two-zone cylindrical porous median”. *AIP Conference Proceedings*, pp. 1739.

KOHN, R., QUIROZ, M., TRAN, M. N., VILLANI, M., 2016, “Block-wise pseudomarginal Metropolis-Hastings”, *Working Papers*, University of Sydney Business School, Discipline of Business Analytics.

LAKSHMANAN, V. M., KALLINGAL, A., SREEKUMAR, S., 2002, “Comparative study different modelling strategies for the dynamic design of cumene reactor in cumene production process”, *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 99, v. 11, pp. 100730.

LECLERC, C., WEBB, S. E., DAGUZAN, C., MOREAU, M., MILLER, A. L., 2000, “Imaging patterns of calcium transients during neural induction in *Xenopus laevis* embryos”, *Jornal of Cell Science*, v. 113, n. 19, pp. 3519-3529.

LEVENSPIEL, O., SMITH K. W., 1957, “Notes on the diffusion type model for the longitudinal mixing of fluids in flow”, *Chemical Engineering Science*, v. 6, pp. 227-233.

LEVENSPIEL, O., TURNER C. R., 1970, “The interpretation of residence – time experiments”, *Chemical Engineering science*, v 25, n. 10., pp. 1611-1613.

LEVENSPIEL, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 3rd ed., Toronto, Canadá.

LIMA, L. R. P. A, 2006, “Liquid axial dispersion and holdup in column leaching”, *Minerals engineering*, v. 19, pp. 37-47.

LIU, Y., LI, X., SHI, J., ZHAO, Q., JIN, H., 2024, “Modelling and numerical analysis on residence time distribution characteristics in continuous high-pressure hydrothermal reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 297, pp. 120310.

MACMULLIN, R. B., WEBER, M., 1935, “The theory of short-circuiting in continuous flow mixing vessel in series and the kinetics of chemical reactions in such systems”, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, v. 31, pp. 409-458.

MALAYERI, M., LEE, C., HAGHIGHAT, F., KLIMES, L., “Modeling of gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation reactor in the presence of mass transfer limitation and axial dispersion”, *Chemical Engineering Journal*, v. 386, pp. 124013.

MARSHALL, L., NOTT, D., SHARMA, A., 2004, “A comparative study of Markov chain Monte Carlo methods for conceptual rainfall-runoff modeling”, *Water resources research*, v. 40.

MÉNDEZ-ROMERO, D. C., LÓPEZ-LÓPEZ, A., VALLEJO-RODRIGUES R., LEÓN-BECERRIL, E., 2011, “Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 50, pp. 273-280.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A., ROSENBLUTH, M., TELLER, A., TELLER, E., 1953, “Equation of state calculation by fast computing machines”, *J Chem Phys*, v. 21, n. 6, pp. 1087-1092.

MOCCIARO, C., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F., 2011, “Assessment of mass transfer in the stagnant liquid regions in trickle-bed reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, pp. 813-827.

MORADI, A., RAIMPOUR, F., SALEHI, M. A., SHOJAEIMEHR, T., 2020, “Impact of operating conditions for the continuous-flow removal of dye effluents in a fixed-bed reactor using light expanded clay aggregate as a green adsorbent with ultrasound-assisted desorption”, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 5.

MOREIRA, P. H. S., GENUCTHEN, M. T., ORLANDE, H. R. B., COTTA R. M., 2016, “Bayesian estimation of the hydraulic and solute transport properties of a small-scale unsaturated soil column”, *J. Hydrol. Hydromech*, v. 64, n. 1, pp. 30-44.

MULLAI, P., VISHALI, S., DHARMALINGAM, K., 2024, “Residence time distribution experiments in a hybrid anaerobic blanket reactor treating real pharmaceutical wastewater”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.

MULLER, P., 1993, “A generic approach to posterior integration and gibbs sampling”.

NAKAMA, C. S. M., 2016, *Modelagem estocástica da dispersão axial: aplicação em um reator tubular de polimerização*. Dissertação de mestrado, USP/ SP, São Paulo, Brasil.

NARDI, I. R., ZAIAT, M., FORESTI, E., 1999, “Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors”. *Bioprocess Engineering*, v. 21, pp. 469-476.

NAUMAN, E. B., 2008, “Residence Time Theory”, *Ind. Eng. Chem*, v. 47, pp. 3752-3766.

NAVEIRA-COTTA, C. P. N., 2009, *Problemas inversos de condução de calor em meios heterogêneos: análise teórico-experimental via transformação integral, inferência bayesiana e termografia por infravermelho*. Tese de doutorado apresentado, UFRJ, Rio de Janeiro.

- NGUYEN, H., WATARI, T., HATAMOTO, M., SETIADI, T., YAMAGUCHI, T., 2005, “Enhanced decolorization of dyeing wastewater in a sponges-submerged anaerobic reactor”, *Chemosphere*, v. 279, pp. 130475.
- NUNES, K. G. P., DAVILA, I. V. J., ARNOULD, D., MOURA, C. H. R., ESTUMANO, D. C., FÉRIS, L. A., 2022, “Kinetics and Thermodynamic Study of Laponite Application in Caffeine Removal by adsorption”, *Environmental Process*, v. 47, n. 9.
- OLIVEIRA NETTO, A. P., 2007, *Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Brasil.
- ORLANDE, H. R. B., “Inverse Problems in Heat Transfer: New Trends on Solution Methodologies and Applications”. *14th International Heat Transfer Conference*, August 8-13, Washington D. C., USA, 2010.
- ORLANDE, H. R. B., 2011, “Inverse heat transfer problems”, *Heat transfer engineering*, v. 32, n. 9, pp. 715-717.
- ORLANDE, H. R. B., COLAÇO, M. J., COTTA, C. P. N., GUIMARÃES, G., BORGES, V. L., 2011, *Problemas inversos em transferência de calor*, São Carlos, Sociedade Brasileira de Matemática aplicada e computacional.
- ORLANDE, H. R. B., 2015, “The use of techniques within the Bayesian Framework of Statistics for the Solution of Inverse Problems”, *In: Thermal Measurements and Inverse Techniques*, Metti 6 Advanced School, Biarritz, 2015.
- ORLANDE, H. R. B., LUTAIF N. A., GONTIJO J. A. R., 2019, “Estimation of the kidney metabolic heat generation rate”, *Int J Number Meth Biomed Engn*, v. 35.
- ORTEGA, F. S., ROCHA, K. M., PANDOLFELLI, V. C., 2001, “Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via Gelcasting em Biorreator para tratamento de águas residuárias”, *Cerâmica*, v. 47, n. 304, pp. 199-203.
- OZISIK, M. N., ORLANDE, H. R. B., 2000, *Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications*, New York, Taylor & Francis.
- PEÑA, M. R., MARA, D. D., AVELLA, G. P., 2006, “Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates”, *Water research*, v.40, pp. 445-452.
- PURNOMO, C., EL MAWADDAH, M., BAYONITA, S., 2021, “The simulation and Experimental Study of COD Removal from Rubber Industrial Wastewater using Anaerobic Fixed Bed Reactors”, *International Journal of Technology*, v. 12, n. 2.

- PEREIRA, E. L., CAMPOS, C. M. M., MOTERANI, F., OLIVEIRA NETO, A. M., 2011, “The efficiency of a sistem of anaerobic reactors treating swine wastewater”, *Acta Scientiarum Technology*, v. 33, n. 3.
- PEREIRA, A., HOFFMAN N. K. S. A, 2024, “Tratamento de efluentes agroindustriais: uma revisão sistemática”, *Revista Caderno Pedagógico*, v. 21, n. 9.
- PETERSEN, J., PETRIE, J. G., 2000, “Modelling and assessment of the long-term leachate generation potential in deposits of ferro-chromium slags”. *J South Afr. Inst. Mining Metall*, v.100, pp. 369-378.
- RAHIDEH, H., MOFARAHI, M., MALEKZADEH, P., 2017, “Application of inverse method to predict the breakthrough curve in fixed-bed adsorption”, *Inverse problems in science and engineering*, v. 16, n. 4, pp. 581-600.
- RAZAVI, S. M., ROMÁN-OSPINO, A. D., BHADOLE, P., SCICOLONE, J., CALLEGORI, G., DUBEY, A. T., KOOLIVAND A., KRULL S., TIAN G., XU, X., O’CONNOR, T., IERAPETRITOU, M., MUZZIO, F., 2023, “Selection of an appropriate tracer to measure the residence time distribution (RTD) of continuous powder blending operations”, *Powder Technology*, v. 429, pp.118864.
- RIVERA, F. F., CRUZ-DÍAZ, M. R., RIVERO, E. P., GONZÁLEZ, I., 2010, “Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions”, *Eletrochimica Acta*, v. 56, pp. 361-371.
- RODRIGUES, L. C., TORRES, E. P., RODRIGUES, L. A., DUTRA, J. C. F., SAMPAIO, R. R., SILVA, I. J., 2020, “Aplicabilidade de sistema reator anaeróbio compartimentado seguida de filtro anaeróbio no tratamento de efluentes de suinocultura de pequeno porte”, *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 25, n. 3.
- SAKER, L. F., ORLANDE, H. R. B., HUANG, C., KANEVCE, G. H., KANEVCE, L. P., 2007, “Simultaneous estimation of the spacewise and timewise variations off mass and heat transfer coefficients in drying”, *Inverse Problems in science and Engineering*, v. 15, n. 2, pp. 137-150.
- SAKER, L., ORLANDE, H. R. B., 2003, “Simultaneous estimation of spatially-dependent mass and heat transfer coefficients of drying bodies”, *Inverse Problems in Science and Engineering*, v. 12, n. 5, p. 549-561.
- SAROHA, A. K., NIGAM, K. D. P., 1996, “Trickle bed reactor”, *Reviews in Chemical Engineering*, v.12, n. 3, pp. 207-346.
- SATTERFIELD, C. M., 1975, “Trickle bed reactors”, *AIChE J*, v. 21, pp. 209-228.

- SCHUBERT, C. N., LINDNER, J. R., KELL, Y. R. M, 1986, “Experimental methods for measuring static liquid holdup in packed columns”, *AIChE Journal*, v. 32, n. 11, pp. 1920-1923.
- SHAKERI, F., DEGHAN, M., 2008, “The method of lines for solution of the one-dimensional wave equation subject to an integral conservation condition”, *Computers and Mathematics with Application*, v. 56, pp. 2175-2188.
- SHADPOOR, A., PIROUZI, A., HAMZE, H., MAZAHERI, D., 2021, “Determination of Bodenstein number and axial dispersion of a triangular external loop airlift reactor”, *Chemical Engineering Research and Design*, v.165, pp. 61-68.
- SICARDI, S., BALDI, G., SPEECHIA V., 1979, “Hydrodynamic models for the interpretation of the liquid flow in trickle-bed reactors”, *Chem. Eng. Sci*, v. 35, pp. 775-1782.
- SIMÕES, P. N. N., 2006, *Distribuição de tempos de residência*. Coimbra: Imprensa da Universidade.
- SILVA, N. P., CRUZ, C. C. R., FONSECA, H. M., VARON, L. A. B., COSTA, J. M. J., CESAR, C. L., SANTOS, D. D. S., ORLAND, E H. R. B, 2022, “Direct simulations and inverse problems involving nonuniformly heated palladium nanofluids”. *Int. Symp. On convective heat and mass transfer*, Turquia, 5 – 10 Junho.
- STEC, M., SYNOWIEC, P. M., 2017, “Study of fluid dynamic conditions in the selected static mixers Part II-Determination of the residence time distribution”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 9999.
- STEGEMAN, D., VAN ROOIJEN, E. F., KAMPERMAN, A. A., WEIJER S., WESTERTERP, K. R., 1996, “Residence time distribution in the liquid phase in a cocurrent gas-liquid trickle bed reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 378-385.
- TAN, S., FOX, C., NICHOLLS, G., 2006, *Inverse Problems*. Course Notes for Physics, University of Auckland.
- TARANTOLA, A. 2005. *Inverse problem theory and methods for model parameter estimation*. Filadélfia, Pensilvânia: Society for Industrial and Applied Mathematics.
- THACKSTON, E. L., HAYS, J. R., KRENKEL, P. A., 1967, “Least squares estimation of mixing coefficients”, *Journal of the Sanitary engineering*, v. 93, n. 3., pp. 47-58.
- TIAN, H., BHALODE, P., RAZAVI, S. M., KOOLIVAND, A., MUZZIO, F. J., IERAPETRITOU, M. G., 2022, “Characterization and propagation of RTD uncertainty

for continuous powder blending processes”, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 628, pp. 122326.

TIERNEY, L., 1994, “Markov chains for exploring posterior distributions”, *Annals of statistics*, v. 22, pp. 1701-1762.

TONI, T., WELCH, D., STRELKOWA, N., IPSEN, A., 2008, “Approximate Bayesian computation scheme for parameter inference and model selection in dynamical systems”, *Jornal of the royal society*, pp. 187-202.

TUREK, D., VALPINE, P., PACIOREK, C. J.; ANDERSON-BERGMAN C., 2017, “Automated parameter blocking for efficient Markov Chain Monte Carlo Sampling”, *Bayesian analysis*, v. 12, n.2, pp. 465-490.

UNITED NATIONS, 2025. Department of Economic and Social Affairs. Sustainable Development. The 17 goals. Disponível em: < <https://sdgs.un.org/goals>>. Acesso em: 20 de maio de 2025, 11:02:05.

VERAS, S. T. S., ROJAS, P., FLORENCIO, L., KATO, M. T., 2020, “1, -Propanediol production from glycerol in polyurethane foam containing anaerobic reactors: performance and biomass cultivation and retention”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, pp. 45662-45674.

VIANNA, JR. A. S., 2003, *Reatores tubulares para polimerização: Caracterização da fluidodinâmica modelagem e simulação*. Tese de Doutorado, UFRJ/Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

VIEGAS, B. M., MAGALHÃES, E. M., ORLANDE, H. R. B., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N, 2022, “Experimental study and mathematical modelling of red mud leaching: application of Bayesian techniques”, *International Journal of Environmental Science and Technology*.

VILLERMAUX, J., VAN SWAIJ, W. P. M. ,1969, “Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans uns réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l’écoulement ruisselant dans des colonnes d’anneaux raschig”, *Chemical Engineering science*, v. 24, pp. 1097-1111.

WANG, X., TIAN, B., WANG, C., WU, J., 2016, “Mathematical modelling of Residence Time Distribution in tubular loop reactors”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 9999.

WOJEWODKA, P., ARANOWSKI, R., JUNGnickel, C., 2019, “Residence time distribution in rapid multiphase reactors”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 60, pp. 370-378.

- WARDANI, L. A., KOESTOER, R. H., 2023, “Comparison of organic wastewater treatment using anaerobic reactors fixed bed type in Germany and Indonesia”, *Journal of Innovation Materials, Energy, and Sustainable Engineering*, v. 1, n. 1.
- YANG, X., EUZEN, J., WILD, G., 1990, “Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors with porous particles”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 11, pp. 3311-3317.
- YOUNG, J. C., 1990, “Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters”. *Seminário internacional sobre desenvolvimento de reatores anaeróbios*, São Carlos, julho de 1990.
- YOUSEFZADEH, A., AHMADI, E., GHOLAMI, M., GHAFFARI, H. R., AZARI, A., ANSARI, M., MIRI, M., SHARAFI, K., REZAEI, S., 2017, “A comparative study of anaerobic fixed film baffled reactor and up-flow anaerobic fixed bed reactor for biological removal of diethyl phthalate from wastewater: a performance, kinetic, biogas, and metabolic pathway study”, *Biotechnology for Biofuels*, v. 139.
- ZAIAT, M., 1996, *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias*. Tese de Doutorado— Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- ZHANG, B., CUI, Y., LUO, J., WANG, J., LIAO, B., TANG, C., 2023, “Evaluation and improvement of residence time distribution analysis methods”, *Journal of Hydrology*, v. 620, pp.129531.
- ZHANG, B., CUI, Y., SHU, Y., LIO, N., YANG, M., TANG, 2024, “Comparative analysis and selection criteria for residence time distribution models in free water surface constructed wetlands”, *Journal of Hydrology*, v. 629, pp. 130620.
- ZIELINSKI, M., DEBOWSKI, M., KAZIMIEROWICZ, J., 2022, “Performance of an Innovative Low-Cost Recycled Filling (LCRF) in Anaerobic Treatment of Dairy Effluent- A Pilot-Scale Study”, *Material*, v. 15, n. 21, pp. 7815.
- ZIER, T., BOUAFIA, S., RECHIDI, Y., CHABANI, M., 2022, “Hydrodynamics modeling and eletrochemical performance of a lab-scale single-channel cell through residence time distribution and kinetic studies”, *Desalination and Water treatment*, v. 279, pp. 187-194.
- ZHUKOVA, T. B., PISARENKO, V. N., KAFAROV, V. V., 1990, “Modeling and design of industrial reactors with stationary bed of catalyst and two-phase gas-liquid flow-a review”, *Int. Chem. Eng*, v. 30, n.1, pp. 57-102.