



APLICAÇÃO DE TÉCNICAS BAYESIANAS NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO

Altair Costa Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadores: Bruno Marques Viegas
Diego Cardoso Estumano

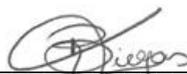
Belém
Abril de 2022

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS BAYESIANAS NO PROCESSO DE
BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO**

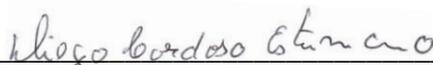
Altair Costa Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

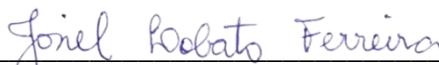
Examinada por:



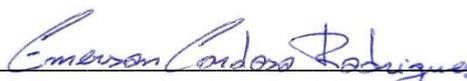
Prof. Bruno Marques Viegas, Dr.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Orientador)



Prof. Diego Cardoso Estumano, Dr.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Coorientador)



Prof. Josiel Lobato Ferreira, Dr.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)



Prof. Emerson Cardoso Rodrigues, Dr.
(FEQ/ITEC/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

ABRIL DE 2022

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA**

Cardoso, Altair Costa, 1990-
Aplicação de técnicas Bayesianas no processo de
biolixiviação de Urânio / Altair Costa Cardoso. – 2022.

Orientadores: Bruno Marques Viegas
Diego Cardoso Estumano

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal
do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Processos, 2022.

1. Modelo Matemático 2. Biolixiviação de Urânio 3.
Estimativa de Parâmetros 4. Monte Carlo via Cadeia de Markov
5. Filtro de Partículas SIR I. Título

CDD 670.42

*Dedico este trabalho aos meus pais
Teodas e Doralice, por estarem sempre
ao meu lado em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por todas as bênçãos em minha vida e por me permitir saúde para a conclusão desse sonho.

Aos meus pais Teodas Cardoso e Doralice Cardoso por estarem sempre ao meu lado, mesmo estando longe, mas que sempre me deram apoio e incentivo. Obrigada por todo o amor, carinho, atenção, ensinamentos e por me conduzirem pelo caminho do bem.

Aos meus irmãos, que sempre acreditaram em mim e que sempre me apoiaram em todos os momentos.

Ao orientador professor Dr. Bruno Viegas, que com muita sabedoria me orientou na execução desse trabalho. Obrigada pela responsabilidade, compreensão, paciência e por ser esse profissional dedicado e atencioso. Minha eterna admiração.

Ao orientador professor Dr. Diego Estumano, pelo incentivo, compreensão e confiança ao longo desse trabalho.

Aos professores e colegas do mestrado, por todo o apoio, aprendizado, pelas boas risadas e parceria ao longo do curso.

Aos meus amigos Waldiney Barros e Richardson Oliveira pela amizade, compreensão e parceria nos estudos.

Aos colegas do grupo de pesquisa, por todo o apoio e aprendizado, que muito contribuiu para a execução desse trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

Por fim, a Universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de processos, por todo o aprendizado. Muito obrigada.

“O maior valor da vida não é o que você obtém. O maior valor da vida é o que você se torna”.

(Jim Rohn)

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M. Eng.)

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS BAYESIANAS NO PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO

Altair Costa Cardoso

Abril/2022

Orientadores: Bruno Marques Viegas

Diego Cardoso Estumano

Área de Concentração: Engenharia de Processos

O presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicação de técnicas bayesianas, método de Monte Carlo via cadeia de Markov e o filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial, para a estimativa dos parâmetros cinéticos e das variáveis de estado do processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Para a realização das estimativas, utilizou-se medidas experimentais de concentração de célula, urânio, íon ferroso e férrico, disponíveis na literatura, as quais foram avaliadas através de um modelo matemático composto por um sistema de equações diferenciais ordinárias. Foram realizados diferentes estudos de caso envolvendo o desvio de medida e de modelo (1 e 5%), assim como o modelo cinético da velocidade específica de crescimento celular. Os resultados das estimativas apresentaram uma boa concordância com as medidas experimentais, apresentando valores de coeficiente de determinação que variaram de 0,95 a 0,99. Os modelos matemáticos avaliados foram validados ao reproduzirem as medidas experimentais e a utilização das técnicas Bayesianas mostraram-se adequadas.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M. Eng.)

APPLICATION OF BAYESIAN TECHNIQUES IN THE URANIUM BIOLEACHING PROCESS

Altair Costa Cardoso

April/2022

Advisors: Bruno Marques Viegas

Diego Cardoso Estumano

Research Area: Process Engineering.

This work aims to study the application of Bayesian techniques, Monte Carlo method via Markov chain and the importance sampling filter and sequential resampling, for the estimation of kinetic parameters and state variables of the uranium bioleaching process by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. To make the estimates, experimental measures of cell concentration, uranium, ferrous and ferric ion, available in the literature, were used, which were evaluated using a mathematical model composed of a system of ordinary differential equation. Different case studies were conducted involving the measurement and model deviation (1 and 5%), as well as the kinetic model of the specific speed of cell growth. The results of the estimates showed a good agreement with the experimental measurements, presenting coefficient of determination values ranging from 0.95 to 0.99. The mathematical models evaluated were validated by reproducing the experimental measures and the use of Bayesian techniques proved to be adequate.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	3
1.2.1 - Objetivo geral.....	3
1.2.2 - Objetivos específicos.....	4
1.3 – CONTRIBUIÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	4
1.4 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 – CONCEITOS FUNDAMENTAIS	6
2.1.1 – Urânio	6
2.1.2 – Biolixiviação.....	14
2.1.3 – Bactéria <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>.....	16
2.1.4 – Inferências bayesianas.....	19
2.1.4.1 – Método de Monte Carlo via cadeia de Markov.....	20
2.1.4.2 – Filtro de partículas SIR.....	21
2.2 - PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO...	24
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	27
3.1 – DESENVOLVIMENTO DO MODELO.....	27
3.1.1 – Modelo matemático.....	27
3.1.2 – Aplicação do problema inverso.....	30
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 – CADEIAS DE MARKOV	35
4.1.1 – Estimativas de parâmetros pelo método de Monte Carlo via cadeia de Markov.....	35
4.1.2 – Validação experimental.....	38
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	44
5.1 - CONCLUSÕES.....	44
5.2 - SUGESTÕES	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
APÊNDICE A – ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS PARÂMETROS ESTIMADOS.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Minério de urânio.....	6
Figura 2.2	Ciclo do combustível nuclear.....	8
Figura 2.3	Fluxograma do processo de formação do “yellow cake”.....	9
Figura 2.4	Reconversão do urânio.....	10
Figura 2.5	Produção das pastilhas.....	10
Figura 2.6	Província uranífera de lagoa real/caitité.....	13
Figura 2.7	Capacidade de produção de urânio em caitité/ BA e santa Quitéria/CE.....	13
Figura 2.8	Esquema geral de biolixiviação em pilhas.....	15
Figura 2.9	Modelo esquemático para biolixiviação em tanques agitados.....	16
Figura 2.10	Imagem representativa a) <i>at. Ferrooxidans</i> e b) imagem de <i>at. Ferrooxidans</i> por microscopia eletrônica de varredura em calcopirita.....	17
Figura 2.11	Mecanismo de ação da bactéria A) mecanismo de contato direto, B) mecanismo de contato indireto, C) mecanismo indireto.....	18
Figura 2.12	Reamostragem do algoritmo Sir.....	23
Figura 3.1	Esquema do mecanismo indireto desenvolvido no modelo.....	27
Figura 3.2	Fluxograma da metodologia do modelo.....	34
Figura 4.1	Evolução das cadeias de markov para a constante q, caso 2 do modelo 1.....	35
Figura 4.2	Evolução das cadeias de markov para a constante q, caso 2 do modelo 2.....	36
Figura 4.3	Evolução das cadeias de markov para a constante q, caso 3 do modelo 3.....	36
Figura 4.4	Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para [U], caso 1 do modelo 1.....	39
Figura 4.5	Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para [Fe ²⁺], caso 2 do modelo 2.....	40

Figura 4.6	Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para $[\text{Fe}^{3+}]$, caso 3 do modelo 3.....	41
Figura 4.7	Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para [Célula], caso 3 do modelo 3.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Recursos mundiais de urânio.....	11
Tabela 2.2	Toneladas de concentrado de urânio (U_3O_8).....	12
Tabela 2.3	Filtro de partículas.....	23
Tabela 2.4	Algoritmo do filtro de partículas SIR.....	24
Tabela 3.1	Valores de referência para as estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos.....	31
Tabela 3.2	Condições iniciais.....	32
Tabela 3.3	Desvio de medida do modelo.....	32
Tabela 4.1	Resultados das estimativas dos parâmetros para os diferentes modelos em termos de média e do intervalo de credibilidade (IC) de 99%.....	37
Tabela 4.2	Valores de coeficiente de determinação para os casos 1, 2, 3 e 4 dos modelos 1, 2 e 3.....	42

NOMENCLATURA

CÉLULA	CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA (célula/m ³)
μ	VELOCIDADE ESPECÍFICA DE CRESCIMENTO BACTERIANO (h ⁻¹)
μ^{\max}	VELOCIDADE ESPECÍFICA MÁXIMA DE CRESCIMENTO BACTERIANO (h ⁻¹)
[Fe ²⁺]	CONCENTRAÇÃO DE ÍON FERROSO (g/m ³)
k _s	CONSTANTE DE SATURAÇÃO DO SUBSTRATO (g/cm ³)
[Fe ³⁺]	CONCENTRAÇÃO DE ÍON FÉRRICO (g/m ³)
k _p	CONSTANTE DE INIBIÇÃO DO PRODUTO (g/L ⁻¹)
k _{si}	CONSTANTE DE INIBIÇÃO DO SUSTRATO (g/L)
Fe	FERRO
r_U	TAXA DE DISSOLUÇÃO DO URÂNIO (g/m ³ h)
[U]	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA FASE SOLÍDA (g/m ³)
k ₁ , k ₂ , n, m	CONSTANTES DE REAÇÃO DO URÂNIO
M _{Fe}	MASSA MOLECULAR DO FERRO (g/m ³)
M _U	MASSA MOLECULAR DO URÂNIO (g/m ³)
$Y_{\text{célula/Fe}^{2+}}$	FATOR DE CONVERSÃO DO ÍON FERROSO EM CÉLULAS (célula/g Fe ²⁺)
P	VETOR DOS PARÂMETROS ESTIMADOS
N	NÚMERO DE ESTADOS DA CADEIA DE MARKOV
w	PASSO DE PROCURA
SIR	AMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA E REAMOSTRAGEM SEQUENCIAL
N_{part}	NÚMERO DE PARTÍCULAS
T_{fim}	TEMPO FINAL DO EXPERIMENTO
Q	NÚMERO TOTAL DE NÓS DA MALHA
IC	INTERVALO DE CREDIBILIDADE
MCMC	MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV
U	URÂNIO
EPH	ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO
Bq/kg	BECQUEREL/QUILOGRAMA

k_3, k_4, q, p	CONSTANTES DE REAÇÃO DO FERRO
\mathbf{Y}^{VE}	VETOR DAS VARIÁVEIS DE ESTADO ESTIMADAS
$\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3$	VETOR DOS PARÂMETROS ESTIMADOS

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

O processamento mineral a partir de uma abordagem biotecnológica surge como uma alternativa economicamente viável e biologicamente segura, frente aos métodos tradicionalmente utilizados na hidrometalurgia (BEHERA e MULABABAFUBIANDI, 2015; GIESE, 2019b; KUMAR e YAASHIKAA, 2020).

O aumento da demanda mundial dos bens minerais, aliado ao progressivo esgotamento das reservas contendo altos teores dos metais de interesse econômico e a necessidade de se garantir combustível nuclear para o funcionamento contínuo das usinas nucleares, na produção de energia, torna importante o desenvolvimento de métodos alternativos para o tratamento de minérios contendo baixos teores desses materiais, como é o caso do urânio (MACHADO *et al.*, 2015).

O urânio é de ocorrência natural, sendo constituído por três radionuclídeos, ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U . O elemento pode ser encontrado no ar, nas rochas e solos, e em águas superficiais e subterrânea em condições de equilíbrio químico (QUEIROZ *et al.*, 2017).

A oxidação do urânio acontece facilmente em contato com o ar. Devido a essa característica, a maior parte do urânio ocorre na natureza em forma de óxido. A substância mais comum encontrada nas minas de urânio é o óxido U_3O_8 , pois é a forma termodinamicamente mais estável, contendo cerca de 85% em massa do metal. A ocorrência do urânio se dá, em aproximadamente, 5% dos minerais conhecidos, como por exemplo o lignito, a monazita, em rochas e fertilizantes de fosfato (ZÁVODSKÁ *et al.*, 2008). Em minérios, a ocorrência do urânio se dá na uranita como óxido, UO_2 , e na pechblenda, como U_2O_8 ; também pode ocorrer em alguns minerais secundários como óxidos complexos, silicatos e vanadatos (BLEISE *et al.*, 2003; AWANI e KHAN, 2015).

A recuperação de minerais de baixo teor se tornou uma das grandes preocupações na exploração mineral. Neste cenário, surge a lixiviação bacteriana, ou biolixiviação, uma técnica baseada na atividade metabólica de microrganismos, os quais catalisam a oxidação do ferro e de compostos de enxofre inorgânicos reduzidos, produzindo ácido sulfúrico e ferro férrico (GIESE, 2019a). A biolixiviação, é um

processo natural usado na biohidrometalurgia para recuperar metais de interesse econômico (GHAHN *et al.*, 2012). Caracterizada por baixo custo operacional, impacto ambiental reduzido, operação e manutenção simples (LI *et al.*, 2013).

Segundo a Associação Nuclear Mundial (WNA, 2021), em 2019, cerca de 57% da produção mundial de urânio era extraído por métodos de lixiviação. Países como EUA, Cazaquistão e Uzbequistão, passaram a usar esse método, já conhecido e utilizado na Austrália, China e Rússia. Por ser um método mais econômico e ambientalmente aceitável, vem sendo aplicado cada vez mais na mineração (WNA 2021).

A biolixiviação é um fenômeno químico, no entanto, também pode ser considerado como um processo eletroquímico, pois ocorre transferência de elétrons do mineral para o microrganismo; a biolixiviação nada mais é que um processo de corrosão (TEIXEIRA *et al.*, 2002).

O uso de microrganismos no tratamento de minérios se tornou a área de maior desenvolvimento na biohidrometalurgia. O interesse no desenvolvimento de técnicas biológicas tem aumentado expressivamente por apresentarem vantagens significativas em relação as técnicas tradicionais, como a redução da emissão de gases para a atmosfera, a simplicidade de operação, baixo consumo de energia e reagentes (KARIMI *et al.*, 2010). Várias bactérias já foram catalogadas e estudadas no processo de lixiviação bacteriana. Entre os gêneros mais comuns, de procariotos encontrados em locais de pilha de lixiviação com drenagem ácida, está a espécie bacteriana, *Acidithiobacillus ferrooxidans* (OLIVEIRA, 2014), decorrente ao seu amplo uso no processo de biolixiviação (GHAHN *et al.*, 2012).

O *Acidithiobacillus ferrooxidans* é uma bactéria quimiolitotrófica, ou seja, obtém sua energia pela oxidação de substratos inorgânicos, basicamente íon ferroso e compostos reduzidos de enxofre, incluindo os sulfetos metálicos. Além disso, é autotrófico e precisa de suprimento de nitrogênio, fósforo e magnésio, além da fonte inorgânica de energia (THIRD *et al.*, 2000). As espécies usam energia obtida pela oxidação de substratos inorgânicos para fixar CO₂ atmosférico, que é sua fonte de carbono. Para o crescimento em condições anóxicas, as bactérias podem usar hidrogênio (H₂) como doador de elétrons para respiração (JOHNSON e HALLBERG, 2008). Além da possível lixiviação bacteriana direta, pelo ataque das células ao mineral sulfetado (processo ainda controverso), a lixiviação química de sulfetos é bem conhecida e o íon férrico e prótons são dois agentes importantes nesse processo químico de lixiviação.

Nesse processo, o papel dos microrganismos é regenerar os reagentes químicos lixiviantes (RAWLINGS *et al.*, 2003).

Com a descoberta desta bactéria, intensificaram-se os estudos sobre novas técnicas de extração e outras espécies bacterianas que poderiam desempenhar importantes funções diretas ou indiretas neste processo de extração e recuperação de metais (GARCIA JR. e BEVILAQUA, 2008).

O estudo da cinética de biolixiviação é significativo para avaliar a taxa de solubilização do metal pelas bactérias. Uma maneira de estudar a cinética da reação é usar modelagem matemática, que é uma ferramenta importante para compreender os mecanismos envolvidos na biolixiviação (HABASHI, 2007; DEMPERS *et al.*, 2003; OJUMU *et al.* 2006).

Segundo ARULAMPALAM *et al.* (2002), as técnicas bayesianas têm por finalidade usar as medidas disponíveis e o conhecimento do fenômeno (dados a priori) para estimar, por exemplo, as variáveis de estado do problema. Dentre as vantagens da utilização de técnicas bayesianas, pode-se citar a possibilidade de considerar o conhecimento prévio, a flexibilidade da modelagem e a naturalidade da interpretação dos resultados, resultando em estimativas combinadas mais confiáveis (SANDERS *et al.*, 2009).

Diante deste contexto, será utilizado o método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC) e o filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial (SIR), para estimar, respectivamente, os parâmetros cinéticos e as variáveis de estado do processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. A partir de medidas experimentais de concentração de célula, urânio, íon ferroso e férrico, disponíveis na literatura, utilizando diferentes estudos de casos, que envolvem o desvio de medida e de modelo (1 e 5%), assim como o modelo cinético da velocidade específica de crescimento celular.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Estudar o processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans* utilizando técnicas bayesianas.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Descrever a cinética de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans* através do uso de diferentes modelos de velocidade específica de crescimento bacteriano;
- Utilizar o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov para estimar os parâmetros cinéticos do processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*;
- Aplicar o filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial para estimar as variáveis de estado do processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

De uma perspectiva tradicional de engenharia, lixiviação de metais, como o urânio, é um processo bem desenvolvido. Portanto, a busca por ferramentas e estratégias (por exemplo, o uso de bactérias) para melhorar a eficiência da lixiviação torna-se significativa e importante (HOLMES e BONNEFOY, 2007).

Na literatura, a modelagem matemática usando técnicas aplicadas ao processo de biolixiviação usa duas abordagens diferentes. A primeira, considera um ataque direto a superfície do minério onde as bactérias são adsorvidas e, assim, oxidam o minério. A segunda, é a biolixiviação indireta, a qual considera que as bactérias oxidam íons ferrosos para produzir íons férricos, que promovem a oxidação dos sulfetos metálicos (TAO e DONGWEI, 2014; GIESE, 2017; MOREIRA, 2019).

A ideia de usar técnicas bayesianas na biolixiviação de urânio é combinar a informação a priori com a informação proveniente dos dados amostrais. Essa combinação é feita através do teorema de Bayes (MANCUSO, 2010).

Dessa forma, as principais contribuições desta dissertação estão associadas com a aplicação de técnicas de biolixiviação, considerando o mecanismo de ataque indireto, método de Monte Carlo via cadeia de Markov e o filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial, no processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, visando às estimativas dos parâmetros cinéticos e das variáveis de estado, utilizando diferentes modelos de velocidade específica de crescimento bacteriano.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 1 foi apresentada a motivação e os objetivos que levaram ao desenvolvimento do estudo sobre biolixiviação de urânio por microrganismos, além da forma de organização da dissertação.

O capítulo 2 apresentará a revisão da literatura sobre a biolixiviação de urânio, na qual serão abordados os aspectos gerais relacionados ao processamento do minério, desde os aspectos teóricos aos artigos publicados na literatura, além da apresentação dos principais conceitos associados às técnicas bayesianas utilizadas neste trabalho.

No capítulo 3, será apresentado o modelo matemático utilizado para representar a biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, bem como a definição dos parâmetros cinéticos e das variáveis de estados que serão estimados.

O capítulo 4 apresentará os resultados e discussão das estimativas obtidas pelas técnicas bayesianas, comparando-as com medidas experimentais presentes na literatura, visando à validação do modelo matemático.

O capítulo 5 abordará as considerações finais e as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1.1 - Urânio

Em 1789, o alemão Martin A. Klaproth descobriu um elemento químico que mudaria para sempre a história da humanidade. No momento da descoberta, o elemento estava na forma de óxido, contudo acreditou-se que o metal estava na sua forma isolada e foi dado a este o nome de urânio, uma homenagem ao recém descoberto planeta Urano (MORSS *et al.*, 2006). Na Figura 2.1, observa-se o minério de urânio.



Figura 2.1 - Minério de urânio.
Fonte: INB (2021).

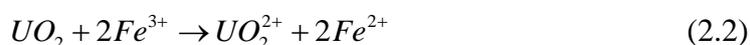
Em 1896, o francês A. Henri Becquerel descobriu que o urânio possuía propriedades radioativas, sendo o primeiro a obter a forma metálica pela redução do tetracloreto de urânio (UCl_4) com potássio metálico (FEURE e MENSING, 2005).

Após a segunda guerra mundial, o desenvolvimento de tecnologias capazes de concentrar e purificar o urânio tornou-se uma busca constante, e desde então vem sendo motivo de diversos estudos (MORSS *et al.*, 2006).

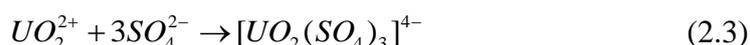
O urânio é o elemento de número atômico 92 na tabela periódica e está presente naturalmente em todas as rochas e solo. Possui dois estados de valência, sendo um deles na forma mais reduzida, U (IV). Na forma oxidada, o urânio forma o íon uranila (UO_2^{2+}) e se apresenta como U (VI) podendo associar-se aos complexos de CO_3^{-2} , SO_4^{-2} e PO_4^{-3} e formar muitos minerais solúveis. A mobilidade do U (VI) é modificada pela adsorção

de óxidos de ferro hidratados, argilas e coloides (BONOTTO, 2004; FEURE e MENSING, 2005).

Os minérios de urânio que possuem maior importância econômica são a uraninita e a pecheblenda, em razão de teores consideráveis da espécie mineral UO_2 (MACHADO *et al.*, 2015). O urânio hexavalente (U-VI) é rapidamente solubilizado em meio ácido, como íon uranila, enquanto a solubilização do urânio tetravalente (U-IV) requer uma oxidação prévia a U (VI) com um agente oxidante, a exemplo do íon férrico, Eqs. (2.1 e 2.2):



O excesso de íons sulfato favorece, cineticamente, a complexação do íon uranila, Eq. (2.3):



Entretanto, a sua ausência favorece a precipitação do urânio, pois, do ponto de vista termodinâmico, a hidrólise do íon uranila é mais favorecida que a reação de complexação, Eq. (2.4) (MACHADO *et al.*, 2015).



Em uma faixa de pH entre 1 e 2 e com uma elevada relação Fe^{3+} / Fe^{2+} , expressa pelo valor do potencial redox da fase aquosa/lixívia, a extração do urânio ocorre de forma mais eficiente. Esse potencial deve ser, no mínimo, de 400mV *vs.* EPH (Eletrodo padrão de Hidrogênio), para que seja possível a oxidação do urânio (IV – UO_2), insolúvel, a urânio (VI – UO_2^{2+}), que é a forma solúvel na lixívia sulfúrica (MACHADO *et al.*, 2015).

O urânio ocorre em várias formas ligeiramente diferentes, conhecidas como ‘isótopos’. Esses isótopos diferem uns dos outros no número de partículas não carregadas (nêutrons) no núcleo. O urânio natural encontrado na crosta terrestre é uma mistura em grande parte de dois isótopos: urânio-238 (U^{238}), responsável por 99,3% e urânio-235 (U^{235}) cerca de 0,7% (STEFANI, 2016; WNA, 2021).

As concentrações de urânio no meio ambiente (solo, planta, ar, água) podem ser medidas em termos de concentração de radioatividade (Bq/kg) ou de fração mássica (mg/kg) (IAEA, 2010).

Para que o urânio se transforme em combustível nas usinas, ele passa por vários processos industriais, que formam o "ciclo do combustível nuclear". Tudo começa com a mineração, ou lavra, que é a retirada do minério da terra (MEDEIROS, 2019).

Ciclo do combustível nuclear conceitua o conjunto de processos industriais que transformam o minério urânio no combustível que gera energia nos reatores nucleares, conforme apresenta a Figura 2.2.



Figura 2.2 - Ciclo do combustível nuclear.
Fonte: INB (2021).

O ciclo do urânio inicia quando o minério é extraído em seu estado natural, UO₂ (dióxido de urânio). A rocha passa por um processo de britagem, seguido da aplicação de ácido sulfúrico, que através do processo de lixiviação separa o minério da rocha, o que resulta em um licor de urânio em que é purificado através da filtração e decantação, transformando-o em concentrado, chamado *yellow cake*, urânio natural em forma de pasta (AWANI e KHAN, 2015; TAVARES *et al.*, 2021). A Figura 2.3 mostra o fluxograma do processo, desde o beneficiamento até a formação do concentrado.

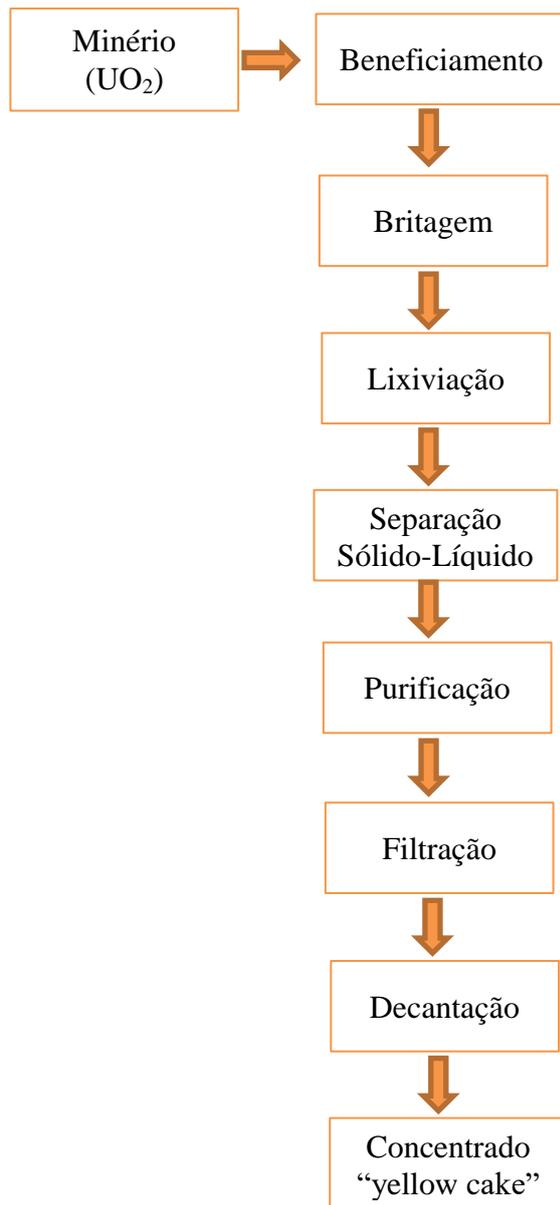


Figura 2.3- Fluxograma do processo de formação do “yellow cake”.
Fonte: Adaptado de INB (2021).

Na etapa de conversão, o concentrado é transformado em UF₆ (hexafluoreto de urânio), seguindo para a etapa de enriquecimento, em que ocorre o aumento sua energia, o qual é feito por diversas cascatas em ultracentrífuga. Nesses equipamentos, o gás gira em grande velocidade separando os átomos leves dos mais pesados, fazendo com que a concentração aumente de 0,70% de urânio natural a 3,75%, isótopo de U²³⁵. O enriquecimento permite o átomo de urânio liberar calor e gerar energia. Sua forma de gás UF₆ é convertida em UO₂ na forma de pasta, é filtrada, segue ao forno e quando é retirada se mostra em forma de pó, a qual passa por uma prensa que gera pastilhas (TAVARES *et al.*, 2021). A Figura 2.4 mostra o processo de reconversão, que é o

retorno do gás hexafluoreto de urânio (UF_6) a dióxido de urânio (UO_2), sob a forma de pó.

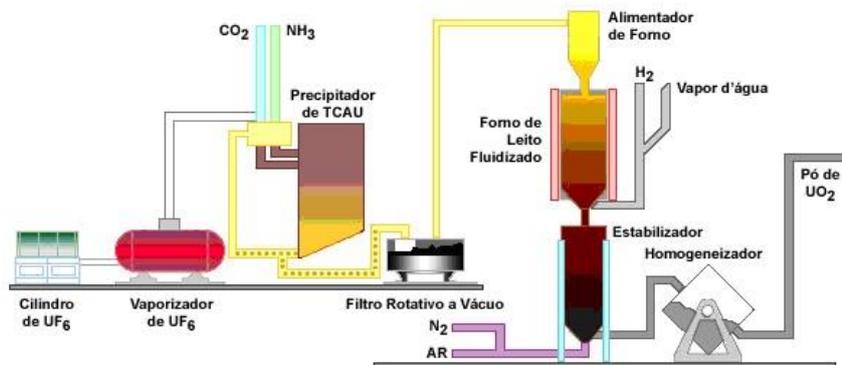


Figura 2.4 - Reconversão do urânio.
Fonte: INB (2021).

O urânio enriquecido em forma de gás passa por diversos processos para gerar o Tricarbonato de Amônio e Uranila (TCAU), um composto sólido e amarelo, que é aquecido e misturado ao hidrogênio e ao vapor d'água. O resultado é um pó que, após ser estabilizado, é utilizado na etapa seguinte: a produção de pastilhas (MEDEIROS, 2019; TAVARES *et al.*, 2021). A Figura 2.5 mostra esse processo.

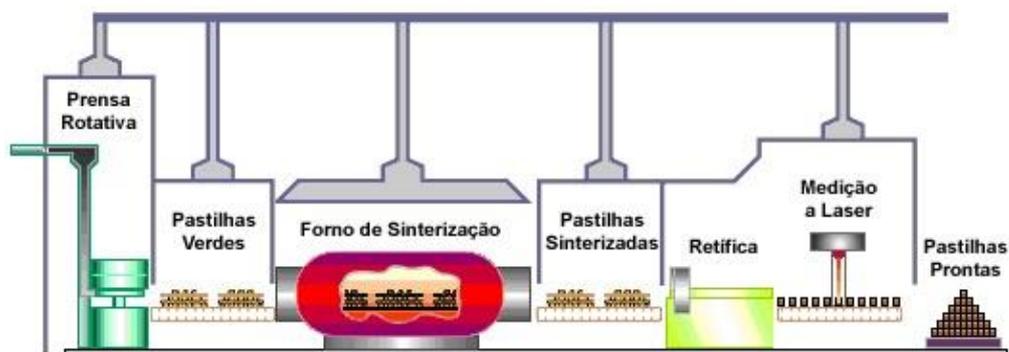


Figura 2.5 - Produção das pastilhas.
Fonte: INB (2021).

As pastilhas têm a forma de um cilindro de aproximadamente um centímetro de comprimento e de diâmetro. Após a mistura com outros compostos de urânio, o pó de UO_2 é transportado para uma prensa rotativa automática, onde são produzidas as chamadas "pastilhas verdes", que são encaminhadas para um forno de sinterização e aquecidas a $1750^{\circ}C$ para ganhar rigidez e adquirir a resistência necessária às condições de operação a que serão submetidas dentro do reator de uma usina nuclear (MEDEIROS, 2019).

Apesar da grande importância comercial do urânio no mercado mundial, os processos de mineração e beneficiamento desse elemento têm causado enormes danos ao meio ambiente, devido à liberação do urânio contido nas rochas e solos, eliminação imprópria dos rejeitos e materiais radioativos, despejo de resíduos após a prospecção, entre outras atividades. Além dos diversos impactos ambientais, como deposição de partículas de alta periculosidade, contaminação de mananciais, águas subterrâneas, ar e solo (BOMFIM, 2017).

Segundo DEL REI *et al* (2014), a produção de energia nuclear é considerada umas das mais limpas, porém, como tudo, existem desvantagens. A mais preocupante delas é o resíduo produzido, pois ainda não existe nenhum plano definitivo para ele, sendo que podem durar até 300 anos tendo um alto ou baixo nível de radioatividade, dependendo da linha de produção.

A atual demanda global por urânio é de cerca de 67.000 tU/ ano. Atualmente, cerca de 46% do urânio vem de minas convencionais (a céu aberto e subterrâneas), cerca de 50% da lixiviação *in situ* e 4% é recuperado como subproduto de outra extração mineral. Assim, os atuais recursos medidos de urânio no mundo chegam a cerca de 5,7 Mt, suficiente para durar cerca de 90 anos (WNA, 2021).

Segundo a WNA (2021), em 2020, o Cazaquistão produziu a maior parte de urânio das minas (41% do abastecimento mundial), seguido pela Austrália (13%) e Canadá (8%), locais onde também se situam as principais jazidas de urânio. Os países com maior potencial de recursos de urânio são: Austrália, Cazaquistão, Canadá, Rússia, Namíbia, África do Sul, Brasil e outros. A Tabela 2.1 descreve os principais recursos mundiais de urânio por país.

Tabela 2.1 - Recursos mundiais de urânio.

País	Toneladas de Urânio	Porcentagem
Austrália	1.692.700	28%
Cazaquistão	906.800	15%
Canadá	564.900	9%
Rússia	486.000	8%
Namíbia	448.300	7%
África do Sul	320.900	5%
Brasil	276.800	5%
Outros	1.451.400	23%
Total Mundo	6.147.800	-----

Fonte: Adaptado de WNA (2021).

O Brasil possui recursos significativos de urânio, o que leva o país a ocupar posição de destaque no *ranking* mundial, registrando a sétima maior reserva geológica de urânio conhecida no mundo, com cerca de 244.788 toneladas de concentrado de urânio (U_3O_8) nos estados da Bahia, Ceará e Minas Gerais, entre outras ocorrências (LIMA e SILVA FILHO, 2021; WNA, 2021). Segundo as Indústrias Nucleares do Brasil (INB, 2020), desse total, 32,5% estão localizadas nos municípios de Itataia, no Ceará, e 40,6% no estado da Bahia, nos municípios de Lagoa Real e Caetité, como pode ser observado na Tabela 2.2. Estas reservas podem vir a serem maiores se novos trabalhos de prospecção e pesquisa mineral forem realizados, uma vez que os levantamentos disponíveis são referentes a uma faixa de 25% a 30% do território nacional (CNEN, 2019).

Tabela 2.2 - Toneladas de concentrado de urânio (U_3O_8).

Recursos	Medidos e indicados	Inferido	Total
Caetité	66.672	32.392	99.064
Santa Quitéria	75.010	4.614	79.624
Outros	39.500	26.600	66.100
Total	181.182	63.606	244.788

Fonte: Adaptado de INB (2021).

A produção de concentrado de urânio no Brasil é de responsabilidade da empresa estatal Indústrias Nucleares do Brasil S.A - INB. Essa operação é realizada no complexo de processamento, denominado Unidade de Concentrado de Urânio – URA, localizado no município de Caetité, estado da Bahia (MORAIS *et al.*, 2008). As atividades englobam as operações de mina e beneficiamento mineral, onde se encontra um recurso de 99,1 mil toneladas de urânio contido (U_3O_8) distribuído em 17 depósitos. Nessa área, já foram identificadas mais de 38 anomalias (áreas de grande concentração de urânio). A INB Caetité tem capacidade de produzir cerca de 400 toneladas/ano, podendo chegar a 800t com a lavra da mina do Engenho, da mina subterrânea e a duplicação da capacidade de produção da unidade (MEDEIROS, 2019). Na Figura 2.6 observa-se a província uranífera de Lagoa Real/Caetité.



Figura 2.6 - Província uranífera de Lagoa Real/Caetité.
Fonte: INB (2021).

Para aumentar a produção de urânio, a INB, em parceria com empresas, passou a explorar a jazida de Itataia, no município de Santa Quitéria, no Ceará, onde o minério se encontra associado ao fosfato. As reservas estão estimadas em 80 mil toneladas; quando em operação, a mina produzirá anualmente 1.600 toneladas de concentrado de urânio (MEDEIROS e DINIZ, 2015). A Figura 2.7 mostra a capacidade de produção em Caetité e Santa Quitéria.

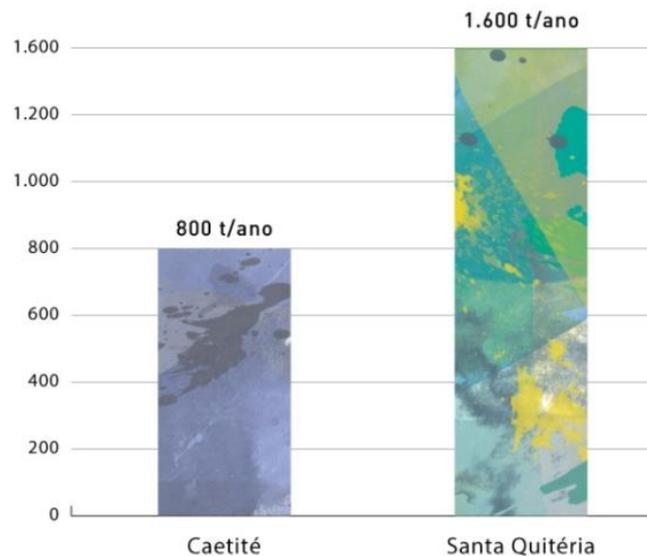


Figura 2.7 - Capacidade de produção de urânio em Caetité/BA e Santa Quitéria/CE.
Fonte: INB (2021).

2.1.2 - Biolixiviação

Ao longo dos anos, com o avanço tecnológico, surgiram novas aplicações aos minerais, resultando no aumento da demanda a nível mundial destes bens. Com isso, houve um esgotamento das reservas mundiais contendo altos teores de metais de interesse como cobre, ferro, ouro, urânio, etc. (GARCIA JR e BEVILAQUA, 2008).

A biohidrometalurgia pode ser dividida basicamente em dois processos principais: a biolixiviação e a biooxidação. Os dois processos envolvem microrganismos capazes de utilizar minérios como forma de obtenção de energia para o seu metabolismo. Entretanto, eles se divergem em relação à matriz onde permanece o metal de interesse, ou seja, na biolixiviação o metal sofre um processo de extração e torna-se um componente da fase líquida, já na biooxidação o metal permanece na fase sólida, tornando-o enriquecido (SANTOS, 2014).

A lixiviação bacteriana, ou biolixiviação, é um processo biotecnológico que se fundamenta na utilização de microrganismos capazes de solubilizar metais pela oxidação de sulfetos metálicos (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Esse processo consiste na dissolução seletiva de um componente presente em uma matriz sólida, que pode ser efetuada em soluções básicas, ácidas ou neutras, às quais também pode se adicionar sais, agentes complexantes, oxidantes e redutores (CIMINELLI, 1996). Existem várias técnicas de lixiviação; a escolha de uma delas depende das características do minério (teor, composição, solubilidade e associação dos minérios, possibilidade de concentração prévia), além de outros fatores, como preço do produto e escala de operação (HABASHI, 1993).

As principais técnicas utilizadas na operacionalização de processos de biolixiviação são: lixiviação em pilhas (*heap leaching*), lixiviação em montes (*dump leaching*) e lixiviação em tanques agitados (WATLING, 2006; PRADHAM *et al.*, 2008).

A lixiviação em pilhas consiste na deposição de grandes quantidades de minério sobre uma base impermeabilizada, com formação de uma pilha, formato de um tronco de pirâmide, cuja superfície é irrigada com uma solução ácida, às vezes com adição de microrganismos lixiviantes. A solução percola através do leito mineral, e, ao chegar à base, é coletada em um tanque, de onde segue para a recuperação do metal de interesse. Em geral, a solução é recirculada pela pilha, quantas vezes forem necessárias, a fim de

permitir a máxima extração do metal (RAWLINGS *et al.*, 2003, NETO, 2007). Na Figura 2.8, é mostrado um esquema de biolixiviação em pilhas.

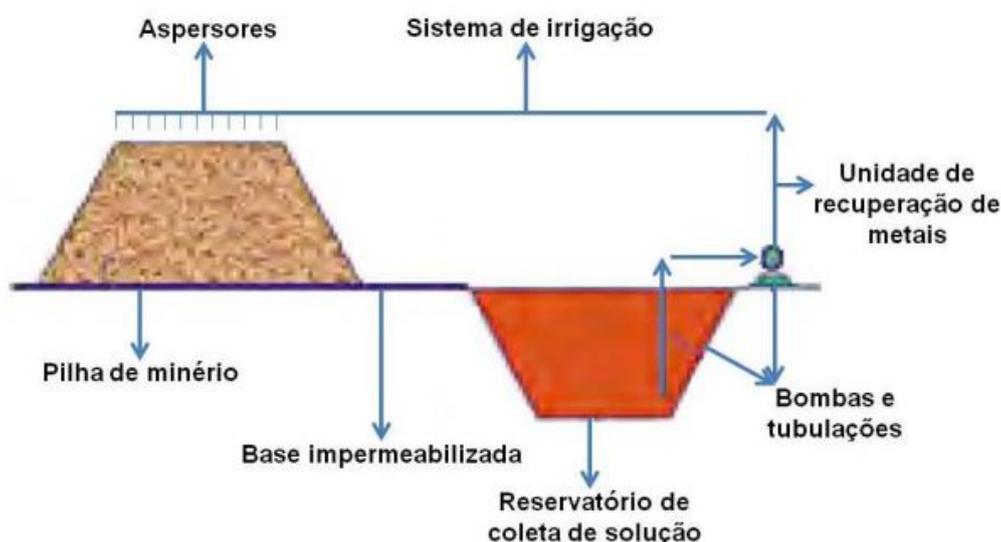


Figura 2.8 - Esquema geral de biolixiviação em pilhas.
Fonte: OLIVEIRA (2014).

A lixiviação em montes ocorre em material depositado como rejeito. A maioria dos montes é formada próxima às minas, geralmente aproveitando a conformação natural do terreno. Neste sistema, água ácida é aplicada no topo do monte e à medida que a solução percola através do monte, são geradas condições favoráveis para o crescimento de microrganismos nativos que catalisam as reações de oxidação dos sulfetos minerais. O metal é dissolvido na lixívia e percola até o final do monte onde será recuperado (BRIERLEY, 2008a; PRADHAN *et al.*, 2008).

Na biolixiviação em tanques agitados, a interação da solução ácida com o mineral é muito superior quando comparada aos sistemas estáticos (pilhas e montes), visto que ocorre maior contato entre os agentes oxidantes e a superfície do mineral. Nesse sistema é utilizado um grande reator que pode ser agitado mecanicamente ou por meio de injeção de ar, que, além da agitação, pode suprir a demanda de oxigênio e dióxido de carbono dos microrganismos. Em vista da condução do processo, distintamente dos dois anteriormente referenciados, é possível controlar as variáveis de processo. Contudo, essa tecnologia é bastante limitada devido ao elevado custo de instalação. Por essa razão, ela é empregada somente na dissolução de minérios que contenham metais de elevado valor agregado (RAWLINGS *et al.*, 2003). A Figura 2.9 mostra um modelo esquemático do processo de biolixiviação em tanques agitados.

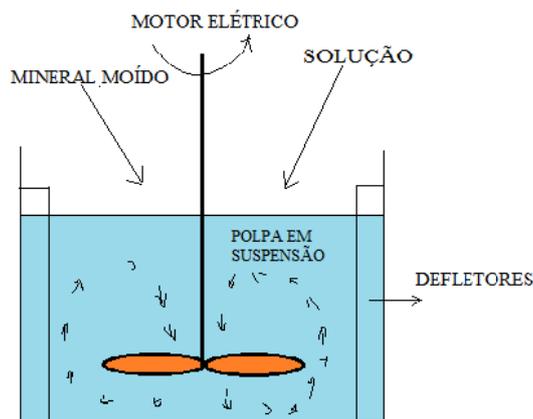


Figura 2.9 - Modelo esquemático para biolixiviação em tanques agitados.
 Fonte: Adaptado de NASCIMENTO *et al.* (2018).

A escolha do tipo de processo deve considerar, em particular, as características do minério, a sua susceptibilidade à biolixiviação, a quantidade a ser processada, a sua granulometria e os custos operacionais (RAWLINGS *et al.*, 2003).

2.1.3 - Bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Estudos realizados por OSLON *et al.* (2003), indicaram que diversas são as bactérias envolvidas no processo de biolixiviação e o papel delas tornou-se conhecido a partir dos anos 50 devido a sua utilização em pilhas e em lixiviação *in situ* para extração de cobre. A mesma técnica foi adotada para urânio de baixo teor e minérios sulfetados refratários de ouro.

A espécie *A. ferrooxidans* é uma proteobactéria mesófila, quimiolitotrófica e acidófila estrita (MADIGAN *et al.*, 2016). É o microrganismo mesófilo mais importante na biomineração, principalmente de minérios de baixo teor para os quais a extração de metais pelo método físico-químico convencional é economicamente inviável. Trata-se de uma espécie não patogênica, gram-negativa, na forma de bastonete, não esporulante, ocorrendo sozinha ou aos pares e raramente em cadeias pequenas; são móveis e apresentam flagelo polar (GARCIA JR e URENHA, 2001). Tal espécie possui a capacidade de crescer em condições adversas com elevada acidez e altas concentrações de metais potencialmente tóxicos (CABRERA *et al.*, 2005).

Elas podem atuar sozinhas ou em consórcios, ou seja, a ação das bactérias na oxidação dos minerais pode ser resultado da ação de uma única espécie de bactéria ou

de várias agindo em associação. As associações ocorrem entre procariotos (arqueobactérias e eubactérias) autróficas ou heterotróficas (JOHNSON, 1995).

Essa foi a primeira espécie isolada de regiões mineradas e, portanto, tem sido a mais amplamente estudada, tanto em estudos genéticos quanto em experimentos de adesão celular e de biolixiviação (JOHNSON, 2001; ROHWERDER *et al.*, 2003; LAVALLE *et al.*, 2005). Por muitos anos, *A. ferrooxidans* foi considerada a espécie dominante em diversos sistemas de biolixiviação, onde a temperatura era inferior a 40°C (WATLING, 2006). Esses microrganismos apresentam células na forma de bacilos, são gram negativas, aeróbias, mesofílicas com temperatura ótima de 30 a 35°C e acidofílicas com pH ótimo abaixo de 2,8 (COLLING, 2014). Em casos de valores de pH menores que 1,0, não existe a ocorrência de sobrevivência desta bactéria (GARCIA JR e BEVILAQUA, 2008). Na Figura 2.10, observa-se imagens representativas do microrganismo *Acidithiobacillus Ferrooxidans*.

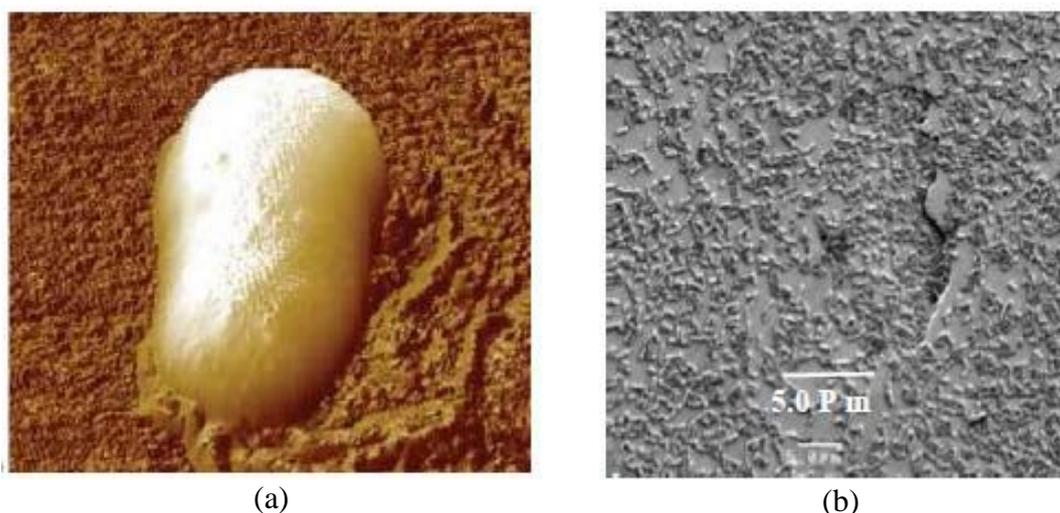


Figura 2.10 - Imagem representativa (a) *At. Ferrooxidans* e (b) Imagem de *At. Ferrooxidans* por microscopia eletrônica de varredura em calcopirita.

Fonte: SANTOS (2014).

Segundo CRUNDWELL (2003), as bactérias agem durante o processo de biolixiviação atacando os minerais sulfetados de três formas básicas: ataque por contato direto, por contato indireto e de maneira indireta, Figura 2.11.

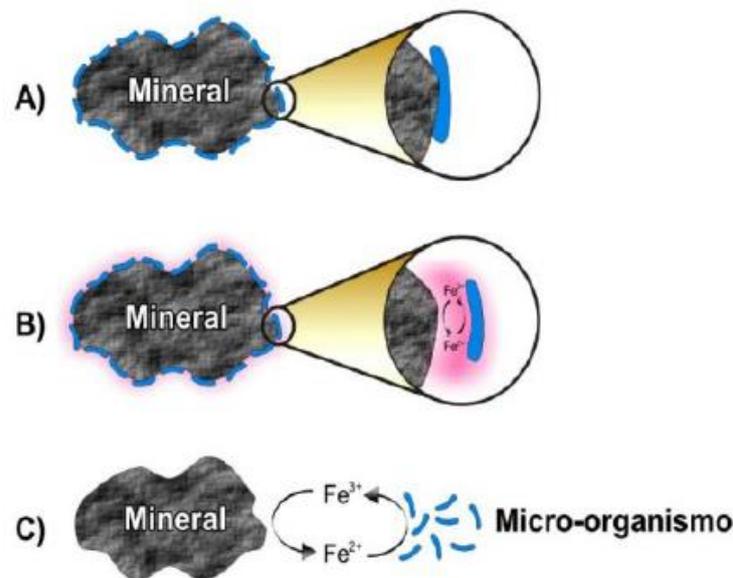


Figura 2.11 - Mecanismos de ação da bactéria na biolixiviação: A) Mecanismo de contato direto; B) mecanismo de contato indireto; C) mecanismo indireto.
 Fonte: OLIVEIRA (2014).

A Figura 2.6A descreve o mecanismo de ataque por contato direto, onde ocorre a adesão das células bacterianas sobre a superfície do mineral. Segundo ZENG *et al.* (2003) e ROHWERDER *et al.* (2003), o contato bacteriano ocorre através da secreção, pela bactéria, de uma substância polimérica extracelular (EPS). Acredita-se que a bactéria adere a superfície do sulfeto durante a dissolução oxidativa dos íons Fe^{2+} ou S do mineral devido a ação de enzimas que atuam diretamente em sua estrutura cristalina (TRIBUTSCH, 2001)

No mecanismo de contato indireto, Figura 2.6B, uma substância exopolimérica é secretada pela bactéria e esse polímero é importante na dissolução do minério, pois ao complexar ao ferro, confere-se uma carga positiva à célula, estabelecendo-se, assim, uma atração eletrostática entre o microrganismo e a superfície carregada negativamente de alguns minerais (CRUNDWELL, 2003).

No ataque indireto, Figura 2.6C, por sua vez, não há adesão ou contato da espécie bacteriana com a superfície do mineral, não ocorrendo ação direta contra a estrutura atômica do mineral. A bactéria gera Fe^{3+} por solubilização oxidante do Fe^{2+} . O Fe^{3+} , forte agente oxidante, reage com outros metais, tornando-se solúvel, e nesta reação o Fe^{2+} é novamente oxidado, lixiviando o minério (TRIBUTSCH, 2001).

2.1.4 - Inferência bayesiana

Os métodos bayesianos são técnicas alternativas aos métodos clássicos de inferência. Até o início do século XX, a teoria de Bayes ainda era ignorada por muitos estatísticos. Somente a partir da segunda metade do século XX, com o surgimento de recursos computacionais, estes trabalhos ganharam um maior espaço na pesquisa científica (MANCUSO, 2010).

Na inferência bayesiana, busca-se combinar a informação subjetiva (inerente, a priori) referente a um problema, com a informação obtida através dos dados observados, fazendo uso de declarações probabilísticas por meio do teorema de Bayes. No caso da inferência Bayesiana, inicialmente, especifica-se um modelo probabilístico completo, o qual contém uma distribuição conjunta para todas as quantidades observadas ou não do problema em estudo. O segundo passo consiste na obtenção de uma distribuição a posteriori: distribuição condicional das quantidades não observadas dado as observadas. Posteriormente, verifica-se a adequação do modelo ajustado aos dados (NEAPOLITAN, 2004).

A ideia de inferência bayesiana é combinar a informação a priori com aquela proveniente dos dados amostrais, ou seja, a distribuição de probabilidade a priori e a função de verossimilhança. Essa combinação é feita através do teorema de Bayes, Eq. (2.5), originando a distribuição de probabilidade a posteriori (DOUCET *et al.*, 2001).

$$\pi_{posteriori} = \pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{P})\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (2.5)$$

sendo \mathbf{P} o vetor de parâmetros desconhecidos; \mathbf{Y} o valor das variáveis de estado do modelo; $\pi_{posteriori}$ a distribuição de probabilidade a posteriori; $\pi(\mathbf{P})$ a distribuição de probabilidade a priori; $\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})$ a função de verossimilhança e $\pi(\mathbf{Y})$ a densidade de probabilidade marginal das medidas, que desempenha o papel de uma constante de normalização (BOX e TIAO, 1973; KAIPIO e SOMERSALO, 2004; ORLANDE et al, 2008; VIEGAS, 2019).

2.1.4.1 - Método de Monte Carlo via cadeia de Markov

Os métodos de Monte Carlo consistem em técnicas de simulação para a solução de problemas de estimativa que apresentam uma distribuição complexa, como por exemplo quando a função de distribuição não tem uma função analítica (LIU, 2001).

A ideia fundamental do método MCMC consiste na construção de uma cadeia de Markov sobre o espaço paramétrico, com uma distribuição invariante da distribuição a posteriori de interesse. A ideia chave é que, na presença de uma distribuição invariante, há a possibilidade de se avaliar, em longo prazo, médias de realizações da cadeia. Isso é crucial para a inferência bayesiana, pois possibilita o cálculo de quantidades e valores de interesse como médias e medianas a posteriori (WAKEFIELD, 2013).

Segundo EHLERS (2007), a ideia do método é justamente escrever a integral que se deseja calcular como um valor esperado. Para introduzir o método, será considerado o problema de calcular a integral de uma função $g(\theta)$ no intervalo (a, b) , conforme apresenta a Eq. (2.6).

$$I = \int_a^b g(\theta) d\theta \quad (2.6)$$

A integral da Eq. (2.6) pode ser reescrita como:

$$I = \int_a^b (b-a)g(\theta) \frac{1}{b-a} d\theta = (b-a)E[g(\theta)] \quad (2.7)$$

identificando θ como uma variável aleatória com distribuição uniforme (a, b) . Dessa forma, transforma-se o problema de avaliar a integral no problema estatístico de estimar uma média, $E[g(\theta)]$. Dispondo de uma amostra aleatória de tamanho n , $\theta_1, \dots, \theta_n$, da distribuição uniforme no intervalo (a, b) , obtém-se também uma amostra de valores $g(\theta_1), \dots, g(\theta_n)$ da função $g(\theta)$ e a integral da Eq. (2.7) pode ser estimada pela média amostral.

$$\hat{I} = (b-a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g(\theta_i) \quad (2.8)$$

Devido ao grande potencial da metodologia de Monte Carlo, várias técnicas têm sido desenvolvidas. As técnicas de filtragem via sistemas de partículas, métodos sequenciais de Monte Carlo (MSMC), Monte Carlo Híbrido (HMC), etc. (LIU, 2001).

2.1.4.2 - Filtro de partículas SIR

O filtro de partículas é um método sequencial de Monte Carlo fundamentado em simulações para a estimação sequencial da função de densidade de probabilidade a posteriori. O filtro utiliza a técnica de amostragem por importância e aproximações da distribuição por medidas aleatórias discretas (DOUCET *et al.*, 2001; CANDY, 2009). A ideia fundamental é representar a distribuição a posteriori por meio de um conjunto de amostras aleatórias N_{part} , as partículas, com pesos associados a cada uma delas, e então computar as estimações de Monte Carlo.

O filtro de partículas é uma técnica para a implementação do estimador sequencial bayesiano por simulação de Monte Carlo. É frequentemente utilizada como alternativa para algumas derivações do filtro de Kalman para sistemas não lineares, uma vez que o filtro de partículas pode ser aplicado a modelos altamente não lineares e/ou distribuições envolvendo variáveis não gaussianas, sem a necessidade de linearização do modelo (CANDY, 2009; THEODORIDIS, 2015).

Os filtros de partículas utilizam uma distribuição inicial para o estado \mathbf{X}_0 e calculam a melhor estimativa $\hat{\mathbf{X}}$ para o estado atual \mathbf{X}_k , baseado na sequência de medidas \mathbf{Z}_k . Segundo RISTIC *et al.* (2004), existem inúmeras variações dos filtros de partículas, como: o filtro de amostragem por importância sequencial, o filtro de amostragem por importância e reamostragem sequencial, o filtro auxiliar de partícula ou amostragem e reamostragem por importância auxiliar, etc. A Tabela 2.3 apresenta os filtros de partículas estudados, suas diferenças dos algoritmos e a etapa de compreensão e implementação.

Tabela 2.3 - Filtros de partículas: diferentes algoritmos.

Filtro de Partículas	Cálculo dos pesos	Seleção das partículas	Fase de compreensão
SIS	$\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \mathbf{w}_{k-1}(x_{k-1})\pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)$	Não existe	Completo
SIR	$\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)$	Reamostragem	Completo
ASIR	$\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \frac{\pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)}{\pi(\mathbf{z}_{k-1} \mathbf{u}_k^{i(f)})}$	Filtro SIR + Variável Auxiliar	Completo
Filtro Monte Carlo com Amostragem Sequencial	$\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i) \quad , \quad K = 1$ $\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \mathbf{w}_{k-1}(x_{k-1}) \frac{\pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)}{\pi(\mathbf{z}_{k-1} \mathbf{x}_{k-1}^i)}$ $K > 1$	MCMC + Metropolis Hasting	Incompleto
Monte Carlo Sequencial sem o cálculo da função de verossimilhança	$\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i) \quad , \quad K = 1$ $\mathbf{w}_k(\mathbf{x}_k^i) = \mathbf{w}_{k-1}(x_{k-1}) \frac{\pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)}{\pi(\mathbf{z}_{k-1} \mathbf{x}_{k-1}^i)}$ $K > 1$	Cálculo da Distância Euclidiana	Incompleto

Fonte: SILVA (2012).

Verifica-se na Tabela 2.2 que as diferenças se encontram no cálculo dos pesos, porém todos utilizam a função de verossimilhança em sua formulação e na seleção das partículas. A Figura 2.7 apresenta o esboço dos problemas de estimativa de estado com filtros de partículas em problemas inversos (SILVA, 2012).

O filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial (*Sequential Importance Resampling - SIR*), é derivado do algoritmo SIS (*Sequential Importance Sampling*), no qual foi criada uma etapa adicional para evitar o problema de degeneração das partículas. Esse fenômeno ocorre quando toda a amostra, exceto uma partícula, tem um peso muito pequeno após algumas evoluções do algoritmo do filtro de partículas padrão (GORDON *et al.*, 1993).

A degeneração faz com que um grande esforço computacional seja feito para atualizar as amostras que contribuem muito pouco para a aproximação de $\pi(\mathbf{x}_k | \mathbf{z}_k)$. Uma medida de degeneração do algoritmo do filtro de partículas, dada pelo tamanho

amostral efetivo N_{eff} , foi introduzida por LIU e CHEN (1998) e BERGMAN (1999), o qual é definido pela Eq. (2.9).

$$N_{eff} = \frac{N}{1 + Var(w_i^i)} \quad (2.9)$$

Como o fenômeno da degeneração é indesejável, tem-se como objetivo tentar reduzi-lo. Um modo de tentar reduzir este efeito é escolher um valor elevado para o número de partículas, o que é em muitos casos impraticável. Por isso, o modo mais comum de reduzir este efeito é a utilização da reamostragem (SILVA, 2012). A Figura 2.12 apresenta o processo de seleção das partículas através da reamostragem.

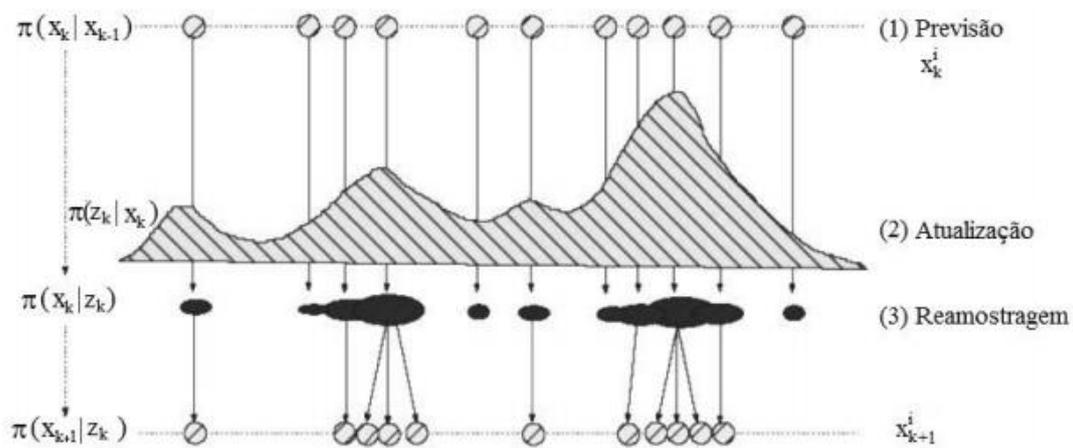


Figura 2.12 - Reamostragem do algoritmo SIR.
Fonte: RISTIC *et al.*, (2004).

Embora a etapa de reamostragem reduza os efeitos de degeneração, isso pode levar a uma perda de diversidade e a amostra resultante pode conter uma grande quantidade de partículas repetidas. Este problema é conhecido como empobrecimento da amostra. Isso pode ser grave nos casos em que se tenham pequenos ruídos no modelo de evolução de estado. Neste caso, ocorre o colapso de todas as partículas em uma única partícula (PITT e SHEPHARD, 1999). A Tabela 2.4 representa o algoritmo do filtro de partículas SIR.

Tabela 2.4 - Algoritmo do filtro de partículas SIR.

Passo 1
Para $i = 1, \dots, N$ gerar novas partículas x_k^i a partir da densidade a priori $\pi(\mathbf{x}_k \mathbf{x}_{k-1}^i)$ e um peso inicial $w_1^i = N^{-1}$ para calcular a função de verossimilhança, $w_k^i = \pi(\mathbf{z}_k \mathbf{x}_k^i)$
Passo 2
Calcular o peso total $T_w = \sum_{i=1}^N w_k^i$ e então normalizar os pesos das partículas, ou seja, para $i = 1, \dots, N$ sendo $w_1^i = T_w^{-1} w_k^i$
Passo 3
<p>Reamostragem das partículas como se segue:</p> <p>Construir uma soma cumulativa de pesos (CSW) calculando $c_i = c_{i-1} + w_k^i$ para $i = 1, \dots, N$ com $c_0 = 0$</p> <p>Para $i = 1$ gerar um ponto inicial U_1 a partir da distribuição uniforme $U[0, N^{-1}]$</p> <p>Para $j = 1, \dots, N$</p> <p>Mover ao longo de CSW fazendo $U_j = U_1 + N^{-1}(j-1)$</p> <p>Enquanto $U_j > c_i$ fazer $i = i + 1$</p> <p>Atribuir à amostra $\mathbf{x}_k^j = \mathbf{x}_k^i$</p> <p>Atribuir à amostra $w_k^j = N^{-1}$</p>
Passo 4
A Média a Posteriori está definida por: $\mathbf{x}_k = \sum_{i=1}^N x_k(i) \cdot w_k^i$

Fonte: RISTIC *et al.* (2004).

2.2 - PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À BIOLIXIVIAÇÃO DE URÂNIO

Esta seção apresenta alguns dos trabalhos publicados na literatura sobre a biolixiviação de urânio, fazendo uma abordagem geral a esse contexto.

CHOI *et al.* (2005) investigaram a biolixiviação de urânio de xistos negros de baixa qualidade por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os autores observaram que, após a introdução dos microrganismos, ocorreu 80% de extração de urânio dos xistos. No entanto, para a atividade sem microrganismos apenas 18% de urânio foi extraído. Apesar da alta densidade da polpa, a eficiência da biolixiviação de xistos por *A. ferrooxidans* podem ser mantidos.

PAL *et al.* (2010) avaliaram a biolixiviação de minério de urânio de baixo teor com *acidithiobacillus ferrooxidans*. A cepa microbiana foi isolada da água da mina de uma empresa de exploração mineral. A eficiência da biolixiviação foi estudada por

vários parâmetros, como densidade da polpa e concentração ferrosa como fonte de energia. A porcentagem de lixiviação de urânio foi observada ser o mesmo na presença e ausência de adição externa de ferro.

EISAPOUR *et al.* (2013) estudaram a biolixiviação de urânio em reator de tanque agitado operando em batelada, utilizando o design Box-Behnken para a otimização do processo. Os autores desenvolveram um modelo matemático aplicando o método dos mínimos quadrados para recuperação do urânio em função da densidade da polpa, velocidade de agitação e taxa de aeração, usando uma cultura nativa pura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os resultados mostraram que os termos lineares e quadráticos das variáveis foram estatisticamente significativos, enquanto os termos de interação foram estatisticamente insignificantes. Esse estudo mostrou que o processo de biolixiviação é mais eficaz e econômico, quando comparado ao processo de lixiviação ácida.

RASHIDI *et al.* (2014) estudaram a otimização dos parâmetros operacionais e a taxa de biolixiviação de urânio a partir de um minério de baixa qualidade, usando o microrganismo *Acidithiobacillus ferrooxidans*, com a finalidade de recuperar urânio ainda na mina. Os autores observaram que em condições controladas ocorreu uma recuperação completa do urânio. No entanto, a ação bacteriana acelerou a taxa de dissolução mineral, devido sua capacidade em manter o ambiente rico em íon férrico.

AMIN *et al.* (2015) analisaram o efeito dos constituintes minerais na biolixiviação de urânio de amostras de rochas sedimentares uraníferas, sudoeste do Sinai, Egito. Foram utilizadas oito espécies diferentes de fungos isolados. Os autores observaram que os fungos *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus* exibiram as maiores eficiências de lixiviação de urânio das amostras estudadas, além de produzirem uma grande variedade de fungos que desempenharam um importante papel na eficácia da biolixiviação do urânio.

WANG *et al.* (2019) analisaram a eficácia do efeito do tamanho de partícula na biolixiviação de urânio em reatores de coluna a partir de um minério de urânio de baixa qualidade. Nesse trabalho, os autores usaram *Acidithiobacillus ferrooxidans* isolado do minério de urânio local. Os resultados mostraram que um controle correto da granulometria do minério resultou em uma maior extração de urânio de forma econômica, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula melhor será a extração do minério.

Baseado nos trabalhos descritos, verifica-se que há diferentes pesquisas experimentais sobre a biolixiviação do urânio. Nesse contexto, a utilização da abordagem bayesiana tem como objetivo combinar as informações obtidas experimentalmente com as informações dos diferentes processos de biolixiviação, resultando em uma melhor compreensão do comportamento cinético do processo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 - DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Neste capítulo, será apresentado a metodologia aplicada no presente trabalho, desde a utilização do modelo matemático e dos dados experimentais, obtidos por RASHIDI *et al.* (2012), até a estimativa dos parâmetros pelas técnicas bayesianas.

3.1.1 - Modelo matemático

Para o modelo matemático de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, considerou-se o fenômeno a ser desenvolvido no mecanismo de biolixiviação. Esse fenômeno pode ocorrer de forma direta, quando ocorre o ataque do microrganismo ao metal, ou de forma indireta, quando o subproduto do metabolismo do microrganismo oxida o metal, solubilizando-o (TAO e DONGWEI, 2014; MOREIRA, 2019).

No entanto, para o presente modelo foi desenvolvido o mecanismo indireto de biolixiviação. Observa-se na Figura 3.1 um esquema do mecanismo indireto desenvolvido por MATHUR *et al.* (2000) e ABHILASHI *et al.* (2009).

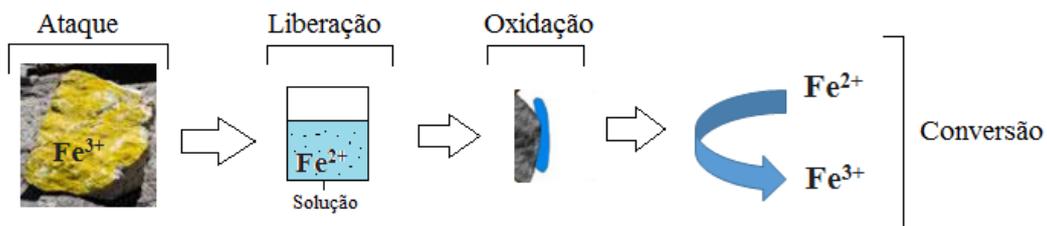
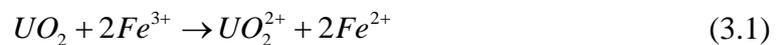


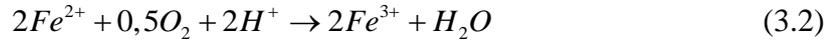
Figura 3.1 - Esquema do mecanismo indireto desenvolvido no modelo.

Fonte: Adaptado de RAHIDI *et al.* (2012).

A reação direta é descrita pela Eq. (3.1), onde ocorre o ataque do íon férrico do mineral a superfície, liberando íons ferrosos em solução (MATHUR *et al.*, 2000; ABHILASHI *et al.*, 2009).

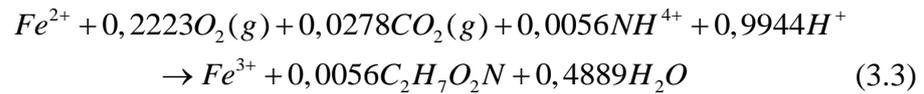


Os microrganismos são oxidados, convertendo os íons ferrosos de volta a forma férrica, Eq. (3.2) (MATHUR *et al.*, 2000; ABHILASHI *et al.*, 2009).



Após ser reduzido a Fe^{2+} , o íon ferroso fica novamente disponível para ser oxidado a Fe^{3+} através da ação bacteriana, formando um ciclo Fe^{2+}/Fe^{3+} (ARSHADI e MOUSAVI, 2014; YAZICI e DEVICI, 2014), caracterizando dessa forma, uma vantagem do processo, que recicla o agente oxidante (íon férrico) gerando a economia de insumos (TAO e DONGWEI, 2014).

Na Eq. (3.3) é apresentada a reação metabólica geral de biolixiviação para o mecanismo indireto, a qual representa a estequiometria geral para oxidação de Fe (II) (HATZIKIOSEYIAN e TSEZOS, 2006).



Segundo VILCAEZ e INOUE (2009), ao assumir que as bactérias obtêm energia apenas da oxidação de Fe^{2+} e toda a energia é gasta no crescimento bacteriano, processos inibitórios passam a ocorrer na taxa de crescimento celular. Segundo MADIGAN *et al.* (2016), o efeito inibitório é denotado pelo bloqueio da multiplicação celular do microrganismo (por ligação reversível aos ribossomos, inibindo a síntese proteica), e conseqüente morte lenta da população microbiana. Quando expostos a condições favoráveis ao crescimento bacteriano, os microrganismos voltam a se reproduzir e a população a crescer (NASCIMENTO, 2019; MOREIRA, 2019). A Eq. (3.4) representa o processo celular sem efeitos inibitórios.

$$r_{célula} = \frac{d[célula]}{dt} = \mu[célula] = \mu^{max} \frac{[Fe^{2+}]}{k_s + [Fe^{2+}]} [célula] \quad (3.4)$$

sendo $[célula]$ a concentração de biomassa, μ o coeficiente específico de crescimento das bactérias na oxidação do ferro, μ^{max} a taxa específica máxima de crescimento bacteriano, $[Fe^{2+}]$ a concentração de íon ferroso e k_s é a constante de saturação do substrato. Para o presente trabalho, foi considerado que o íon ferroso é o substrato limitante.

O processo de inibição da oxidação de Fe (II) afeta o crescimento celular, causado tanto pelo produto da reação de [Fe (III)], quanto por uma determinada concentração de Fe (II) ou até mesmo pelo próprio substrato (JONES e KELLY, 1983; LIU *et al.*, 1988). O efeito de inibição do substrato (Fe^{2+}), produto (Fe^{3+}), células bacterianas e concentrações de metais pesados na taxa de oxidação de Fe (II) e crescimento bacteriano estão representados na Eq. (3.5).

$$\mu = \mu^{\max} \frac{[Fe^{2+}]}{k_s \left(1 + \frac{[Fe^{3+}]}{k_p} \right) + [Fe^{2+}]} \quad (3.5)$$

sendo $[Fe^{3+}]$ a concentração de íon férrico e k_p é a constante de inibição do produto.

Assumindo que a inibição do substrato pode ser representada pela Eq. (3.6):

$$\mu = \mu^{\max} \frac{[Fe^{2+}]}{k_s + [Fe^{2+}] + \frac{[Fe^{2+}]^2}{k_{s_i}}} \quad (3.6)$$

sendo k_{s_i} a constante de inibição do substrato.

Segundo OJUMU *et al.* (2006), os íons metálicos apresentam processos inibitórios diferentes, o que afeta a fisiologia microbiana. Esse efeito inibitório depende da concentração metálica a que os microrganismos foram expostos. Se a concentração não for suficiente, os mesmos entram em uma fase de latência prolongada, até que sua completa adaptação as condições sejam satisfatórias.

Considerando que pode ocorrer uma oxidação anódica de Fe^{3+} , foi utilizado uma cinética para a biolixiviação de urânio, representada pela Eq. (3.7).

$$r_U = \frac{d[U]}{dt} = -k_1 \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^n \left(\frac{[Fe^{3+}]}{k_2 \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^n + [Fe^{2+}]} \right)^m \quad (3.7)$$

sendo r_U a taxa de dissolução do urânio, [U] a concentração de urânio na fase sólida e k_1, k_2, n, m são constantes.

A produção e utilização do Fe^{2+} é expressa pela Eq. (3.8), em que sua taxa de formação é igual a taxa de oxidação da uranita, a qual é enzimaticamente oxidada por

bactérias, tornando sua taxa de oxidação diretamente proporcional à taxa de crescimento de microrganismos (RASHIDI *et al.*, 2012). Esse fenômeno ocorre com íon ferroso, por ser o produto da oxidação do U^{4+} , descrito pela Eq. (3.1):

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = 2 \frac{M_{Fe}}{M_U} (-r_U) - \frac{1}{Y_{célula/Fe^{2+}}} (r_{célula}) \quad (3.8)$$

em que M_{Fe} é a massa molecular do ferro, M_U é a massa molecular do urânio e $Y_{célula/Fe^{2+}}$ é o fator de conversão do íon ferroso em células.

A Eq. (3.9) descreve o sistema de equilíbrio férrico, sendo o Fe^{3+} produzido por bactérias e consumido na oxidação da uranita, em que o mesmo também pode sofrer precipitação (RASHIDI *et al.*, 2012).

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \frac{1}{Y_{célula/Fe^{2+}}} (r_{célula}) - 2 \frac{M_{Fe}}{M_U} (-r_U) - (-r_{Fe^{3+} precipitado}) \quad (3.9)$$

Com base na tendência de variação das concentrações de ferro total, pode-se considerar que ocorre uma precipitação na taxa de Fe (III), expressa pela Eq. (3.10).

$$r_{Fe^{3+} precipitado} = -k_3 [Fe^{3+}]^q \left(k_4 + \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^p \quad (3.10)$$

em que k_3 , k_4 , q , p são constantes.

O sistema de EDOs proposto nas Eqs. (3.4, 3.7, 3.8 e 3.9) representa o modelo matemático do processo de biolixiviação de urânio estudado por RASHIDI *et al.* (2012), sendo as Eqs. (3.5 e 3.6) formas alternativas para representar a velocidade específica de crescimento celular, as quais serão abordadas no presente trabalho, juntamente com a Eq. (3.4).

3.1.2 - Aplicação do problema inverso

Para a solução do problema inverso de estimativa dos parâmetros e das variáveis de estado do processo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, proposto neste trabalho, utilizou-se o método de Monte Carlo via cadeia de Markov e o filtro de partículas SIR.

No presente trabalho, foram aplicados três diferentes modelos, variando-se a velocidade específica de crescimento celular em cada um deles, Eqs. (3.4, 3.5 e 3.6), em

que cada substituição representa um sistema de EDOs diferente para ser avaliado. Para o modelo 1, considerou-se as Eqs. (3.4, 3.7, 3.8 e 3.9), para o modelo 2 as Eqs. (3.5, 3.7, 3.8 e 3.9) e para o modelo 3 as Eqs. (3.6, 3.7, 3.8 e 3.9).

Baseado nos modelos avaliados, foram utilizados três diferentes vetores de parâmetros para cada modelo, \mathbf{P}_1 , \mathbf{P}_2 e \mathbf{P}_3 , para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente. O vetor das variáveis de estado foi representado como \mathbf{Y}^{VE} , conforme apresentam as Eqs. (3.11-3.14).

$$\mathbf{P}_1 = [k_1, k_2, k_3, k_4, k_s, n, m, q, p, y_{célula}, \mu^{\max}] \quad (3.11)$$

$$\mathbf{P}_2 = [k_1, k_2, k_3, k_4, k_s, n, m, q, p, y_{célula}, \mu^{\max}, k_p] \quad (3.12)$$

$$\mathbf{P}_3 = [k_1, k_2, k_3, k_4, k_s, n, m, q, p, y_{célula}, \mu^{\max}, k_{s_i}] \quad (3.13)$$

$$\mathbf{Y}^{VE} = [U, célula, Fe^{2+}, Fe^{3+}] \quad (3.14)$$

As estimativas iniciais dos parâmetros foram obtidas a partir de informações a priori da literatura e pela solução das equações do modelo direto, cujo resultado foi multiplicado por um fator de 1,1. Na Tabela 3.1 estão expostas as estimativas iniciais dos parâmetros após esses ajustes.

Tabela 3.1 - Valores de referência para as estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos.

Parâmetros	Valores	Unidades
k_1	94,8287	$g / m^3 h$
k_2	$6,0071 \times 10^3$	g / m^3
k_3	0,0034	$g^{1-p} / (m^3)^{1-p} h$
k_4	0,3651	Adimensional
k_s	$2,4893 \times 10^3$	g / m^3
n	0,3845	Adimensional
m	2,8635	Adimensional
q	1,4016	Adimensional
p	-0,3262	Adimensional
$Y_{célula}$	$2,25 \times 10^9$	$células / (gFe^{2+})$
μ^{\max}	0,0864	h^{-1}
k_p	$2,5 \times 10^5$	g / L^{-1}
k_{s_i}	$2,5 \times 10^5$	g / L

sendo k_P e k_{Si} valores ajustados às equações do modelo, escolhidos aleatoriamente. Já os demais parâmetros podem ser considerados como desconhecidos, portanto, foram usados para validar o modelo com os dados.

A Tabela 3.2 apresenta as condições iniciais das variáveis de estado, que são as concentrações de urânio, célula, Fe^{2+} e Fe^{3+} , as quais foram obtidas do trabalho de RASHIDI *et al.* (2012).

Tabela 3.2 - Condições iniciais.

Célula (células/m ³)	Urânio (g/m ³)	Fe ²⁺ (g/m ³)	Fe ³⁺ (g/m ³)
2×10^{12}	$3,47 \times 10^3$	$3,85 \times 10^3$	500

Fonte: RASHIDI *et al.* (2012).

Para cada modelo, baseado em uma distribuição gaussiana, foi realizado um estudo da variação dos desvios de medidas e do modelo, obtidos em relação ao máximo valor da variável de estado, conforme apresenta a Tabela 3.3. O estudo de caso foi realizado a fim de verificar qual parâmetro apresentou melhor resultado, com convergência para a distribuição de equilíbrio e, conseqüentemente, valores de parâmetros mais precisos.

Tabela 3.3 - Desvio de medida do modelo.

Casos	Desvio de medida	Erro do modelo
1	1%	5%
2	5%	1%
3	1%	1%
4	5%	5%

Sendo que, para cada estudo de caso, foram estimados 11, 12 e 12 parâmetros utilizando os modelos 1, 2 e 3, respectivamente.

Para o método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC), inicialmente foi definido o número de estados da cadeia de Markov, N , que foi de 1×10^4 . O passo de procura utilizado, w , foi de 1×10^{-3} .

A cadeia de Markov foi construída como uma sequência de variáveis aleatórias, $\{P^{(1)}, P^{(2)}, \dots, P^{(n)}\}$ de modo que, o próximo estado $P^{(i+1)}$, foi obtido a partir de uma distribuição $q(P^{(i+1)} | P^{(i)})$, que depende somente do estado atual da cadeia, $P^{(i)}$, mas não explicitamente dos estados anteriores. Essa sequência é chamada de cadeia de

Markov e $q(\mathbf{P}^{(i+1)} | \mathbf{P}^{(i)})$ é chamado de *kernel* de transição ou densidade de transição da cadeia. Uma distribuição de proposta $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$ foi utilizada para gerar um novo vetor de parâmetros candidato, \mathbf{P}^* , dado o estado atual da cadeia, $\mathbf{P}^{(i-1)}$. Esse novo vetor de parâmetros, $\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(i-1)}(1 + \mathbf{w}\varepsilon)$, foi gerado de maneira aleatória a partir de um *kernel* de transição gaussiano, que tem como média $\mathbf{P}^{(i-1)}$ e desvio padrão $\mathbf{w}\mathbf{P}^{(i-1)}$, sendo ε uma variável aleatória vindo de uma distribuição de probabilidade gaussiana com média zero e desvio padrão igual a 1, N (0,1) (METROPOLIS *et al.*, 1953; HASTINGS, 1970; BECK e ARNOLD, 1977 ; GILKS *et al.*, 1995; OZISIK e ORLANDE, 2000 ; GAMERMAN e LOPES, 2006; ORLANDE *et al.*, 2008; KAIPIO e FOX, 2011; VIEGAS, 2019).

O filtro de partículas SIR baseia-se no modelo de evolução de estado e no modelo de medições, sendo implementado com o intuito de estimar as variáveis de estado. A inicialização do filtro consiste na geração de um (N_{part}), número de partículas. O número de partículas, não é fixo, sendo geralmente necessário atribuir um número grande para essa variável para uma estimativa mais precisa. As partículas podem ser representadas vetorialmente da seguinte forma, Eq. (3.15) (SALAS, 2012):

$$X_k^i = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_Q \end{bmatrix}_k \quad \text{Para } \{i = 1, \dots, N_{part}; k = t_0, t_1, \dots, t_{fim}\} \quad (3.15)$$

sendo Q o número total de nós da malha. Assim, o algoritmo do filtro SIR é iniciado gerando um número de partículas, N_{part} , de modo que, Eq. (3.16):

$$X_k^i \quad \{i = 1, \dots, N_{part}; k = t_0\} \quad (3.16)$$

Cabe ressaltar que o vetor \mathbf{X} representa as variáveis de estado, que são as concentrações de urânio, célula, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Em seguida, são calculados os pesos relacionados a cada partícula, conforme apresenta a Eq. (3.17):

$$W_k^i \quad \{i = 1, \dots, N_{part}; k = t_0, t_1, \dots, t_{fim}\} \quad (3.17)$$

Neste trabalho, o número de partículas utilizados foi igual a 500. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma da metodologia desenvolvida no modelo.

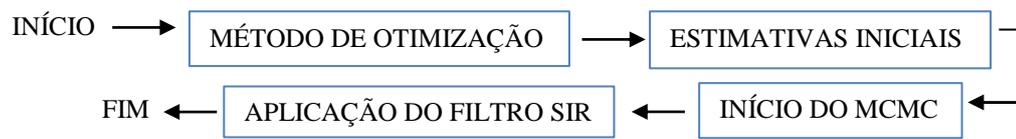


Figura 3.2 - Fluxograma da metodologia do modelo.

Conforme apresenta a Figura 3.2, a partir das estimativas iniciais adotadas para os parâmetros, foi aplicado um método de otimização, que consistiu na criação de um vetor com uma determinada quantidade de elementos e com valores selecionados aleatoriamente, com o objetivo de obter a menor diferença quadrática entre as variáveis medidas e as estimadas. De maneira separada, foram obtidas as estimativas dos parâmetros, dando início ao MCMC e, posteriormente, a aplicação do filtro de partículas SIR.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CADEIAS DE MARKOV

4.1.1 - Estimativas dos parâmetros pelo método de Monte Carlo via cadeia de Markov

Os resultados das estimativas dos parâmetros foram obtidos considerando o intervalo de credibilidade (IC) de 99%, avaliados após a amostra de aquecimento da cadeia, que foi determinado a partir de 90% dos últimos estados das cadeias de Markov. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, correspondem aos estados das cadeias de Markov para alguns dos parâmetros estimados dos modelos 1, 2 e 3, respectivamente, que obtiveram melhor convergência para a distribuição de equilíbrio, considerando o desvio de medida e erro do modelo apresentados na Tabela 3.3. Os resultados de todas as análises das cadeias de Markov podem ser encontrados no Apêndice A.

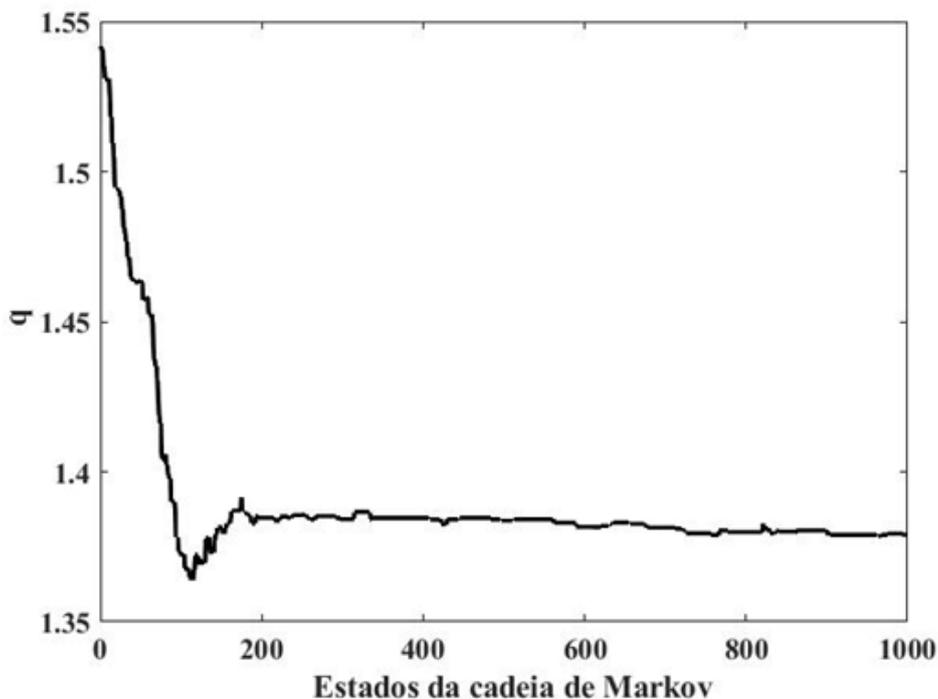


Figura 4.1 - Evolução das cadeias de Markov para a constante q , caso 2 do modelo 1.

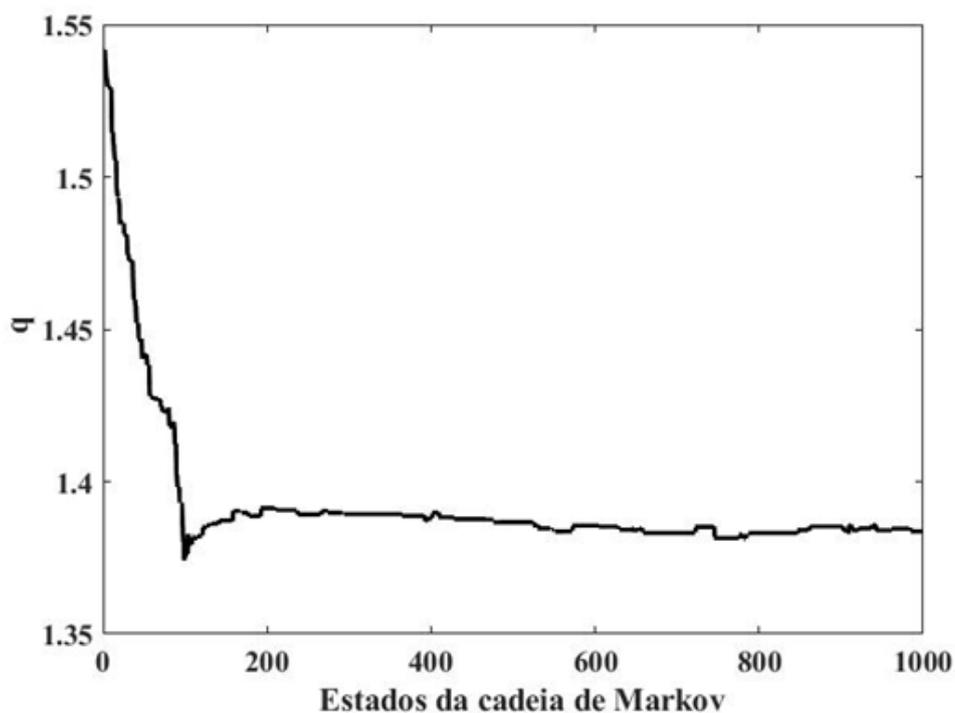


Figura 4.2 - Evolução das cadeias de Markov para a constante q , caso 2 do modelo 2.

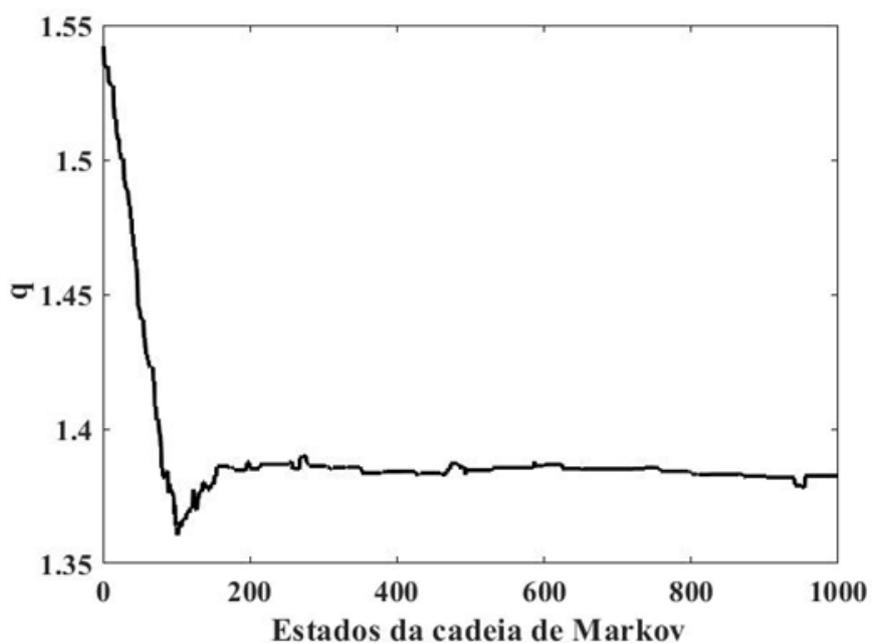


Figura 4.3 - Evolução das cadeias de Markov para a constante q , caso 3 do modelo 3.

Verifica-se que as cadeias de Markov apresentaram uma tendência para a distribuição de equilíbrio para a constante q dos diferentes modelos avaliados. A partir dos estados de aquecimento da cadeia, obteve-se a distribuição de probabilidade a posteriori, a qual está representada através das médias e dos intervalos de credibilidade

de 99%. A Tabela 4.1 apresenta os resultados das estimativas dos parâmetros para os diferentes modelos.

Tabela 4.1 - Resultados das estimativas dos parâmetros para os diferentes modelos em termos de média e do intervalo de credibilidade (IC) de 99%.

P	Referência	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Unidades
k_1	94,829	108,861 106,819;111,340	110,078 109,841;110,747	105,829 104,120;107,660	g / m^3h
k_2	$6,007 \times 10^3$	$6,509 \times 10^3$ $6,437 \times 10^3$; $6,577 \times 10^3$	$6,612 \times 10^3$ $6,571 \times 10^3$; $6,632 \times 10^3$	$6,307 \times 10^3$ $6,203 \times 10^3$; $6,377 \times 10^3$	g / m^3
k_3	0,003	0,009 0,004;004	0,004 0,004;0,004	0,004 0,004;0,004	$g^{1-p} / (m^3)^{1-p} h$
k_4	0,365	0,402 0,398;405	0,412 0,410;0,414	0,403 0,397;0,406	Adimensional
k_s	$2,489 \times 10^3$	$3,002 \times 10^3$ $2,956 \times 10^3$; $3,060 \times 10^3$	$2,938 \times 10^3$ $2,924 \times 10^3$; $2,947 \times 10^3$	$2,823 \times 10^3$ $2,788 \times 10^3$; $2,859 \times 10^3$	g / m^3
n	0,385	0,382 0,380;0,388	0,371 0,369;0,373	0,478 0,467;0,485	Adimensional
m	2,864	2,887 2,854;2,919	2,894 2,887;2901	2,873 2,842;2,910	Adimensional
q	1,402	1,379 1,372;1,388	1,380 1,379;1,382	1,370 1,362;1,380	Adimensional
p	-0,326	-0,342 -0,346;-0,337	-0,330 -0,331;-0,328	-0,352 -0,357;-0,349	Adimensional
Y_{cell}	$2,250 \times 10^9$	$2,281 \times 10^9$ $2,255 \times 10^9$; $2,309 \times 10^9$	$2,328 \times 10^9$ $2,323 \times 10^9$; $2,335 \times 10^9$	$2,282 \times 10^9$ $2,244 \times 10^9$; $2,317 \times 10^9$	$células / (gFe^{2+})$
μ^{max}	0,086	0,097 0,096;0,098	0,096 0,096;0,096	0,095 0,093;0,096	h^{-1}
k_p	$2,5 \times 10^5$	-	$2,733 \times 10^5$ $2,721 \times 10^5$; $2,749 \times 10^5$	-	g / L^{-1}
k_{s_i}	$2,5 \times 10^5$	-	-	$2,751 \times 10^5$ $2,705 \times 10^5$; $2,794 \times 10^5$	g / L^{-1}

A Tabela 4.1 apresenta as estimativas dos parâmetros obtidas para os diferentes modelos e comparadas com os valores de referência. Observa-se que os modelos 1, 2 e 3 apresentaram valores muito próximos entre si. No entanto, nota-se que o modelo 3 apresentou resultados mais próximo dos valores de referência, isso quando comparado com os modelos 1 e 2, respectivamente.

De acordo com RASHIDI *et al.* (2012), na ausência de dados experimentais é realizado uma comparação aproximada. Ao comparar o coeficiente de rendimento de referência $Y_{cell} = 2,25 \times 10^9$ (células/gFe²⁺) com os resultados obtidos para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente, observa-se que os mesmos estão em uma faixa de $2,281 \times 10^9$ –

$2,329 \times 10^9$ (células/gFe²⁺). Estudos anteriores relataram: $2,5 \times 10^{10}$ (células/gFe²⁺) (BECK e SHAFIA, 1964), $2,4 \times 10^{10}$ (células/gFe²⁺) (MACDONALD e CLARK, 1970), $2,23 \times 10^{10}$ (células/g Fe²⁺) (BRADDOCK *et al.*, 1984), $1,7 \times 10^{10}$ (células/gFe²⁺) (MESA *et al.*, 2002), e $2,3 \times 10^{10}$ (células/gFe²⁺) (MOLCHANOV *et al.*, 2007). No entanto, esses resultados estão relacionados somente a oxidação do íon ferroso.

Considerando a taxa máxima de crescimento específico bacteriano de referência, tem-se: $\mu^{\max} = 0,086 \text{ h}^{-1}$, ao comparar com os resultados obtidos, para os diferentes modelos, observa-se que os mesmos estão na faixa de $0,95 \text{ h}^{-1} - 0,98 \text{ h}^{-1}$. Na literatura tem-se: $1,78 \text{ h}^{-1}$ (JONES e KELLY, 1983; JENSEN e WEBB, 1995) e $0,047 \text{ h}^{-1}$ (PAGELLA *et al.*, 1996). Portanto, os resultados para μ^{\max} estão dentro da faixa.

Já a constante de saturação do substrato de referência foi $k_s = 2,489 \times 10^3 \text{ g/m}^3$, ao comparar com os resultados, para os modelos 1, 2 e 3, observa-se que os mesmos estão na faixa de $2,823 \times 10^3 \text{ g/m}^3 - 3,006 \times 10^3 \text{ g/m}^3$. Na literatura tem-se: $0,3 \text{ g/l}$ (KAWABE *et al.*, 1999) e 14 g/l (ZILOUEI *et al.*, 2003). Portanto, apresentam-se alinhados com a faixa relatada anteriormente.

De maneira geral, observa-se que os resultados obtidos das estimativas dos parâmetros, para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente, apresentam-se dentro dos intervalos proposto na literatura.

4.1.2 - Validação experimental

Os resultados das estimativas das variáveis de estado foram obtidas pelo filtro de partículas de Amostragem por Importância e Reamostragem Sequencial (*Sampling Importance Resampling - SIR*), cujas medidas experimentais foram obtidas por RASHIDI *et al.* (2012). Apenas alguns dos resultados serão apresentados para o filtro de partículas SIR. Os demais podem ser consultados no Apêndice B.

A Figura 4.4 apresenta a comparação das variáveis de estado estimadas com as medidas experimentais para a concentração de U, caso 1 do modelo 1.

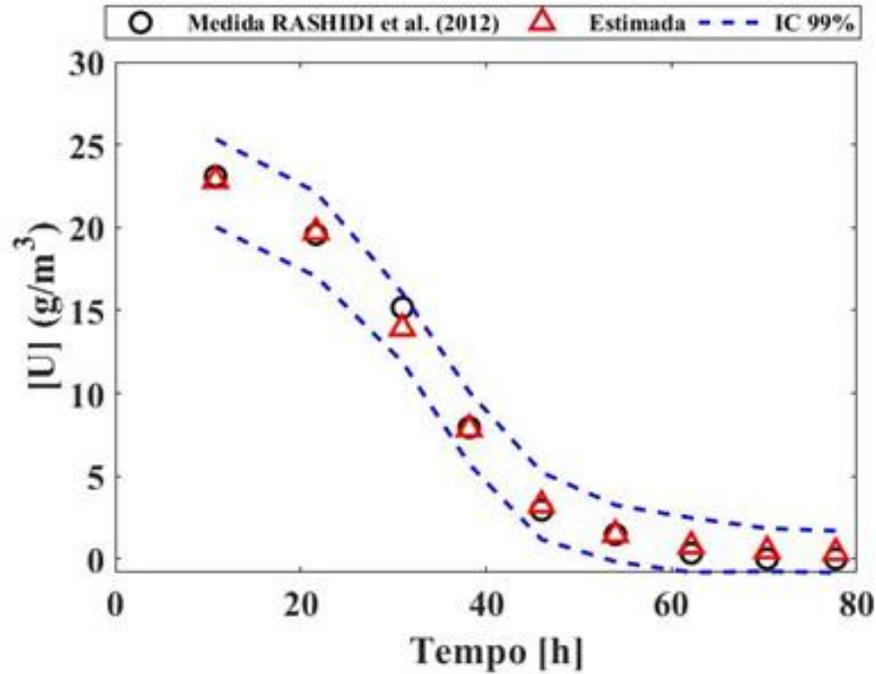


Figura 4.4 - Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para [U], caso 1 do modelo 1.

A Figura 4.4 apresenta a comparação das estimativas da concentração de urânio na fase sólida, [U], em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais. Verifica-se que os resultados apresentaram uma boa concordância entre si.

Na Figura 4.4, observa-se que houve uma diminuição da concentração de urânio durante o processo de biolixiviação e, após aproximadamente 60h, apresentou estabilidade. Esse comportamento pode estar relacionado com a geração de íons férricos no processo por meio da oxidação bacteriana de Fe^{2+} que aumentou o crescimento bacteriano e, conseqüentemente, a concentração de Fe^{3+} , resultando no aumento da recuperação do metal pelas bactérias até alcançar a estabilidade.

A Figura 4.5 apresenta a comparação das variáveis de estado estimadas com as medidas experimentais para a concentração de Fe^{2+} , caso 2 do modelo 2.

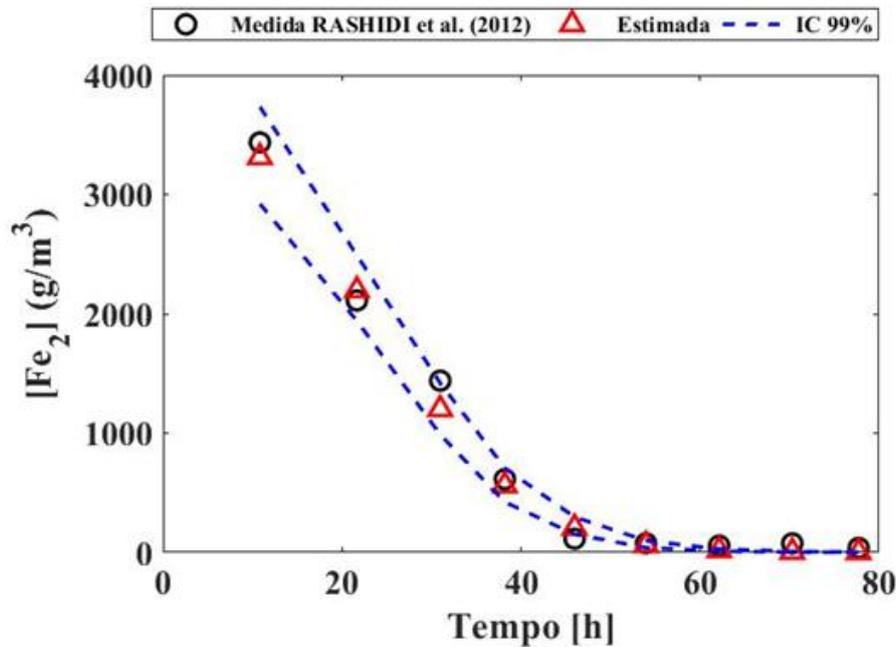


Figura 4.5 - Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para $[Fe^{2+}]$, caso 2 do modelo 2.

Na Figura 4.5 observa-se que houve um bom ajuste dos resultados, uma vez que as estimativas da concentração de Fe^{2+} estão de acordo com as medidas experimentais. Após 60h de experimento, a concentração de Fe^{2+} tendeu a zero, indicando que o processo de oxidação dos íons ferrosos foi praticamente completo. Segundo LI *et al.* (2013), esse declínio na concentração de Fe^{2+} pode estar relacionado com o aumento de íon férrico na presença de microrganismos, ou seja, ocorrendo um processo de precipitação quando o Fe^{2+} oxida para Fe^{3+} . Isso significa que a bactéria foi responsável pela oxidação dos íons ferrosos da solução e que de fato ocorreu o processo de biolixiviação do urânio. Segundo NIE *et al.* (2014), o consumo de Fe^{2+} está diretamente relacionado com o crescimento da *A. ferrooxidans*, mesmo sendo inversamente proporcional ao mesmo.

A Figura 4.6 apresenta a comparação das variáveis de estado estimadas com as medidas experimentais para a concentração de Fe^{3+} , caso 3 do modelo 3.

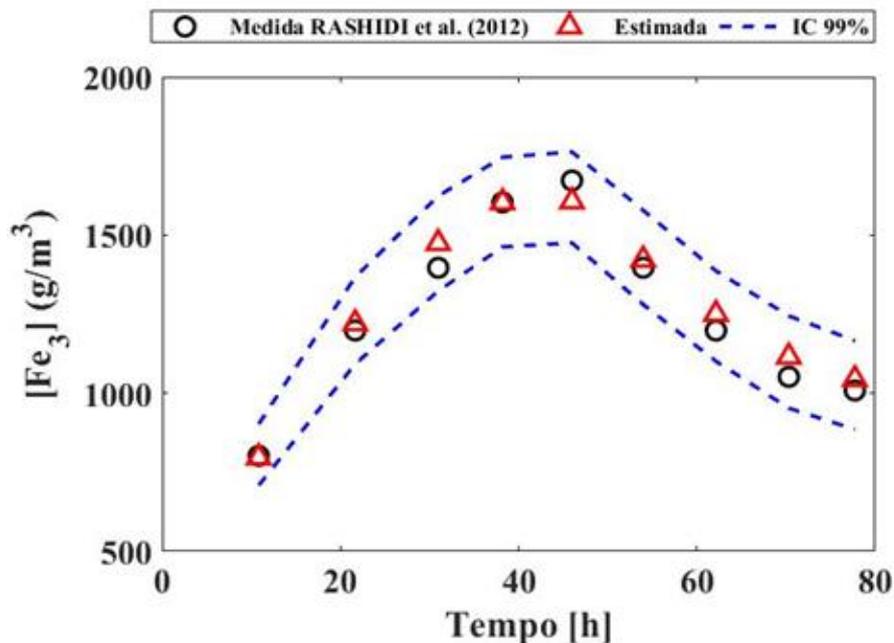


Figura 4.6 - Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para $[Fe^{3+}]$, caso 3 do modelo 3.

Verifica-se que na Figura 4.6 os resultados apresentaram uma boa concordância entre as estimativas e as medidas experimentais. Inicialmente, verifica-se um aumento na concentração de Fe^{3+} , dando origem a uma maior recuperação do metal, seguido de uma diminuição da concentração. Segundo LI *et al.* (2013), para uma biolixiviação otimizada, são necessários baixos valores iniciais de Fe^{3+} . Esse comportamento pode estar associado a presença de íons férricos no processo ou pode ser atribuído ao mecanismo usado para a recuperação do metal.

A Figura 4.7 apresenta a comparação das variáveis de estado estimadas com as medidas experimentais para a concentração de célula, caso 4 do modelo 3.

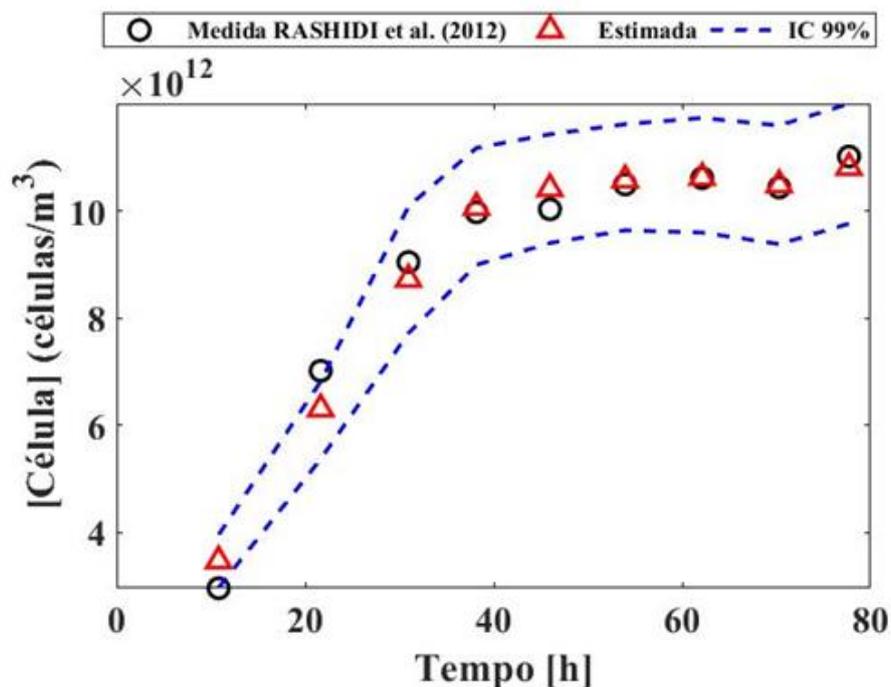


Figura 4.7 - Comparação das variáveis de estado estimadas, em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%, com as medidas experimentais para [célula], caso 4 do modelo 3.

A Figura 4.7 apresenta a contagem de células em função do tempo, a qual apresentou uma boa concordância entre as variáveis estimadas e as medidas experimentais. Observa-se que as células atingiram uma estabilidade após aproximadamente 50h de experimento. Isso pode estar relacionado com a redução da formação de íons férricos. Observou-se também que, com o progresso da reação, ocorreu um aumento da população bacteriana (ABHILASH *et al.*, 2009).

Através dos cálculos dos coeficientes de determinação, foi possível realizar uma melhor comparação entre as variáveis estimadas e aquelas medidas experimentalmente. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados para o coeficiente de determinação para os casos 2, 3 e 4 dos modelos 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.2 - Valores dos coeficientes de determinação para os casos 2, 3 e 4 dos modelos 1, 2 e 3.

Variáveis de estado	R ²		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
[Célula]	0,9854	0,9579	0,9738
[U]	0,9981	0,9958	0,9968
[Fe ²⁺]	0,9908	0,9919	0,9929
[Fe ³⁺]	0,9962	0,9649	0,9755

Para todos os casos apresentados na Tabela 4.2, observa-se que os valores dos coeficientes de determinação foram maiores que 0,95. Isso demonstra que, para os três modelos estudados, houve um bom ajuste das estimativas com as medidas experimentais. O modelo 1, que não apresentou efeitos inibitórios, mostrou-se mais eficiente para as estimativas das concentrações de urânio, célula e Fe^{3+} , enquanto que os modelos 2 e 3, que consideraram as inibições pelo produto e substrato, respectivamente, mostraram-se mais adequados para a estimativa da concentração Fe^{2+} .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - CONCLUSÕES

A utilização das técnicas Bayesianas mostrou-se adequadas para aplicações em processos de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O modelo matemático proposto foi validado ao reproduzir os dados experimentais, apresentando valores dos coeficientes de determinação superiores a 0,95.

Avaliou-se as técnicas bayesianas de Monte Carlo via cadeia de Markov e o filtro de partículas SIR aplicados em um modelo de biolixiviação de urânio por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Foram avaliados diferentes modelos, variando-se a velocidade específica de crescimento celular, considerando os termos associados às inibições do substrato e do produto. O modelo 1, que não apresentou efeitos inibitórios, mostrou-se mais eficiente para as estimativas das concentrações de urânio, célula e Fe^{3+} , enquanto que os modelos 2 e 3, que consideraram as inibições pelo produto e substrato, respectivamente, mostraram-se mais adequados para a estimativa da concentração Fe^{2+} .

Para a análise do problema inverso, foram utilizadas medidas experimentais disponíveis na literatura. Os resultados das estimativas dos parâmetros e das variáveis de estado foram apresentados em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%.

5.2 - SUGESTÕES

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a continuação do presente trabalho:

- Realizar um estudo mais detalhado do modelo matemático;
- Avaliar outros modelos cinéticos de crescimento celular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, SINGH, S., MEHTA, K.D., KUMAR, V., PANDEY, B.D., PANDEY, V.M. Dissolution of uranium from silicate–apatite ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy** 95 (2), 70–75.2009.

AMIN, M. M.; ELAASSY, I. E.; EL-FEKY, M. G.; SALLAM, A. S. M.; TALAAT, M. S.; KAWADY, N. A. Effect of mineral constituents in the bioleaching of uranium from uraniumiferous sedimentary rock samples, Southwestern Sinai, Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**.134 76e82. 2015.

ARULAMPALAM, M. S.; MASKELL, S.; GORDON, N.; CLAPP, T. A tutorial on particle filters for online Nonlinear/Non-Gaussian Bayesian tracking. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 50, no. 2, 2002.

ARSHADI, M. & MOUSAVI, S. M. Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit board using bioleaching: Statistical evaluation and optimization. **Bioresource Technology**, v. 174, p.233-242, 2014.

AWANI, Z., KHAN, A. Q. *Uranium – The element: its occurrence and uses*, J. Chem. Soc. Park., vol. 37, nº 06, 2015.

BEHERA, K. S.; MULABA-BAFUBIANDI, A. F. Advances in microbial leaching processes for nickel extraction from lateritic minerals - **A review**. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 8, p. 1447-1454, 2015.

BECK, J. V., ARNOLD, K. J., 1977, *Parameter Estimation in Engineering and Science*, John Wiley & Sons, New York.

BECK, J.V., SHAFIA, F.M., 1964. **Effect of phosphate ion and 2,4-dinitrophenol on the activity of intact cells of *Thiobacillus ferrooxidans***. *J. Bacteriol.* 88, 850–857.

BERGMAN, N., “Recursive Bayesian estimation: Navigation and tracking applications,” **Ph.D. thesis**, Univ., Sweden, 1999.

BOMFIN, M.R. Avaliação dos impactos ambientais da atividade mineraria. 2017. Especialização (Mineração e Meio Ambiente) Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das almas, BA, 2017.

BONOTTO, D. M. Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani. Unesp, São Paulo. 215p. 2004.

BLEISE, A.; DANESI, P. R.; BURKART, W.; Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. **Journal of Environmental Radioactivity**, Vienna, v. 64, p. 93-112, 2003.

BOX, G. E. P., TIAO, G. C., 1973, *Bayesian inference in statistical analysis*, Addison-Wesley, Reading, MA.

BRADDOCK, J.F., LUONG, H.V., BROWN, E.J., 1984. **Growth kinetics of Thiobacillus ferrooxidans isolated from arsenic mine drainage**. Appl. Environ. Microbiol. 48, 48–55.

BRIERLEY, C. L. How will biomining be applied in future? **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 1302-1310, 2008a.

CABRERA, G.; GOMEZ, J. M.; CANTERO, D. Influence of heavy metals on growth and ferrous sulphate oxidation by *Acidothiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2683-2687, 2005.

CANDY, J. V. Bayesian Signal Processing: Classical, Modern, and Particle Filtering Methods. **New Jersey**: John Wiley & Sons, v. 54. 2009.

CIMINELLI, V.S.T. Introdução aos Processos Hidrometalúrgicos. **Departamento de Engenharia Metalúrgica**, pp. 9-29, Minas Gerais, 1996.

COLLING, A.V., Biolixiviação para o aproveitamento da pirita presente em rejeitos de carvão mineral. 2014.190f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

CRUNDWELL, F.K. How do bacterial Interact with minerals? **Hydrometallurgy**, 78: 198-208. 2003.

CHOI, M-S.; CHO, K-S.; KIM, D-S.; RYU, H-W. Biorecovery of uranium from low grade black schists by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**. 21: 377–380, 2005.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Programa Política Nuclear PPA 2019 – 2019 e LOA 2016**. Rio de Janeiro. 2019. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/imagens/cnen/documentos/planejamento/ProgramaPoliticaNuclear-PPA-2016-2019.pdf>>. Acesso em: 06 de junho de 2021.

DEL REI, A. G. F., SOUZA, A.P.G., CASTRO, A.P.S, ABREU, J.C.V., BERNSTEIN, A. **Contaminação da água por urânio em Caetité-BA**. ISSN: 1984-6290. Educação Pública. 2014.

DEMPERS, C. J. N., A. W. BREED, AND G. S. HANSFORD. “The kinetics of ferrous-iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Effect of cell maintenance.” **Biochem. Eng. J.** 16 (3): 337–346. 2003.

DOUCET, A.; FREITAS, N. D.; GORDON, N. An introduction to sequential Monte Carlo methods. In: **Sequential Monte Carlo Methods in Practice**. New York: Springer-Verlag, p. 3–14. 2001.

EHLERS, R.S., Introdução à Inferência Bayesiana, **Departamento de Estatística**, Universidade Federal do Paraná, 2007.

EISAPOUR, M.; KESHTKAR, A.; MOOSAVIAN, M. A.; RASHIDI, A. Bioleaching of uranium in batch stirred tank reactor: Process optimization using Box–Behnken design. **Annals of Nuclear Energy**, 54 (2013) 245–250. 2013.

FEURE, G.; MENSING, T.M. **Isotopes: Principles and Applications**. 3rd ed, New Jersey: Wiley, 2005.

GAMERMAN, D., LOPES, H. F., 2006, **Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference**, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

GARCIA JR., O.; URENHA, L. C. Em Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos; **Edgard Blücher**: São Paulo, cap. 22, 2001.

GARCIA JR, O; BEVILAQUA, D. Microrganismo, minerais e metais. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (Ed). **Microbiologia Ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, Cap. 3, p. 49-81. 2008.

GHAHN, C. S., H. SRICHANDAN, D. KIM, AND A. AKCIL. “Biohydrometallurgy and biomineral processing technology: A review on its past, present and future.” **Res. Journal of Recent Sci.** 1 (10): 85–99. 2012.

GIESE, C. E. Biolixiviação: Uma avaliação das inovações tecnológicas na biomineração de minerais sulfetados no período de 1991 a 2015. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e mineração.** vol. 14, n. 3, p. 192-203, julho /setembro, 2017.

GIESE, C. E. Inovações tecnológicas na biomineração de minérios lateríticos de níquel e cobalto. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e mineração.** vol. 16, n. 4, p. 558-566, 2019a.

GIESE, C.E. A biohidrometalurgia e os minerais críticos. **Série Estudos e Documentos (99).** Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), p.29, 2019b.

GILKS, W. R., RICHARDSON, S., SPIEGELHALTER, D. J., 1995, **Markov Chain Monte Carlo in practice**, Chapman & Hall/CRC, London.

GORDON, N., SALMOND, D. AND SMITH, A. F. M. “Novel approach to nonlinear and non-Gaussian Bayesian state estimation,” **Proc. Inst. Elect. Eng.**, F, vol. 140, pp. 107–113, 1993.

HABASHI, F. A Textbook of Hydrometallurgy. **Métallurgie Extractive Québec**, Enr., Canada, pp. 66-72, 1993.

HABASHI, F. “A generalized kinetic model for hydrometallurgical processes.” **Chem. Product Process Model.** 2 (1): 1–22, 2007.

HASTINGS, W. K., 1970, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications”, **Biometrika**, v. 57, n. 1, pp. 97-109.

HATZIKIOSEYIAN, A., TSEZOS, M. Modeling of microbial metabolism stoichiometry: application in bioleaching processes. **Hydrometallurgy** 83, 29– 34. 2006.

HOLMES, D. S., AND V. BONNEFOY. “Genetic and bioinformatic insights into iron and sulfur oxidation mechanisms of bioleaching organisms.” **Biomining, edited by D. E. Rawlings and D. B. Johnson**, 281–307. Berlin, Germany: Springer, 2007.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments**. Tech Rep Series No. 472, Vienna, 2010.

INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL S.A **Ciclo do Urânio**, 2020. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/Media-Center/Detalhe/Conteudo/ciclo-do-uranioinb/Origem/306>>. Acesso em: 06 de junho de 2021.

INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL S.A **Ciclo do Urânio**, 2021. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/Media-Center/Detalhe/Conteudo/ciclo-do-uranioinb/Origem/306>>. Acesso em: 06 de junho de 2021.

JENSEN, A.B., WEBB, C., 1995. **Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans: a review**. *Process Biochem.* 30 (3), 225–236.

JONES, C.A., KELLY, D.P. Growth of Thiobacillus ferrooxidans on ferrous iron in chemostat culture: influence of product and substrate inhibition. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 33B, 241–261.1983.

JOHNSON, D. B., AND K. B. HALLBERG. “Carbon, iron and sulfur metabolism in acidophilic micro-organisms.” **Adv. Microbial Physiol.** 54: 201–255, 2008.

JOHNSON, D. B. Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. **Journal of Microbiological Methods**, v. 23, p. 205-218, 1995.

JOHNSON, D. B. Importance of microbial ecology in the mineral technologies. **Hydrometallurgy**, v. 59, p.147 – 157, 2001.

KAIPIO, J. P., FOX, C., 2011, “The Bayesian Framework for Inverse Problems in Heat Transfer”, **Heat Transfer Engineering**, v. 32, n. 9, pp. 718–753.

KAIPIO, J., SOMERSALO, E., 2004, “Statistical and Computational Inverse Problems”, **Applied Mathematical Sciences**, v. 160, Springer-Verlag, New York.

KARIMI, G.R.; ROWSON, N.A.; HEWITT, C.J. Bioleaching of copper via iron oxidation from chalcopyrite at elevated temperatures. **Food and Bioproducts Processing**, v.88, p. 21-25, 2010.

KAWABE, Y., SUTO, K., INOUE, C., CHIDA, T., 1999. Enhancement of the specific growth rate of *Thiobacillus ferrooxidans* by diatomaceous earth. **J. Biosci. Bioeng.** 88 (4),374–379.

KUMAR, P. S.; YAASHIKAA, P.R. Recent trends and challenges in bioleaching Technologies. In: RATHINAM, K. N.; SANI, R. K. (Eds). **Biovalorisation of Wastes to Renewable Chemicals and Biofuels**. Elsevier, p. 373-388, 2020.

LAVALLE, L.; CHIACCHIARINI, O.; POGLIANI, C.; DONATI, E. Isolation and characterization of acidophilic bacteria from Patagonia, Argentina. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1095 – 1099, 2005.

LI, Y., N. KAWASHIMA, J. LI, A. P. CHANDRA, AND A. R. GERSON. “A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite.” **Adv. Colloid Interface Sci.** 197–198 (Sep): 1–32, 2013.

LIMA, F. S.; SILVA FILHO, W. S.da. Uranific potential in Brazil: a bibliographic review. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n. 6, p. 58852-58867 jun. 2021.

LIU, J. S., **Monte Carlo Strategies in Scientific Computing**, Springer – Verlag New York, 2001.

LIU, J. S. E CHEN, R. “Sequential Monte Carlo methods for dynamical systems,” **J. Amer. Statist. Assoc.**, vol. 93, pp. 1032–1044, 1998.

LIU, M.S., BRANION, R.M.R., DUNCAN, D.W. The effects of ferrous iron, dissolved oxygen, and inert solids concentrations on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Can. J. Chem. Eng.** 66, 445–451. 1988.

MANCUSO, A.C.B. **Métodos bayesianos em metánalise**. 2010. 83 f. Monografia (Estatística) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS. 2010.

MACHADO, T.F., SOBRAL, L.G.S., OLIVEIRA, D.M. Biolixiviação de minérios com baixo teor de urânio. **XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minerio e Metalurgia Extrativa**. Poços de Caldas, MG, 18 a 22 outubro, 2015.

MACDONALD, D.G., CLARK, R.H., 1970. The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Can. J. Chem. Eng.** 48, 669–676.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A. **Microbiologia de Brock**. Artmed, ed. 14, p. 176-177; 396-398; 2016.

MATHUR, A.K., VISWAMOHAN, K., MOHANTY, K.B., MURTHY, V.K., SESHADRINATH, S.T. Technical note: uranium extraction using biogenic ferric sulfate (a case study on quartz chlorite ore from Jaduguda, Singhbhum thrust belt (STB), Bihar, India). **Miner. Eng.** 13 (5), 575–579.2000.

MEDEIROS, M. A.; DINIZ, A. S. A Mina de Itataia em Santa Quitéria – CE: o urânio e os riscos da exploração. **Revista da Casa de Geografia de Sobral**, Sobral-CE, v.17, n. 1, p 80-96, 2015.

MEDEIROS, J. C. Modelamento matemático e simulação computacional em liberações acidentais de hexafluoreto de urânio. 2019 Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFF – Volta Redonda, RJ: 2019.

MOLCHANOV, S., GENDEL, Y., IOSLVICH, I., LAHAV, O., 2007. Improved experimental and computational methodology for determining the kinetic equation and the extant kinetic constants of Fe (II) oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Appl. Environ. Microbiol.** 73 (6), 1742–1752.

MESA, M.M., MACIAS, M., CANTERO, D., 2002. Mathematical model of the oxidation of ferrous iron by a biofilm of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Prog.* 18, 679– 685.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., 1953, “Equations of State Calculations by Fast Computing Machines”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, pp. 1087-1092.

MOREIRA, I.V. **Determinação da influência de componentes de placas de circuito impresso de tablets no crescimento de *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR**. 2019 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Desenvolvimento Sustentável). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória – ES. 2019.

MORSS, L. R.; EDELSTEIN, N. M.; FUGER, J.; KATZ, J. J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. **Springer**, v. 1-6, 4ª ed., p. 4514, 2006.

MORAIS, C. A., GOMIERO L.A. & SCASSIOTTI FILHO, W. Leaching of uranium ore from Caetité’s facilities, Bahia State, Brasil. In: **Hydrometallurgy** - Phoenix, Arizona, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, v. único, p. 1119-1122, 2008.

NASCIMENTO, D.N.O, PALMIERI, M.C., CARMO, A.L.V., NOGUEIRA, E.P., LUCHETA, A.R., FERREIRA, R.V.P., FILHO, H.R.F., ALVES, J.O. Biolixiviação de minérios de cobre em reatores com *acidithiobacillus ferrooxidans*. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 81-85, abr./jun. 2018.

NASCIMENTO, T. Controle da população microbiana. **Microbiologia**. 2019 Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais.

NETO, W.A.R. **Biolixiviação de minério de cobre da mina de Sossego, PA – Companhia Vale do Rio Doce**. 2007 Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, UNESP Araraquara, 2007.

NEAPOLITAN, R. E. **Learning Bayesian Networks**. Pearson Hall. New Jersey. 2004.

NIE, H.; YANG, C.; ZHU, N.; WU, P.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; XING, Y. Isolation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2014.

OJUMU, T. V., J. PETERSEN, G. E. SEARBY, AND G. S. HANSFORD. “A review of rate equations proposed for microbial ferrous-iron oxidation with a view to application to heap bioleaching.” **Hydrometallurgy** 83 (1–4): 21–28.2006.

OLIVEIRA, M.D.; SÉRVULO, E.F.C.; SOBRAL, L.G.S. & G.H.C. PEIXOTO. 2010. Biolixiviação: utilização de micro-organismos na extração de metais. **Série tecnologia Ambiental**. CETEM/MCT. (53): 1-38.

OLIVEIRA, L. E. L. A. **Identificação e isolamento de bactérias envolvidas na formação de drenagem ácida mineira na região de Jacobina (Bahia) e o seu uso na biolixiviação de cobre**. 2014 Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

ORLANDE, H. R. B., COLAÇO, M. J., DULIKRAVICH, G. S., 2008, “Approximation of the likelihood function in the Bayesian technique for the solution of inverse problems”, **Inverse Problems in Science and Engineering**, v. 16, n. 6, pp. 677-692.

OSLON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C.L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.63, p. 249-257, 2003.

ÖZISIK, M. N., ORLANDE, H. R. B., 2000, *Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, New York.

PAGELLA, C., SILVESTRI, P., DE FAVERI, D.M., 1996. Hydrogen sulfide removal with a biochemical process: the biological step. *Chem. Biochem. Eng. Quarterly* 10, 165–174.

PAL, S.; PRADHAN, D.; DAS, T.; SUKLA, L.B.; CHAUDHURY, G.R. Bioleaching of low-grade uranium ore using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Indian J Microbiol.** 50(1):70–75. 2010.

PITT, M.K.; SHEPHARD, N. Filtering via simulation: Auxiliary particle filters. **Journal of the American Statistical Association**, v. 94, no. 446. p. 590-599. 1999.

PRADHAN, N.; NATHSARMA, K. C.; SRINAVASA, R. K.; SUKLA, L. B.; MISHRA, B. K. Heap bioleaching of chalcopyrite: a review. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 355-365, 2008.

QUEIROZ, M.T.A, SABARÁ, M.G., QUEIROZ, C.A, LEÃO, M.M.D, AMORIM, C.C, LIMA, L.R.P. Study on the levels of Th, U and K in surface water and marginal sediment of Piracicaba river, Minas Gerais, Brazil. *Sanitary and environmental engineer*, v.22, n.2, 2017.

RASHIDI, A.; ROOSTA-AZAD, R.; SAFDARI, S. J. Optimization of operating parameters and rate of uranium bioleaching from a low-grade ore. **J Radioanal Nucl Chem.** 301:341–350. 2014.

RASHIDI, A ; SAFDARI, J ; ROOSTA-AZAD, R ; ZOKAEI-KADIJANI, S. Modeling of uranium bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Annals of nuclear energy**, May *Annals of nuclear energy*, Vol.43, pp.13-18, May 2012.

RAWILINGS, D.; DEW, D.; PLESSIS, C. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. **Trends in Biotechnology**, v. 21, p. 38-44, 2003.

RISTIC, B., ARULAMPALAM, S., GORDON, N. Beyond the Kalman Filter, **Artech House**, Boston. 2004.

ROHWERDER, T.; GEHRKE, T.; KINZLER, K.; SAND, W. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation, **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, p. 239-248, 2003.

SALAS, F.M.A. **Problemas Inversos de Condução de Calor em Cabos Condutores de Linhas de Transmissão**. 2012. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

SANTOS, A.L.A. Efeito do potencial de óxido-redução na biolixiviação da calcopirita. 2014. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SANDERS, G. D; INOUE, L; SAMSA, G; KULASINGAM, S; MATCHAR, D. Use of Bayesian Techniques in Randomized Clinical Trials: A CMS Case Study. **Duke Evidence-based Practice Center**, 2009.

SILVA, W. B. **Aplicação de Filtros de Partículas para a Assimilação de Dados em Problemas de Fronteira Móvel**. 2012. 181f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

STEFANI, G. L. **Sobre a viabilidade de conversão de um reator avançado PWR com núcleo de UO₂ para (Th,U)O₂**, Santo André: UFABC, 275p , 2016.

TAO, H.; DONGWEI, L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy - a presentation. **Biotechnology Reports**, v. 4, p. 107-119, 2014.

TAVARES, Q. N. M; SOUZA, V. G. F.; PEREIRA, J. C.; BRAGA, M. V. O. Nuclear technology in Brazil. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.5, p. 52606-52617 may. 2021.

TEIXEIRA, C. M.; RAMIRES, I.; GARCIA JR., O.; GUASTALDI, A. C. Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da dissolução oxidativa da covelita (cus) por thiobacillus ferrooxidans. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 1, 20-26, 2002.

THEODORIDIS, S. Machine learning: a Bayesian and Optimization Perspective. USA: **Academic Press**, 2015. ISBN 978-0-12-801522-3.

TRIBUTSCH, H. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, 59: 177-185. 2001.

THIRD, K. A., R. CORD-RUWISCH, AND H. R. WATLING. "The role of iron-oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching." **Hydrometallurgy** 57 (3): 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00115-8), 2000.

VIEGAS, B. M. **Proposta de modelo matemático e estimativa de parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha através de técnicas Bayesianas**. 2019. 253f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia). Universidade Federal do Pará. UFPA/ITEC, 2019.

VILCAEZ, J., INOUE, C. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite. **Miner. Eng.** 22 (11), 951–960. 2009.

YAZICI, E. Y. & DEVICI, H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. **International Journal of Mineral Processing**, v. 133, p. 39-45, 2014.

WNA – World Nuclear Association. **World Uranium Mining Production**, 2021. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>>. Acesso em: 06 de junho de 2021.

WANG, X.; SUN, Z.; LIU, Y.; MIN, X.; GUO, Y.; LI, P.; ZHENG, Z. Effect of particle size on uranium bioleaching in column reactors from a low-grade uranium ore. **Bioresource Technology**. 281 66–71. 2019.

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, p 81-108, 2006.

WAKEFIELD, J., **Bayesian and Frequentist Regression Methods**. New York: Springer, 2013. (Springer Series in Statistics).

ZÁVODSKÁ, L.; KOSORÍNOVÁ, E.; LESNÝ, J.; Environmental chemistry of uranium. HV ISSN 1418-7108: **HEJ Manuscript** No: ENV-081221-A, p. 1-18, 2008.

ZENG, W.; QIU, G.; ZHOU, H.; CHEN, M. Electrochemical behaviour of massive chalcopyrite electrodes bioleached by moderately thermophilic microorganisms at 48 C. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 239-248, 2003.

ZILOUEI, H., SHOJAOSADATI, S.A., KHALILZADEH, R., NASERNEJAD, B., 2003. Bioleaching of copper from low-grade ore using isolated bacteria and defined mixed cultures. *Iran. J. Biotechnol.* 1 (3), 162–168.

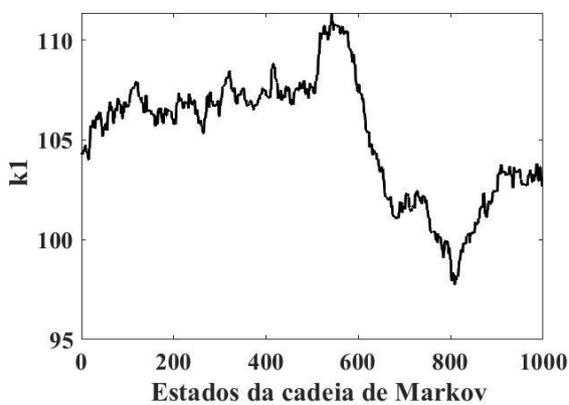
APÊNDICE A

ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS PARÂMETROS ESTIMADOS

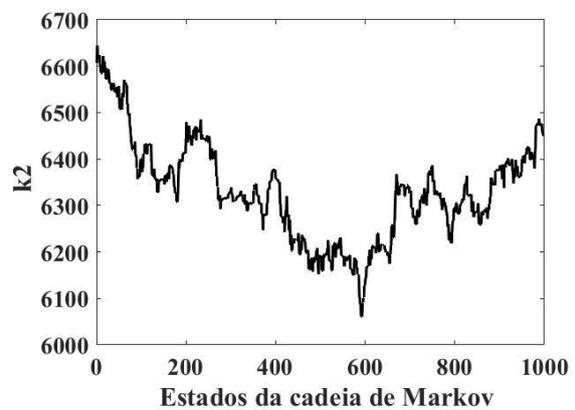
A seguir serão apresentadas as análises das cadeias de Markov para cada modelo estudado.

A.1 – CADEIAS DE MARKOV PARA O MODELO 1

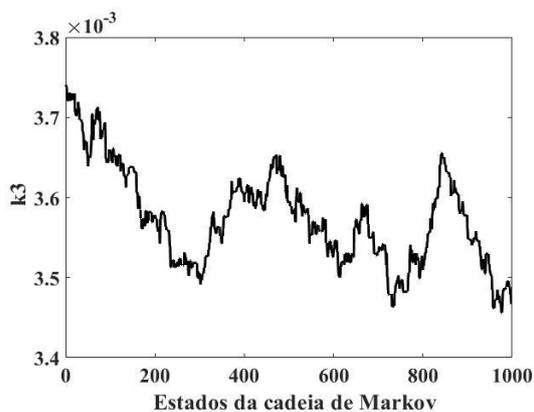
A.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%



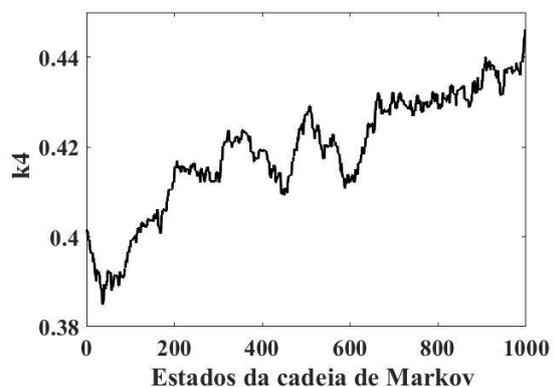
a) k_1



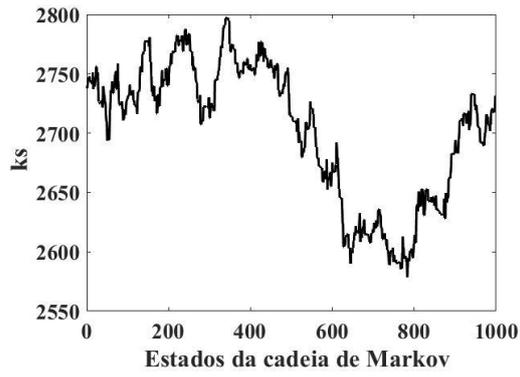
b) k_2



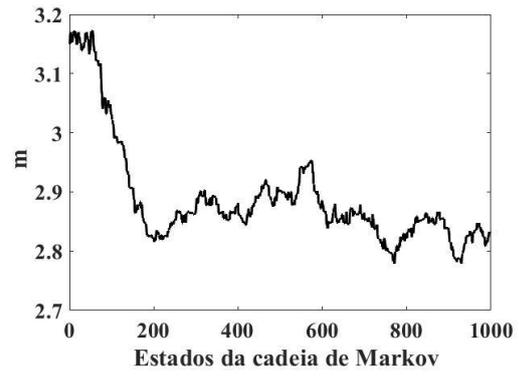
c) k_3



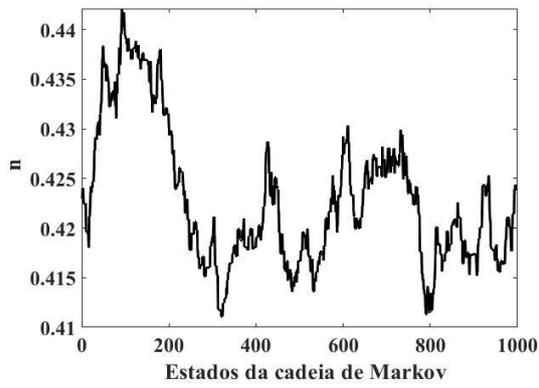
d) k_4



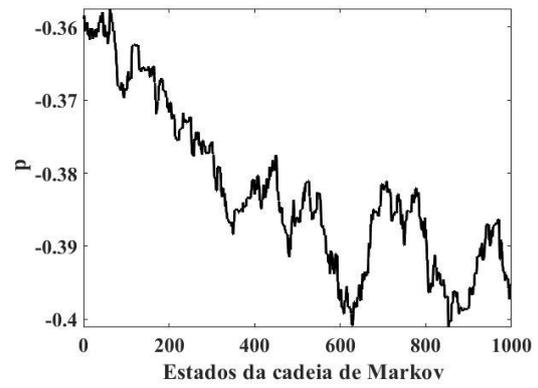
e) k_s



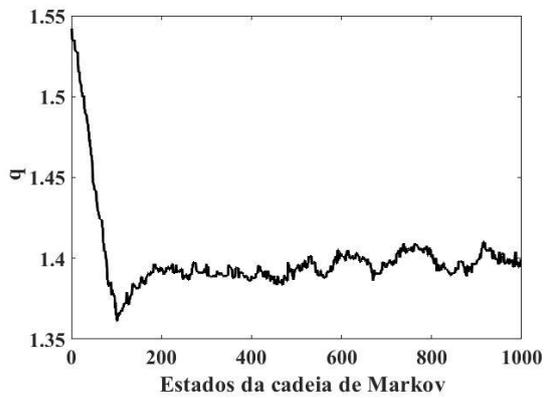
f) m



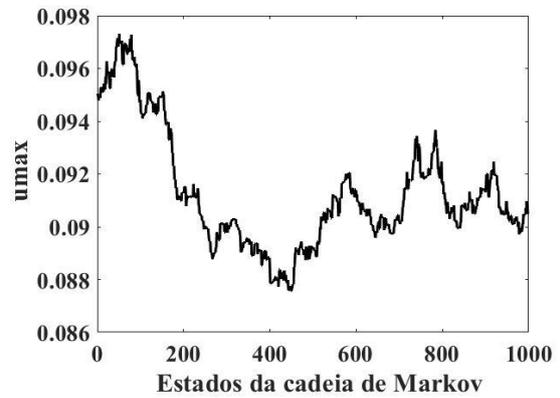
g) n



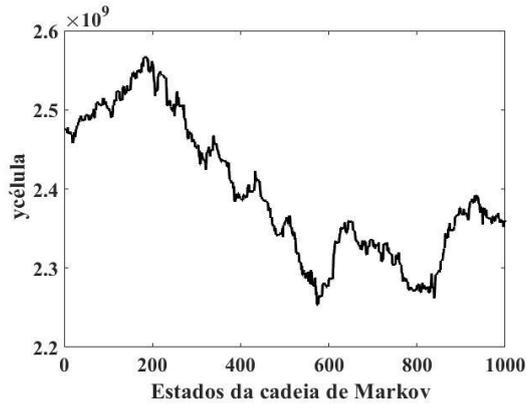
h) p



i) q



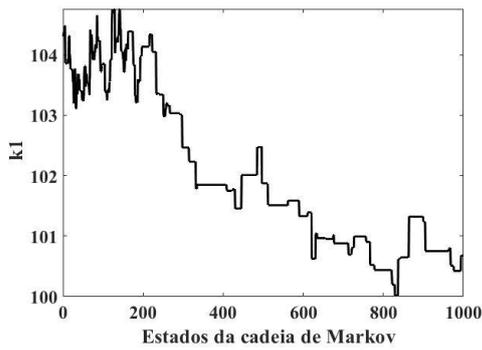
j) u^{\max}



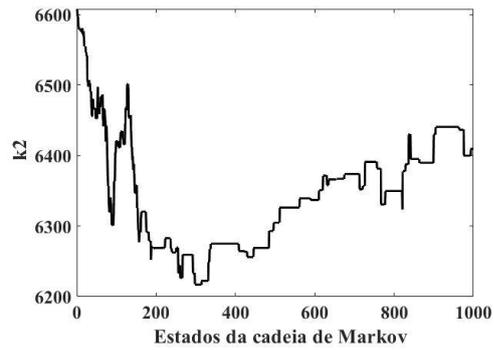
k) $y_{célula}$

Figura A.1 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 1, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_5 , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} e k) $y_{célula}$.

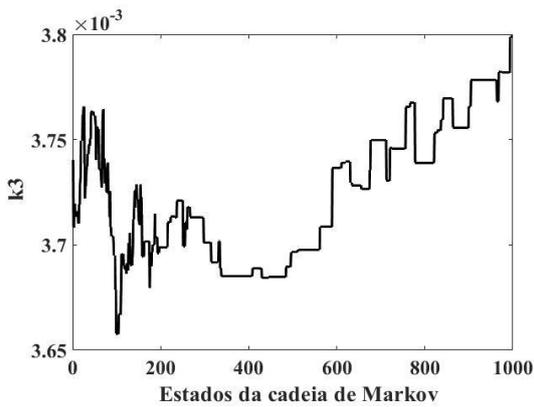
A.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%.



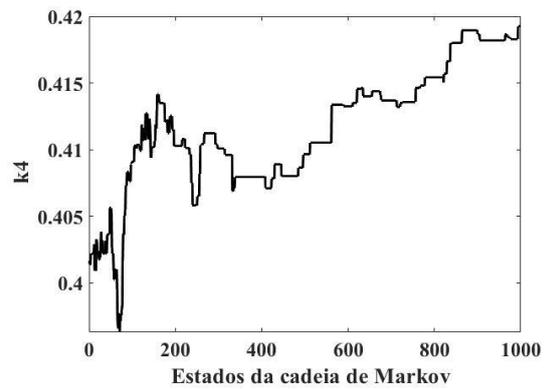
a) k_1



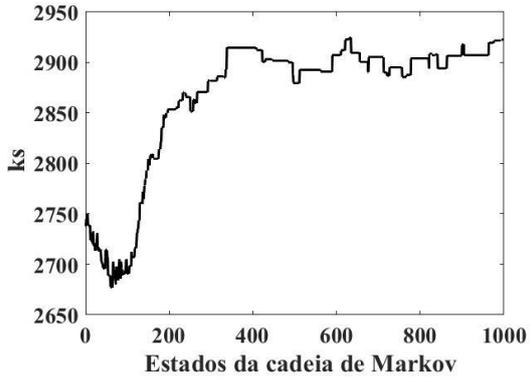
b) k_2



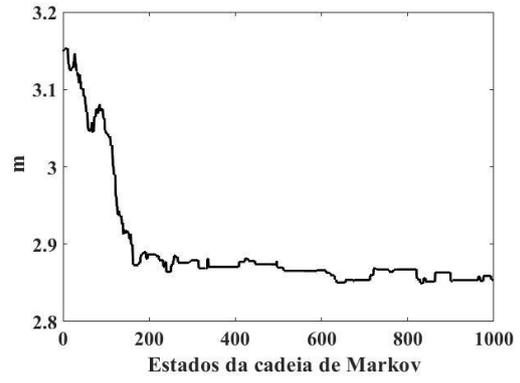
c) k_3



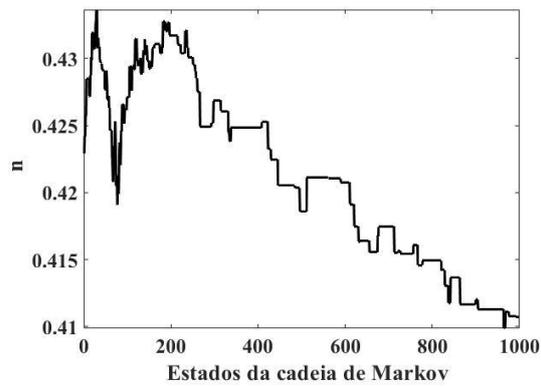
d) k_4



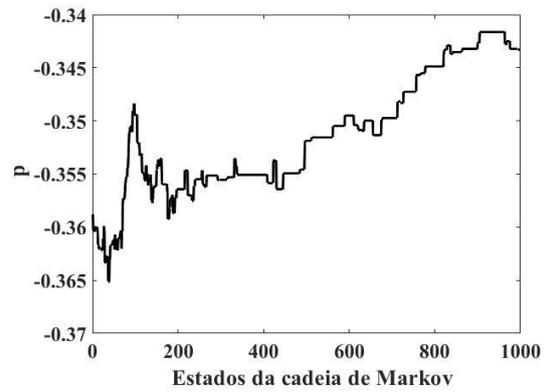
e) k_s



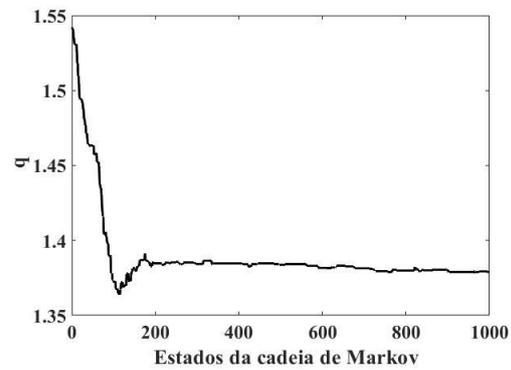
f) m



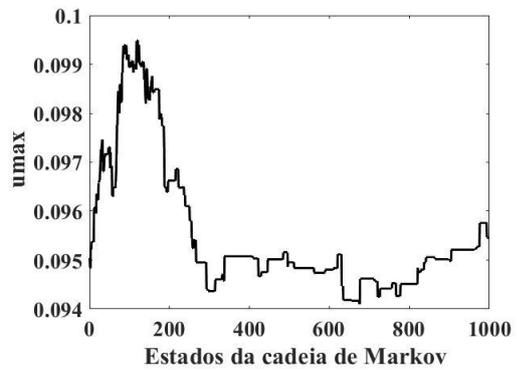
g) n



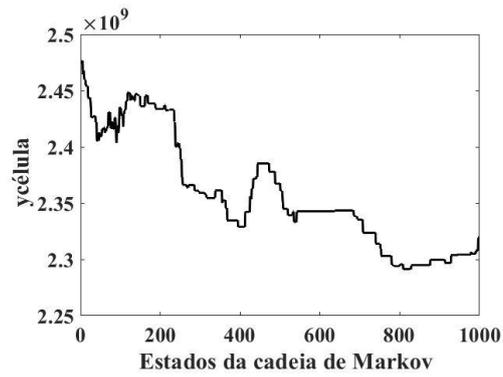
h) p



i) q



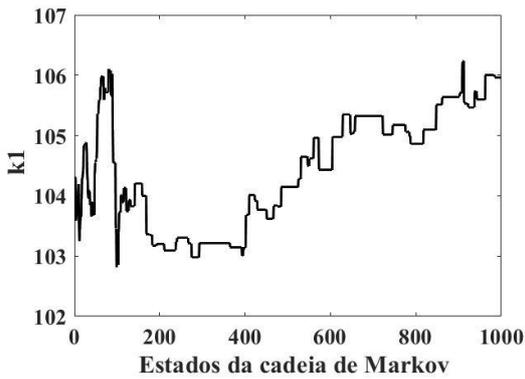
j) u^{\max}



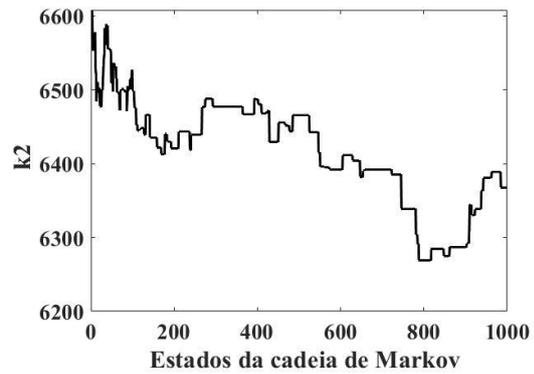
k) $y_{célula}$

Figura A.2 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 1, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_5 , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} e k) $y_{célula}$.

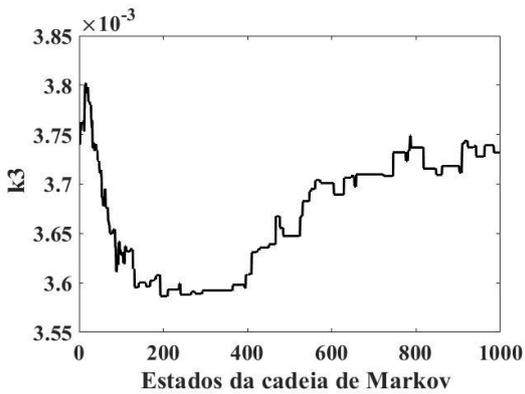
A.3 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%.



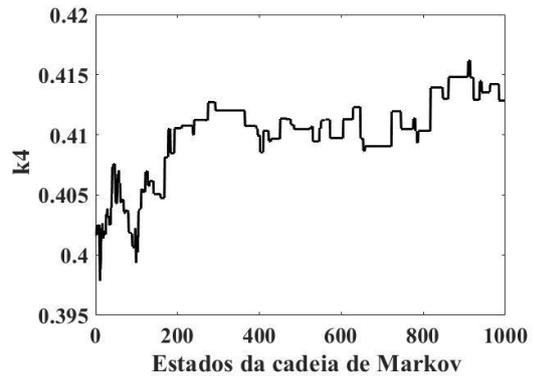
a) k_1



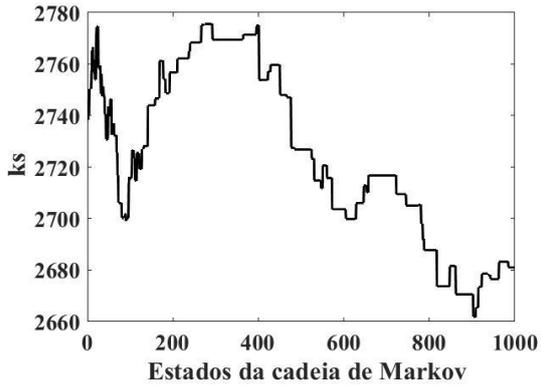
b) k_2



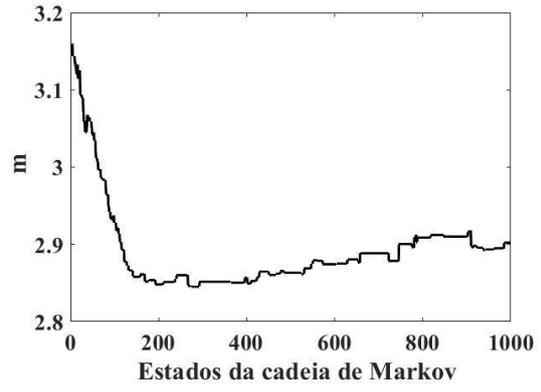
c) k_3



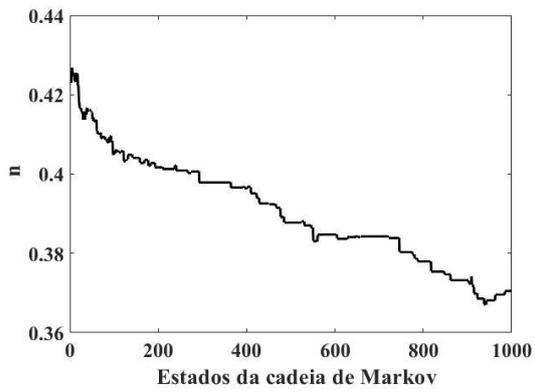
d) k_4



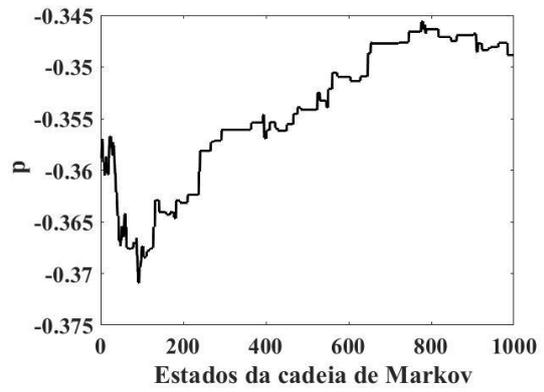
e) k_s



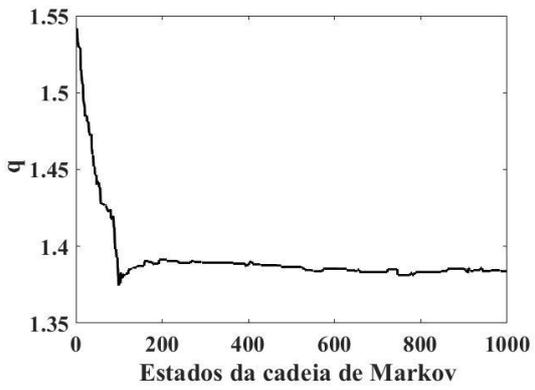
f) m



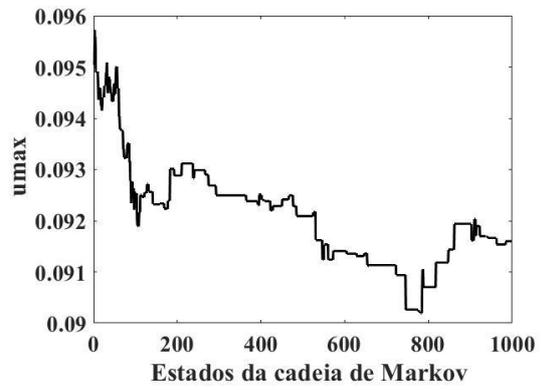
g) n



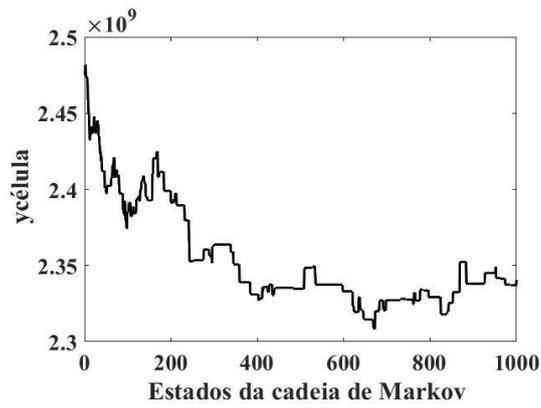
h) p



i) q



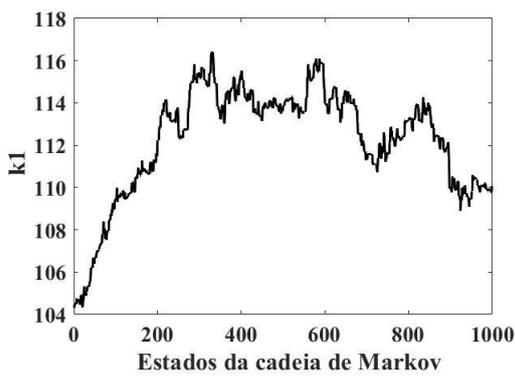
j) u^{\max}



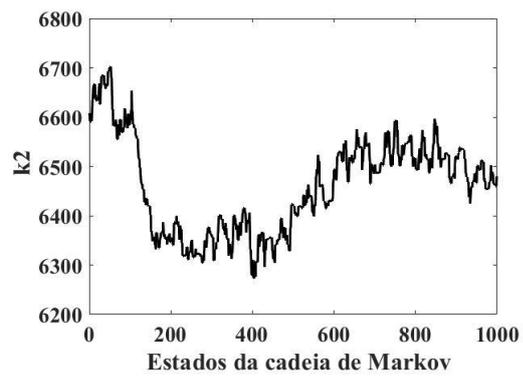
k) $y_{célula}$

Figura A.3 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 1, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_s , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} e k) $y_{célula}$.

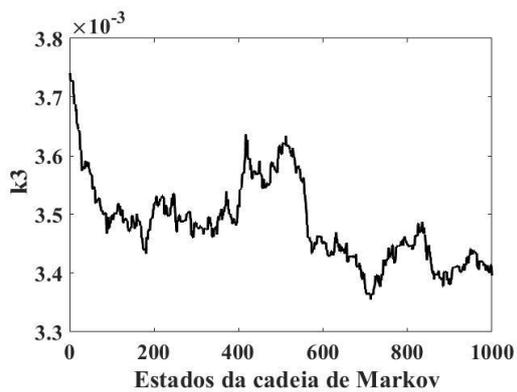
A.4 – Desvio de medida 5% erro do modelo 5%.



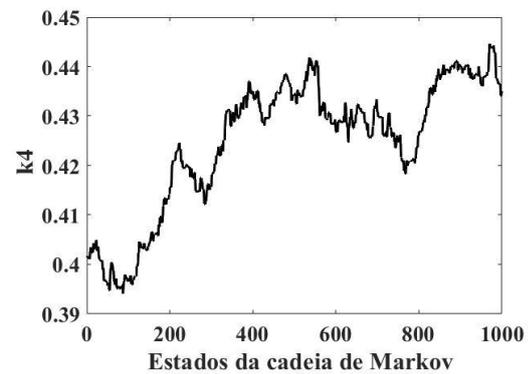
a) k_1



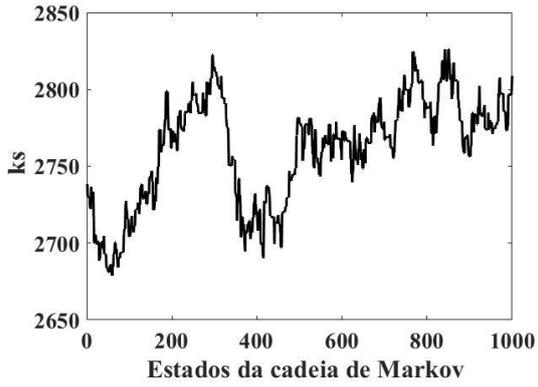
b) k_2



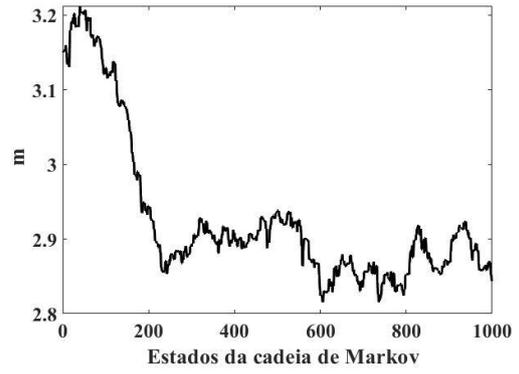
c) k_3



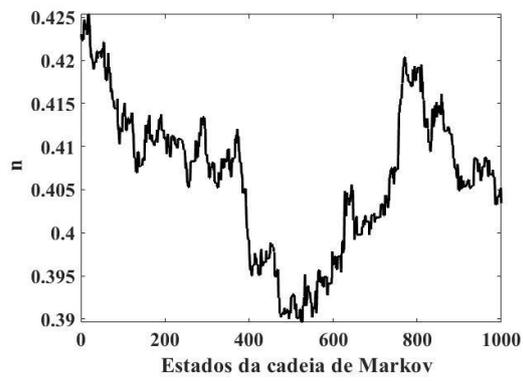
d) k_4



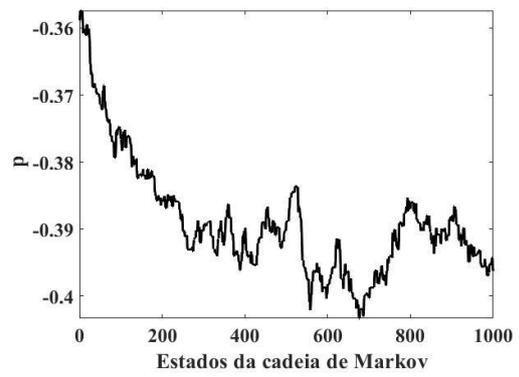
e) k_s



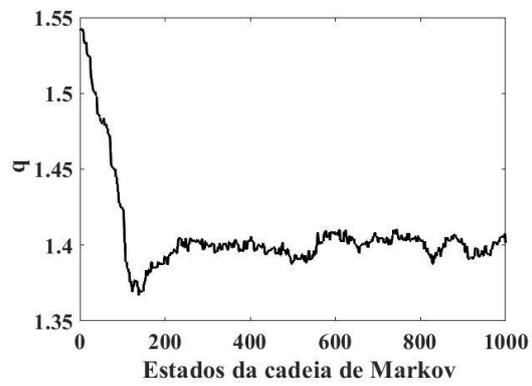
f) m



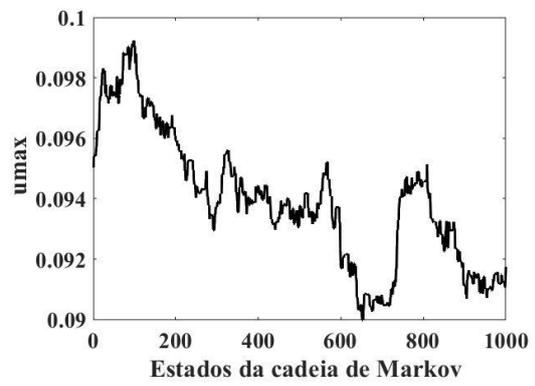
g) n



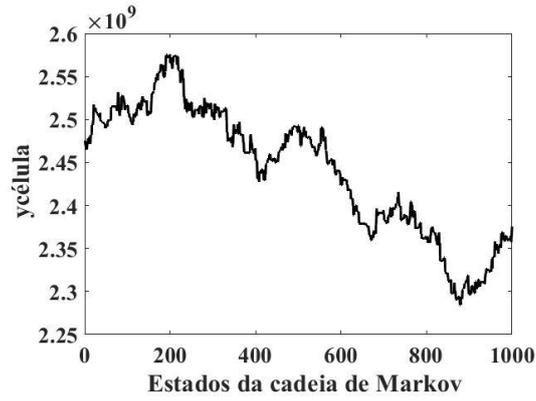
h) p



i) q



j) u^{\max}

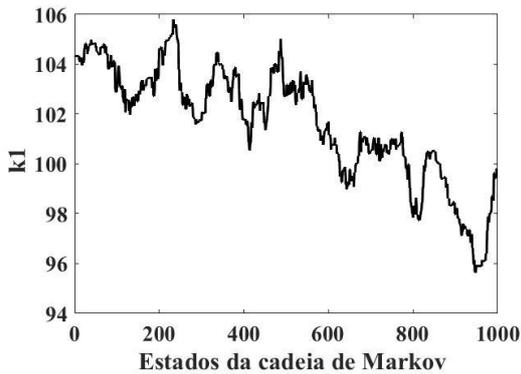


k) $y_{célula}$

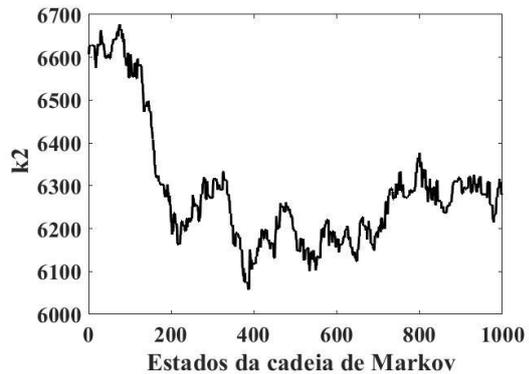
Figura A.4 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 1, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} e k) $y_{célula}$.

A.2 – CADEIAS DE MARKOV PARA O MODELO 2

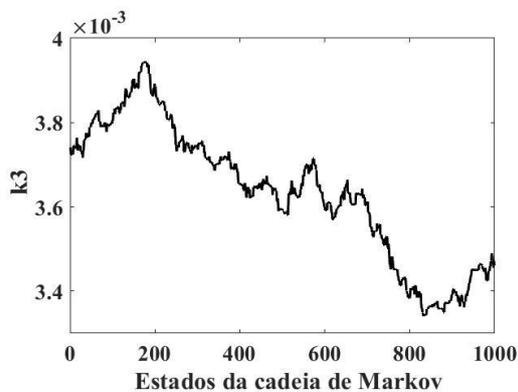
A.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%



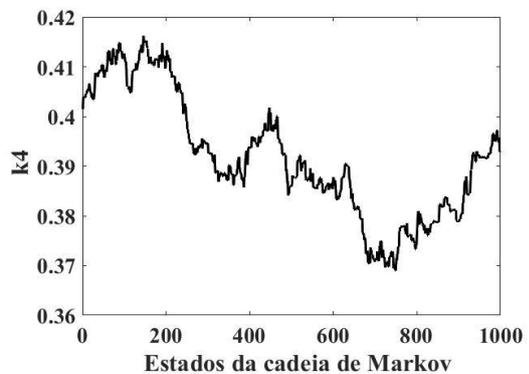
a) k_1



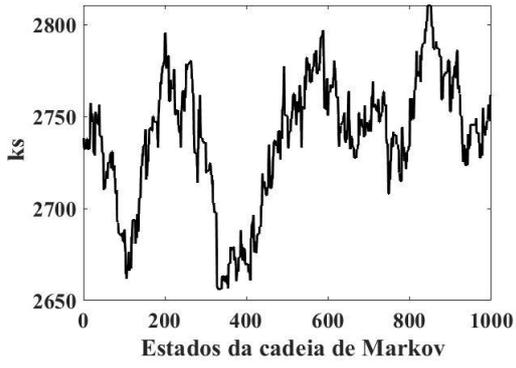
b) k_2



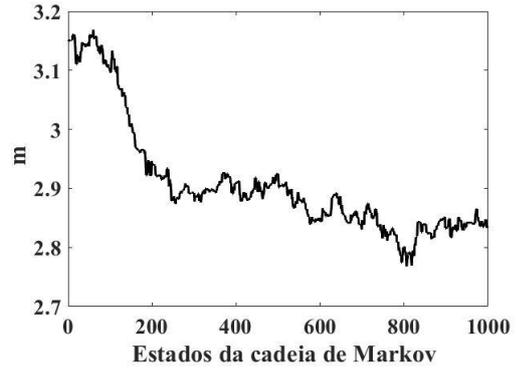
c) k_3



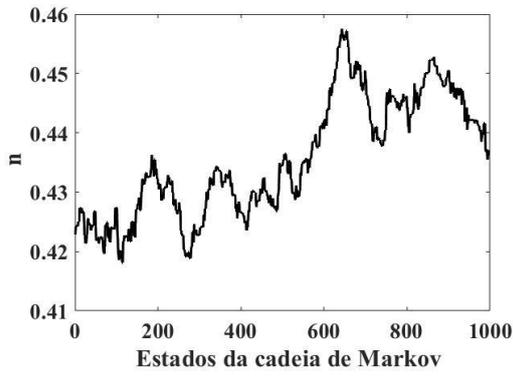
d) k_4



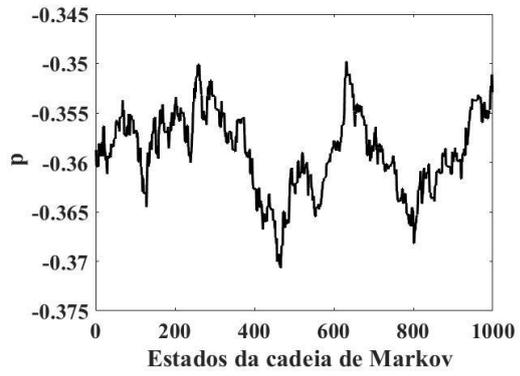
e) k_s



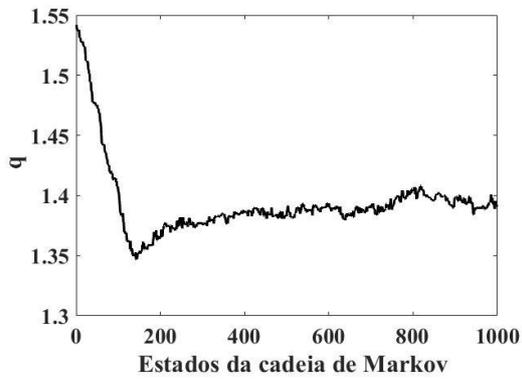
f) m



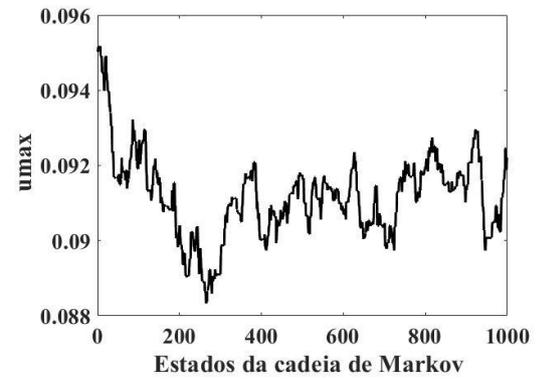
g) n



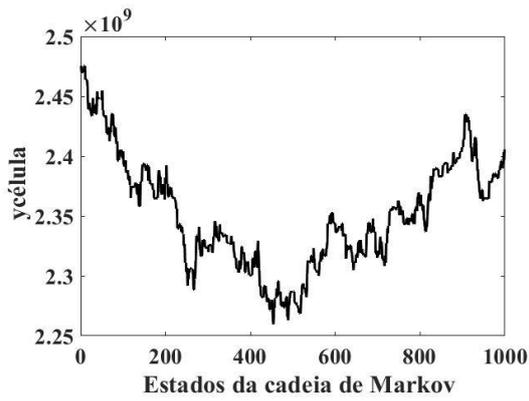
h) p



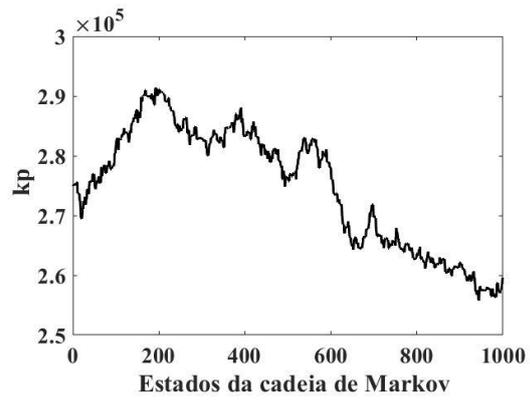
i) q



j) u^{\max}



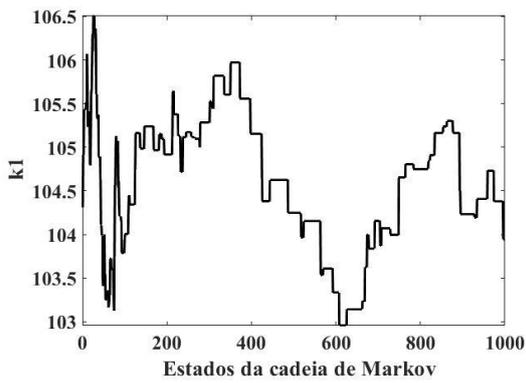
k) $y_{célula}$



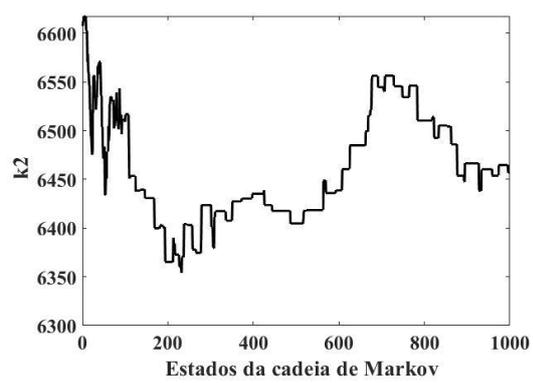
l) kp

Figura A.1 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 2, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{\max} , k) $y_{célula}$ e l) kp .

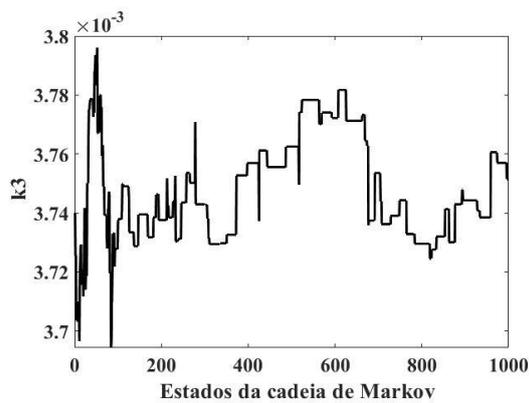
A.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%



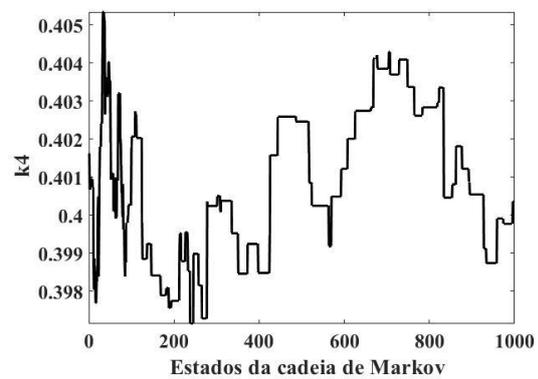
a) k_1



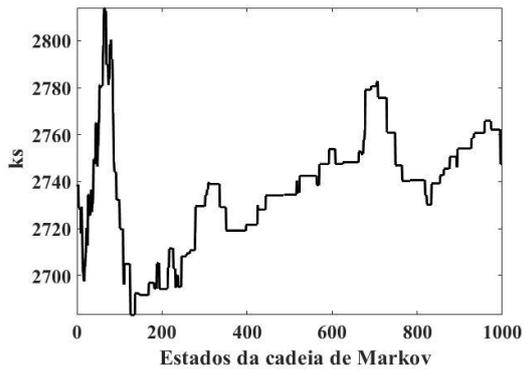
b) k_2



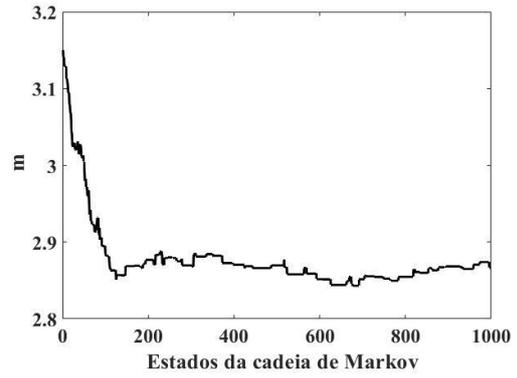
c) k_3



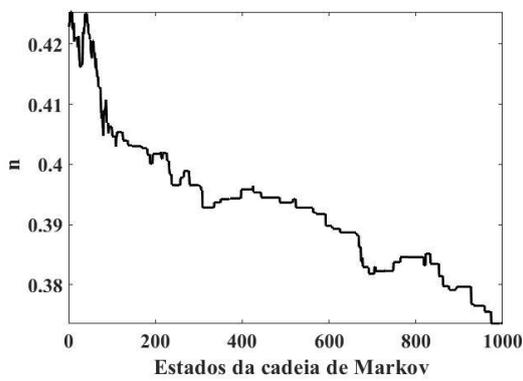
d) k_4



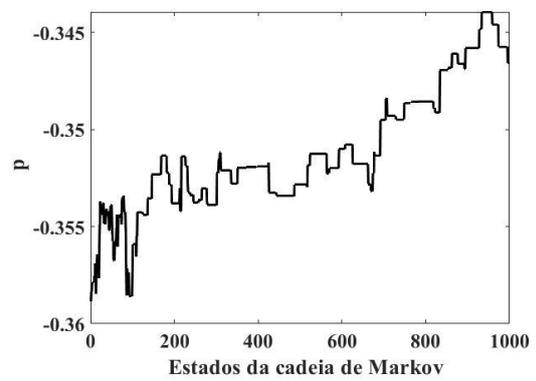
e) k_s



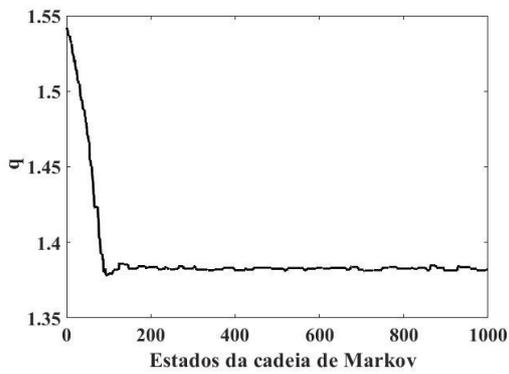
f) m



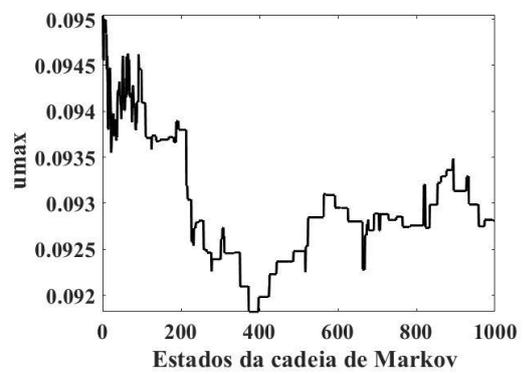
g) n



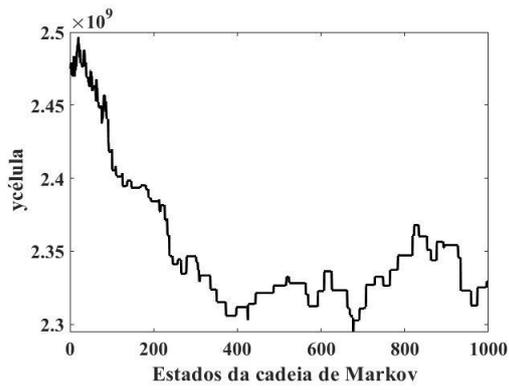
h) p



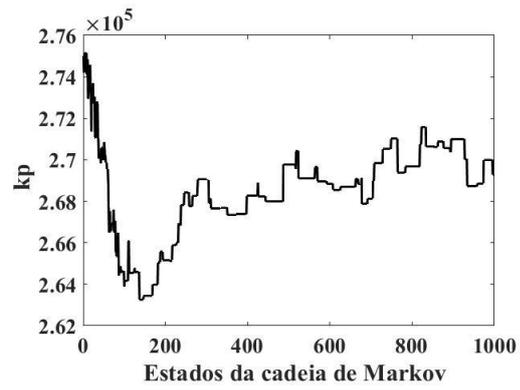
i) q



j) u^{\max}



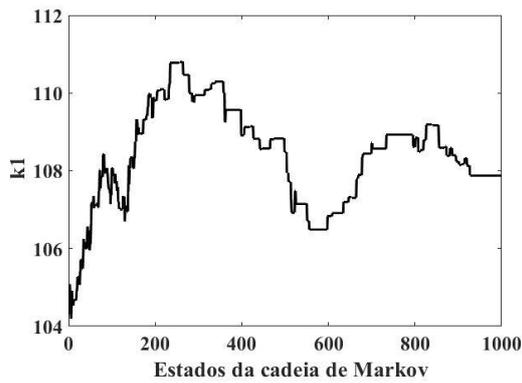
k) $y_{célula}$



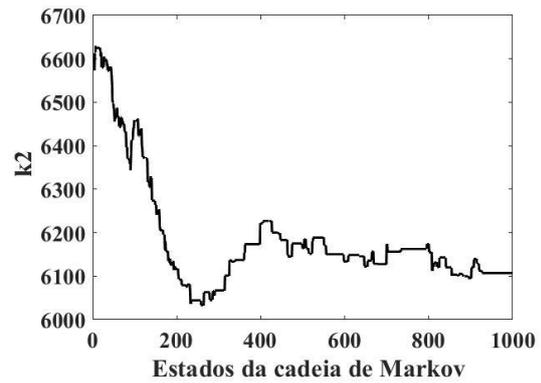
l) k_p

Figura A.2 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 2, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) k_p .

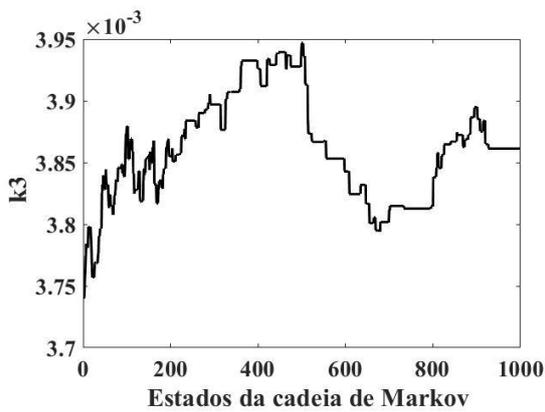
A.3 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%



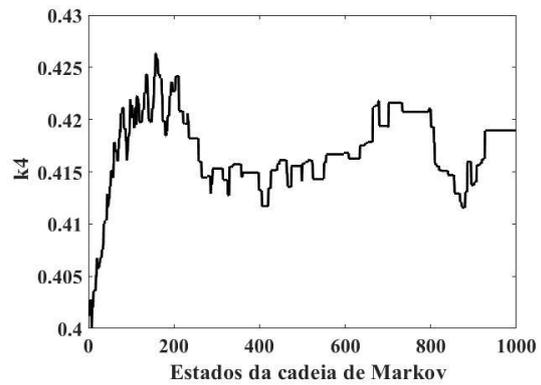
a) k_1



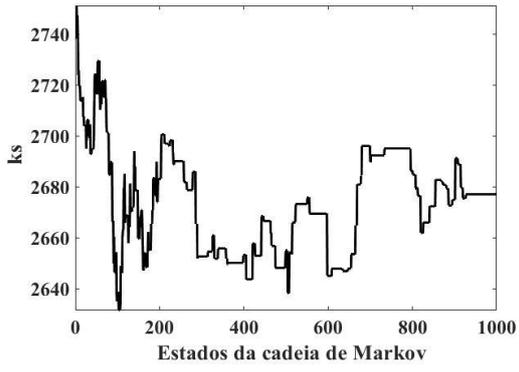
b) k_2



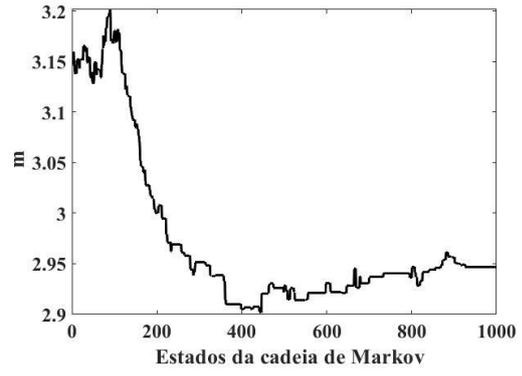
c) k_3



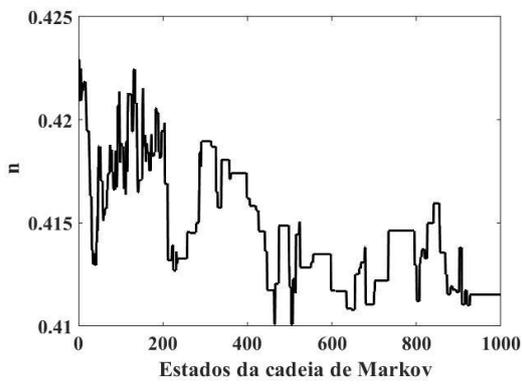
d) k_4



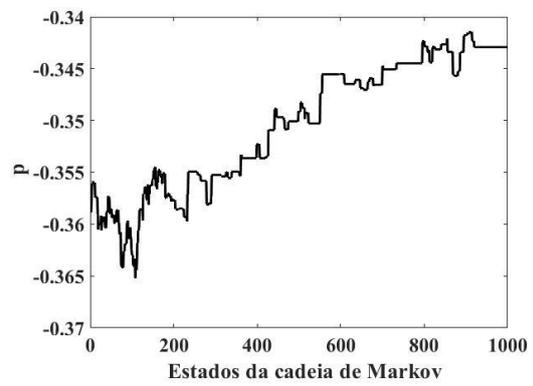
e) k_s



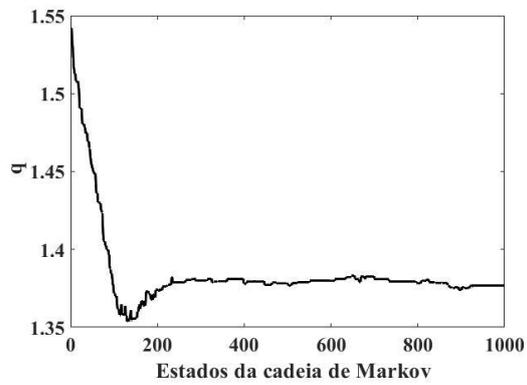
f) m



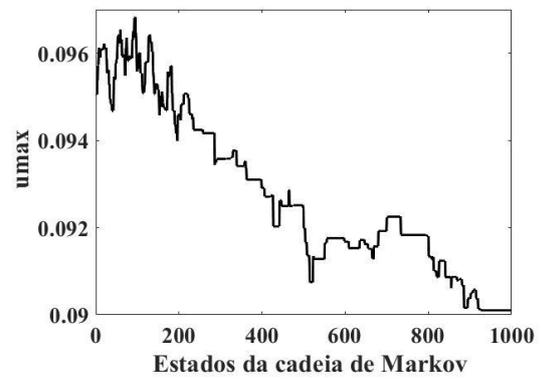
g) n



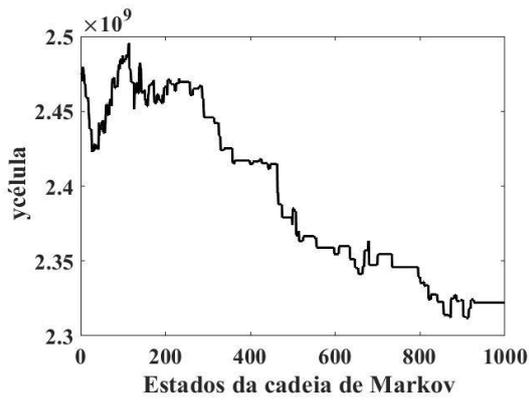
h) p



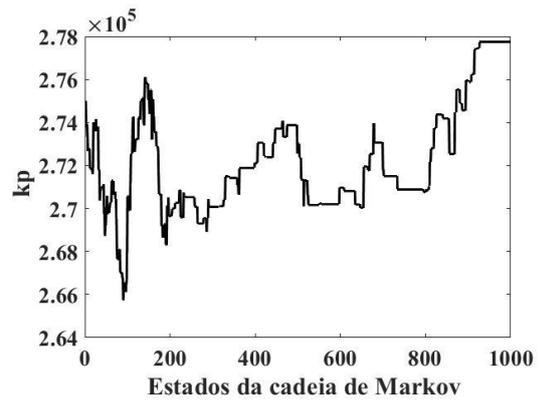
i) q



j) u^{\max}



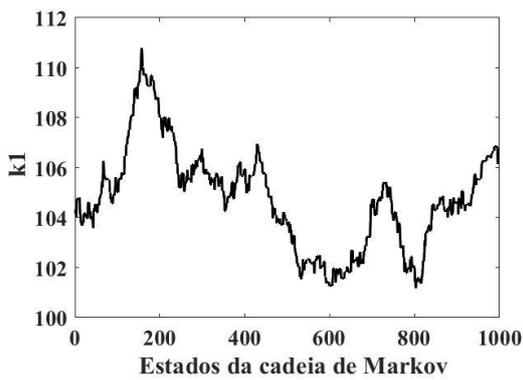
k) $y_{célula}$



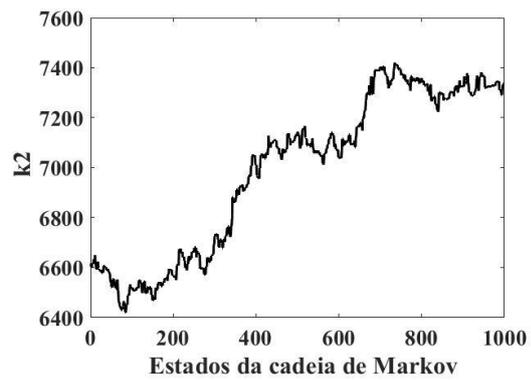
l) k_p

Figura A.3 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 2, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{\max} , k) $y_{célula}$ e l) k_p .

A.4 – Desvio de medida 5% erro do modelo 5%



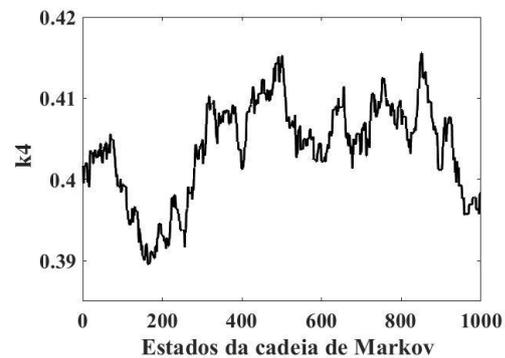
a) k_1



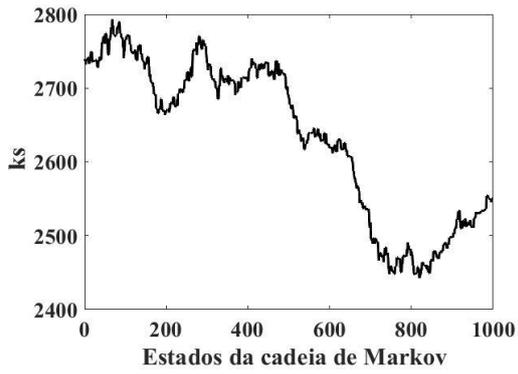
b) k_2



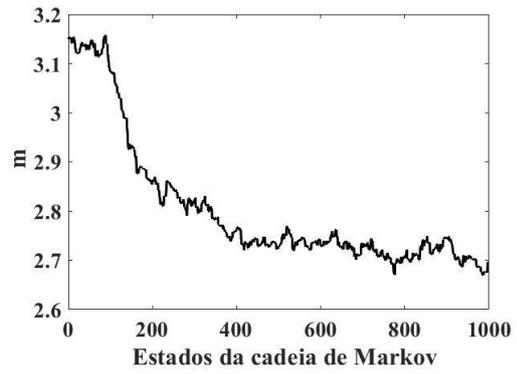
c) k_3



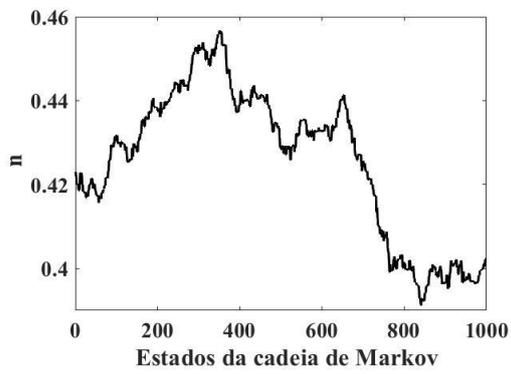
d) k_4



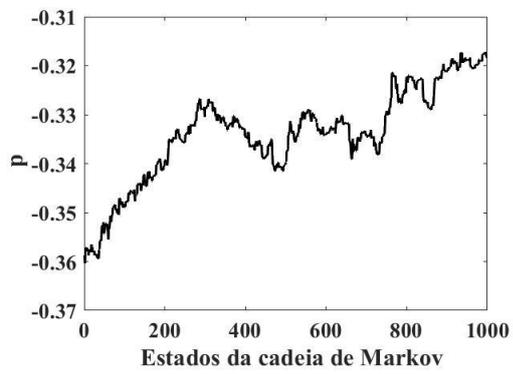
e) k_s



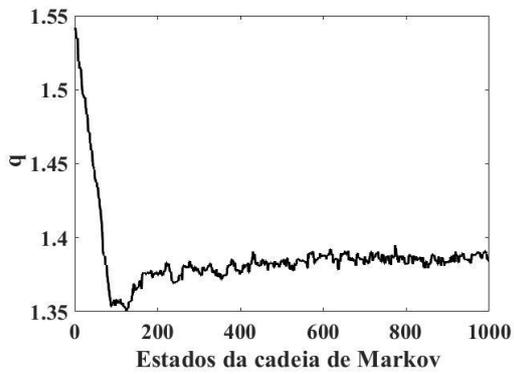
f) m



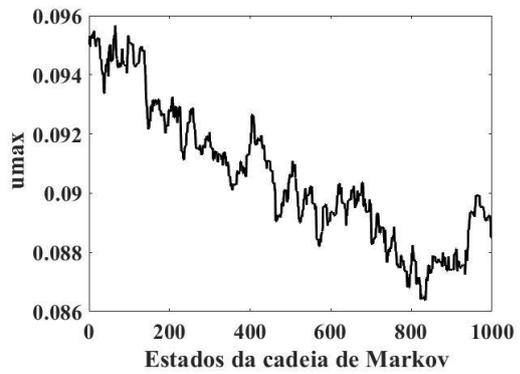
g) n



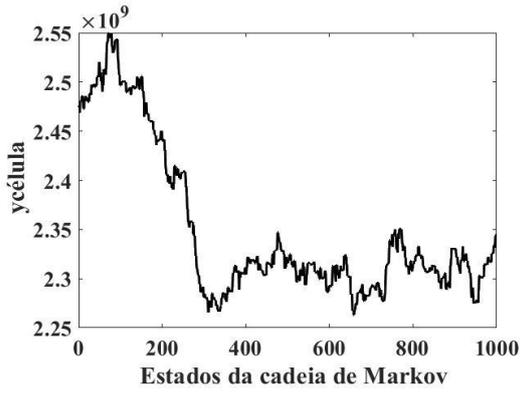
h) p



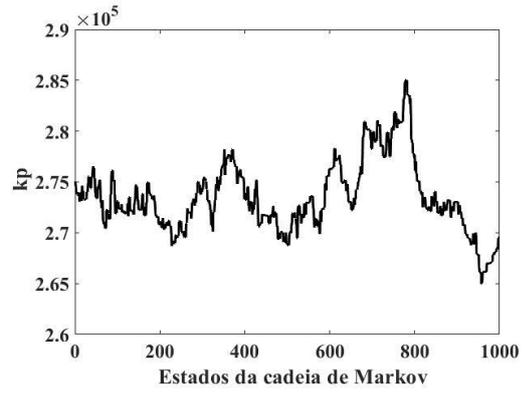
i) q



j) u^{\max}



k) $y_{célula}$

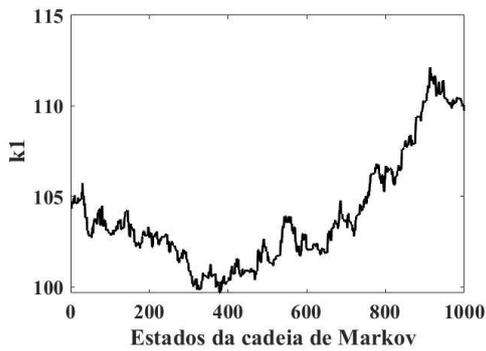


l) k_p

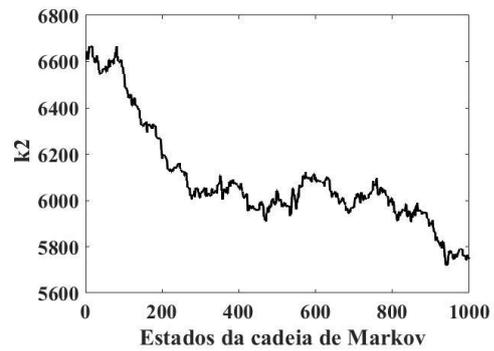
Figura A.4 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 2, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_s , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) k_p .

A.3 – CADEIAS DE MARKOV PARA O MODELO 3

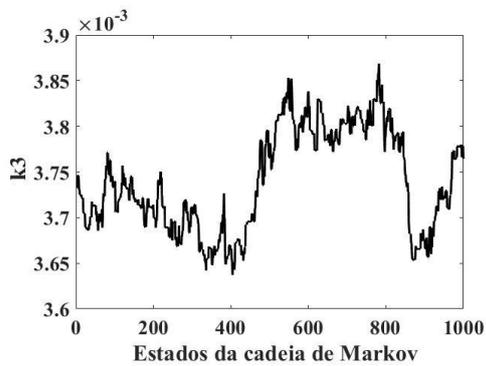
A.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%



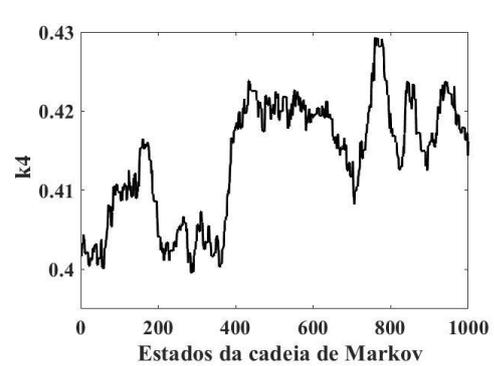
a) k_1



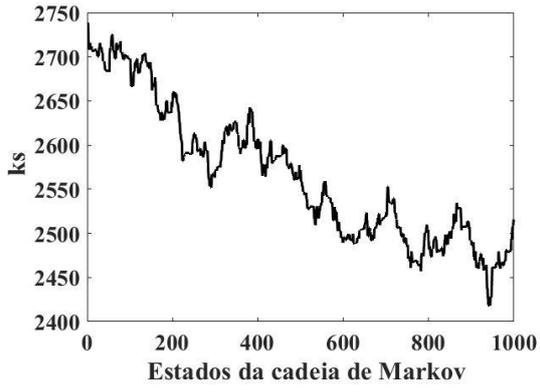
b) k_2



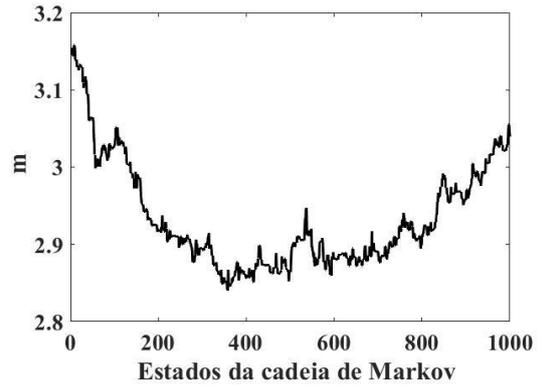
c) k_3



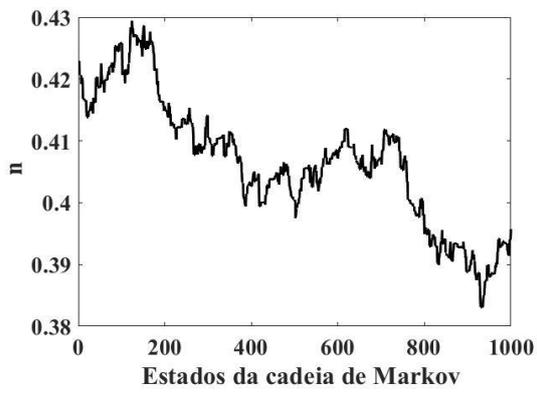
d) k_4



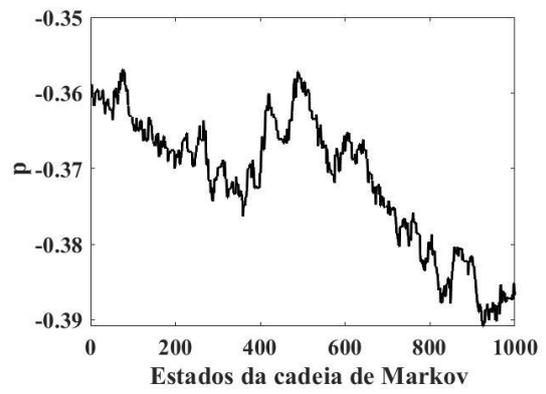
e) k_s



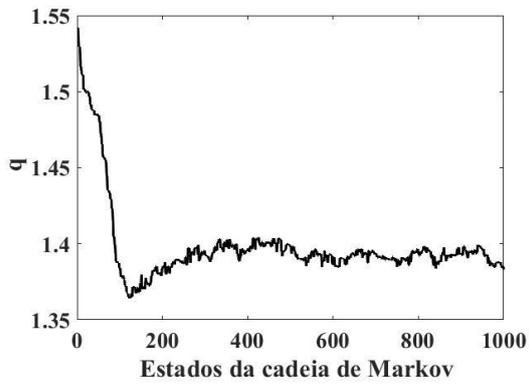
f) m



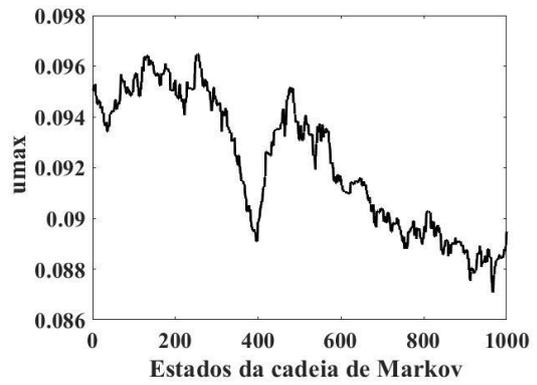
g) n



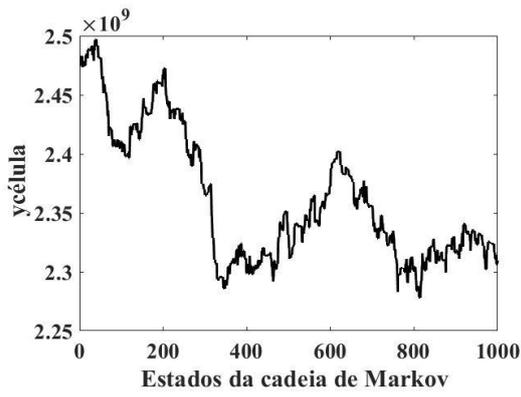
h) p



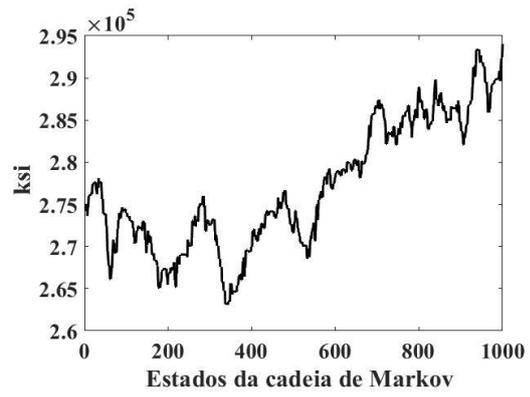
i) q



j) u^{\max}



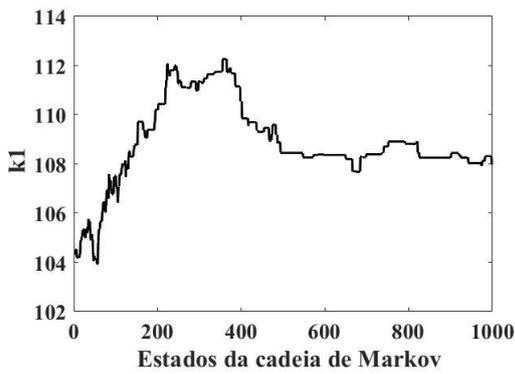
k) $y_{célula}$



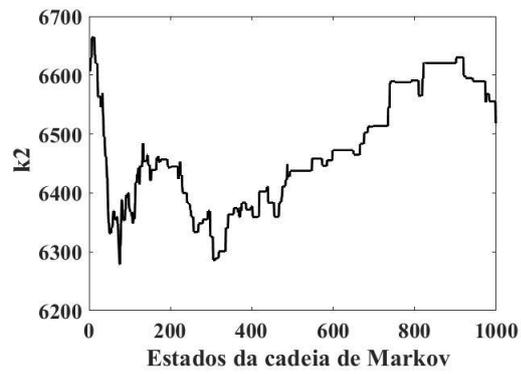
l) ksi

Figura A.1 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 3, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) ksi.

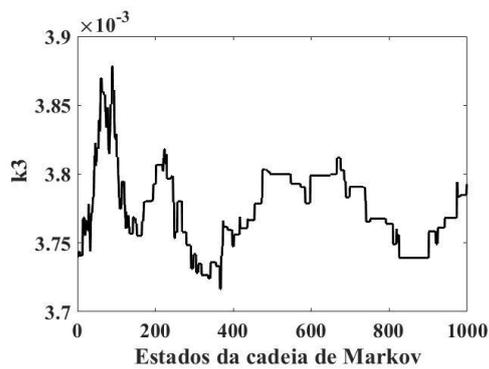
A.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%



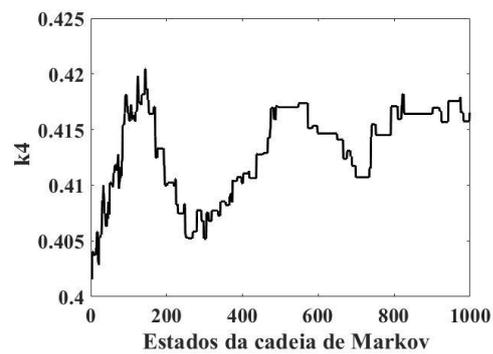
a) k_1



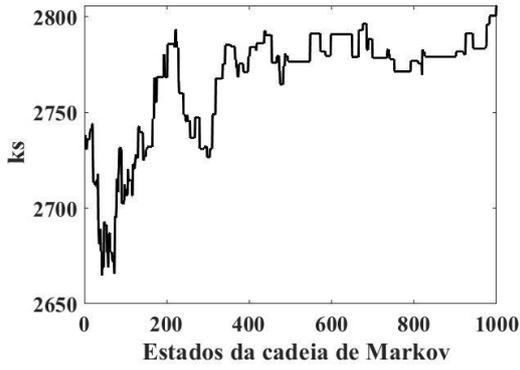
b) k_2



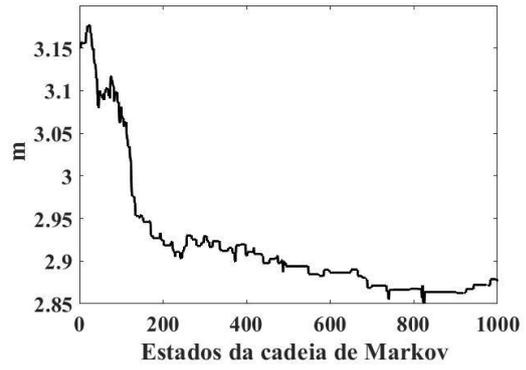
c) k_3



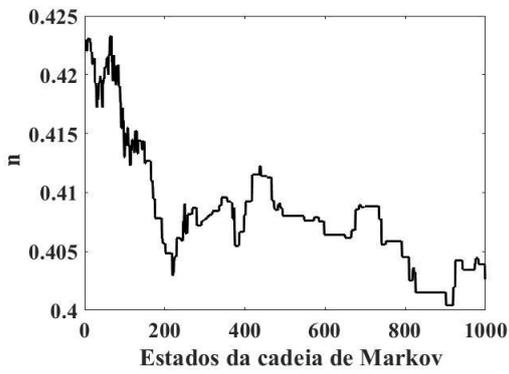
d) k_4



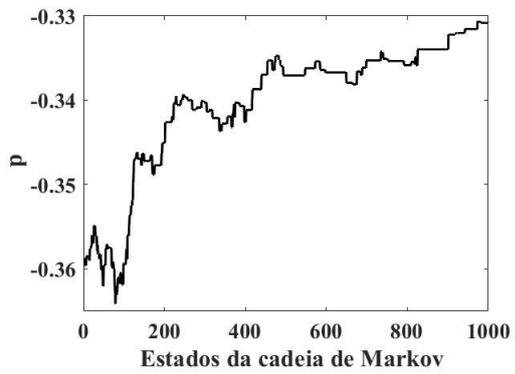
e) k_s



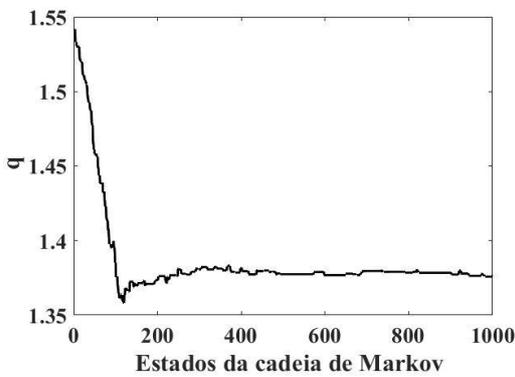
f) m



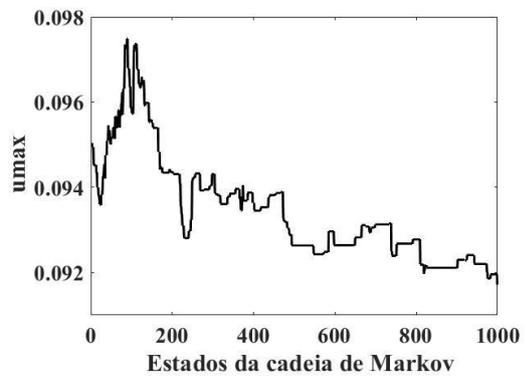
g) n



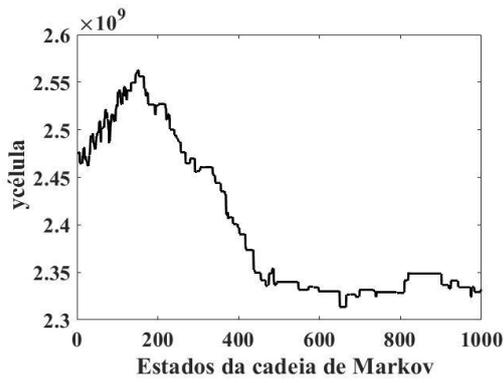
h) p



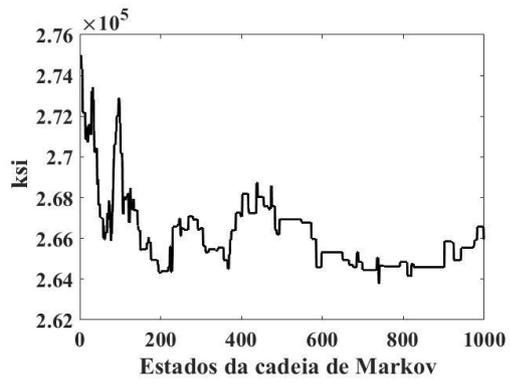
i) q



j) u^{\max}



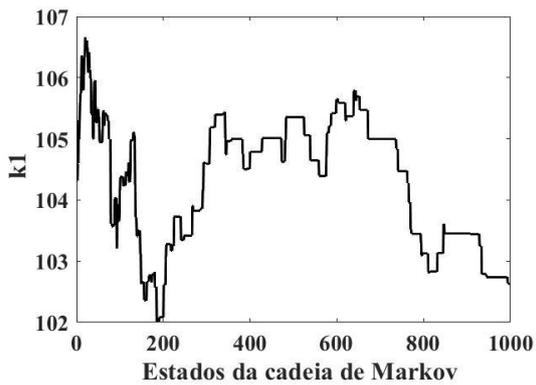
k) $y_{célula}$



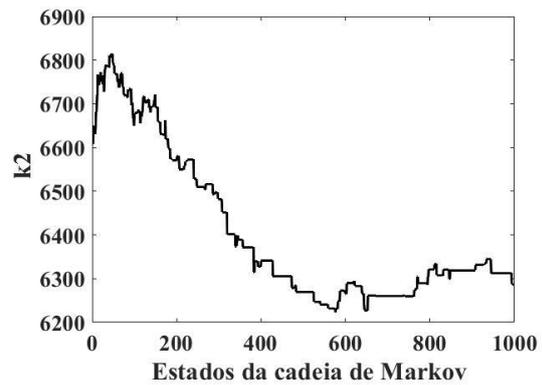
l) ksi

Figura A.2 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 3, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_s , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) ksi .

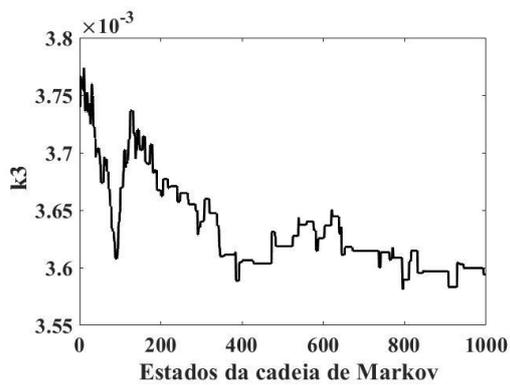
A.3 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%



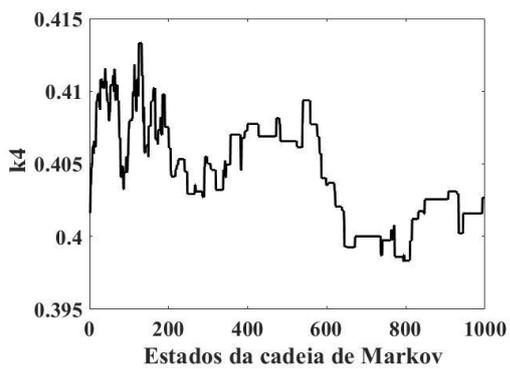
a) k_1



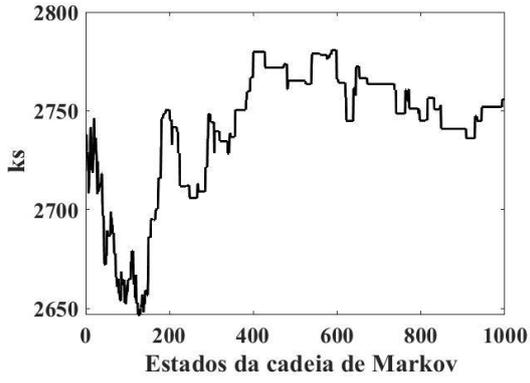
b) k_2



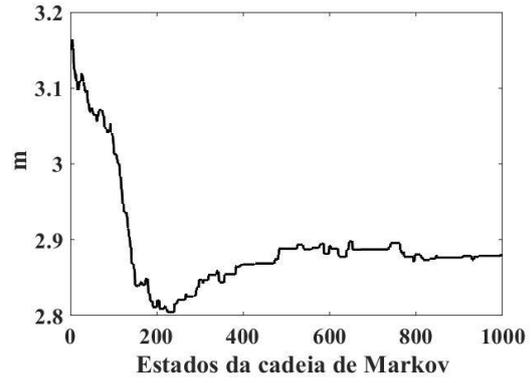
c) k_3



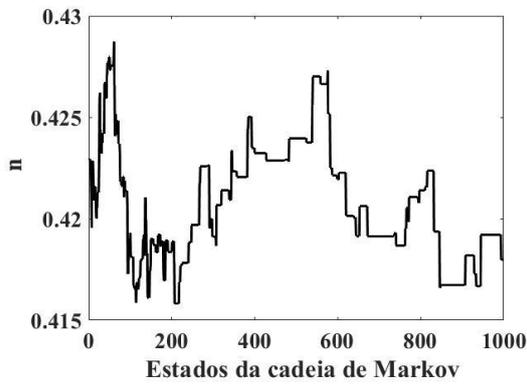
d) k_4



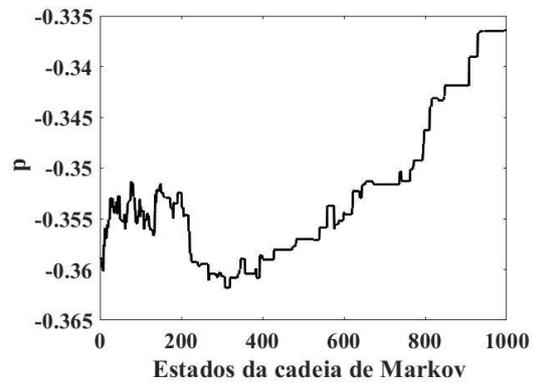
e) k_s



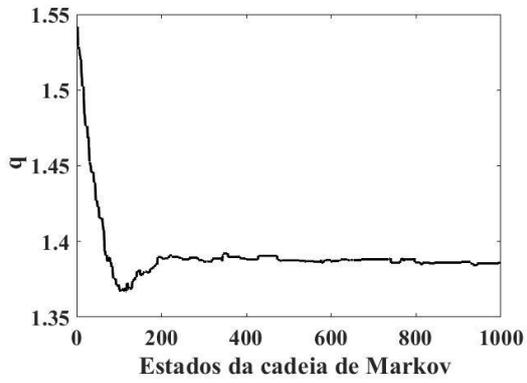
f) m



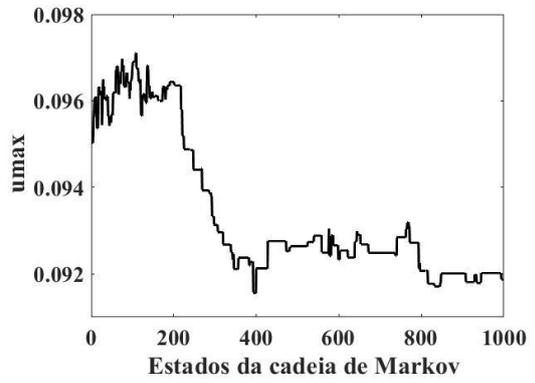
g) n



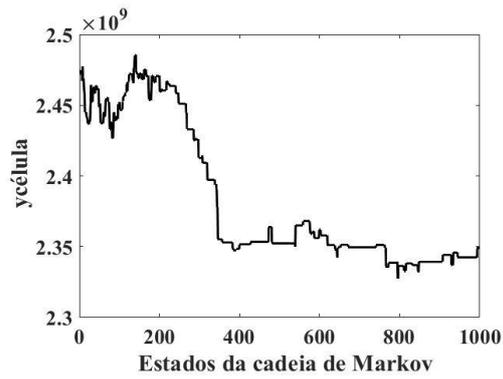
h) p



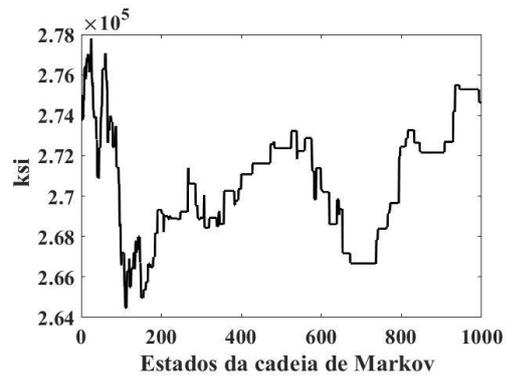
i) q



j) u^{\max}



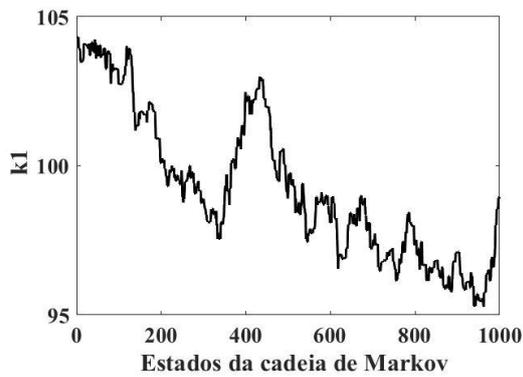
k) $y_{célula}$



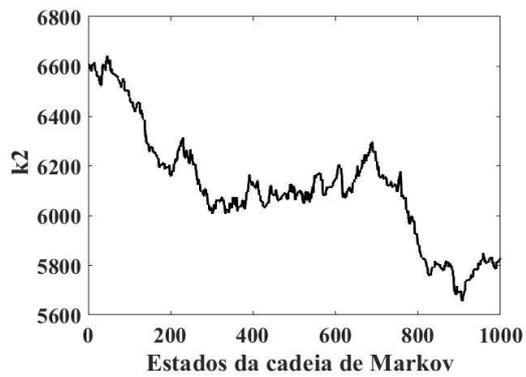
l) ksi

Figura A.3 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 3, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) ksi.

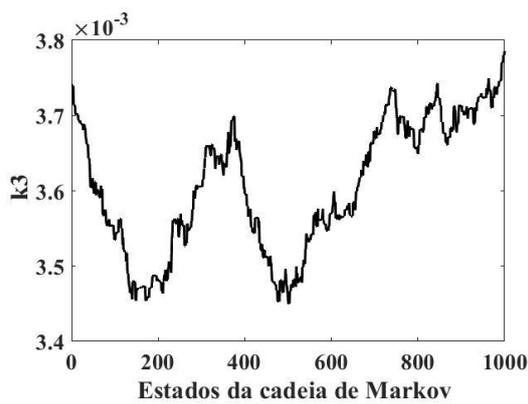
A.4 – Desvio de medida 5% erro do modelo 5%



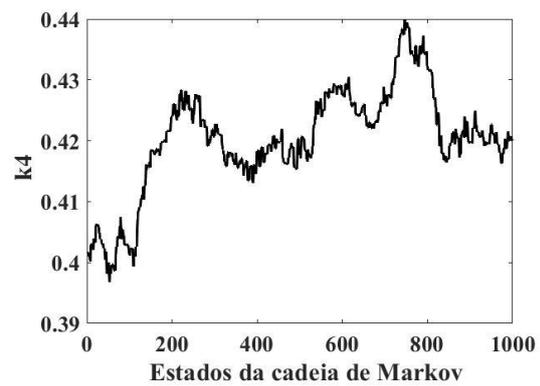
a) k_1



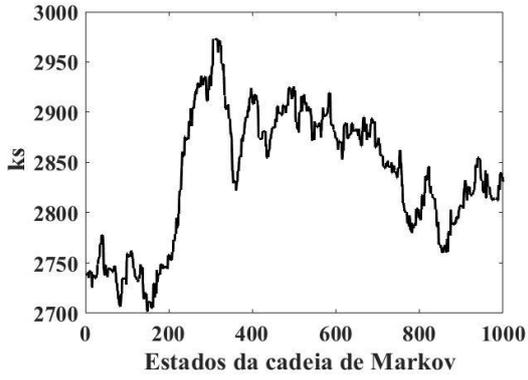
b) k_2



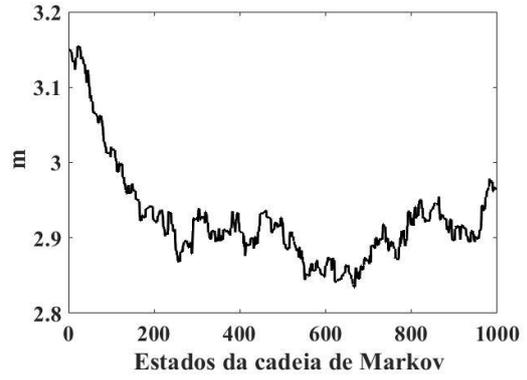
c) k_3



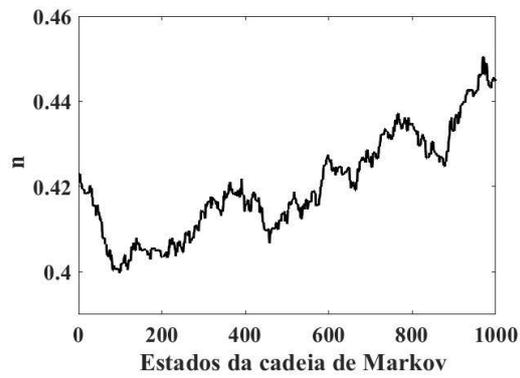
d) k_4



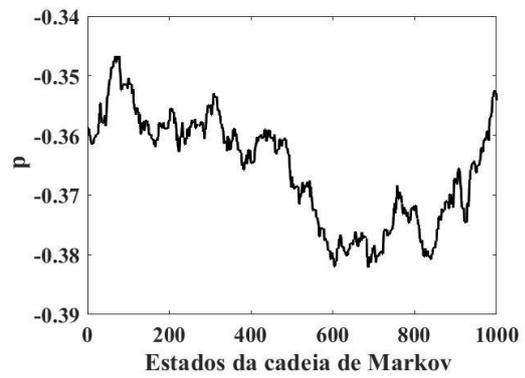
e) k_s



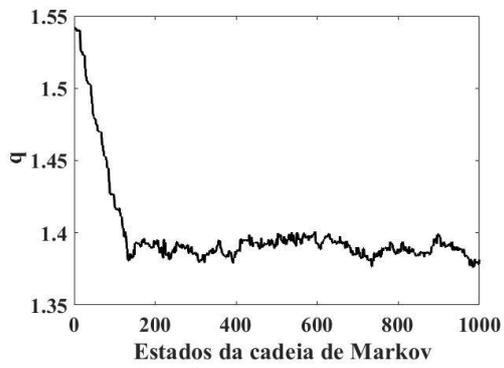
f) m



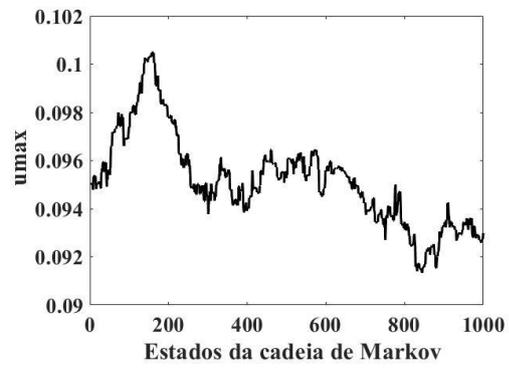
g) n



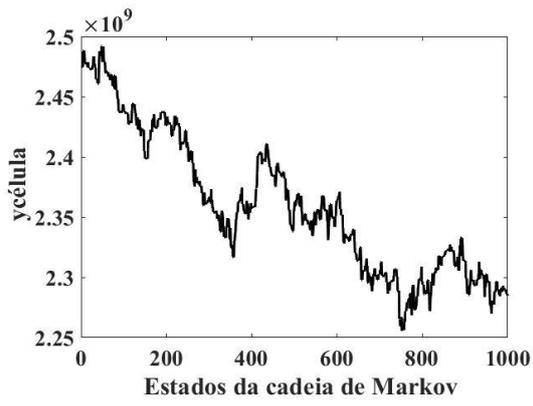
h) p



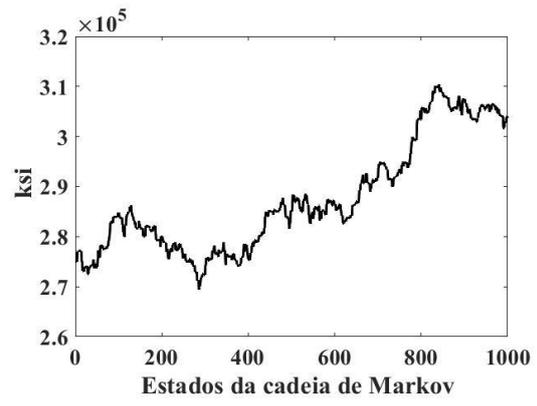
i) q



j) u^{\max}



k) $y_{célula}$



l) ksi

Figura A.4 – Estados da cadeia de Markov para o modelo 3, parâmetros a) k_1 , b) k_2 , c) k_3 , d) k_4 , e) k_S , f) m , g) n , h) p , i) q , j) u^{max} , k) $y_{célula}$ e l) ksi.

APÊNDICE B

ANÁLISES DO FILTRO DE PARTÍCULAS SIR

A seguir serão apresentadas as análises das condições iniciais do Filtro de Partículas SIR para cada modelo estudado.

B.1 – FILTRO DE PARTÍCULAS PARA O MODELO 1

B.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%

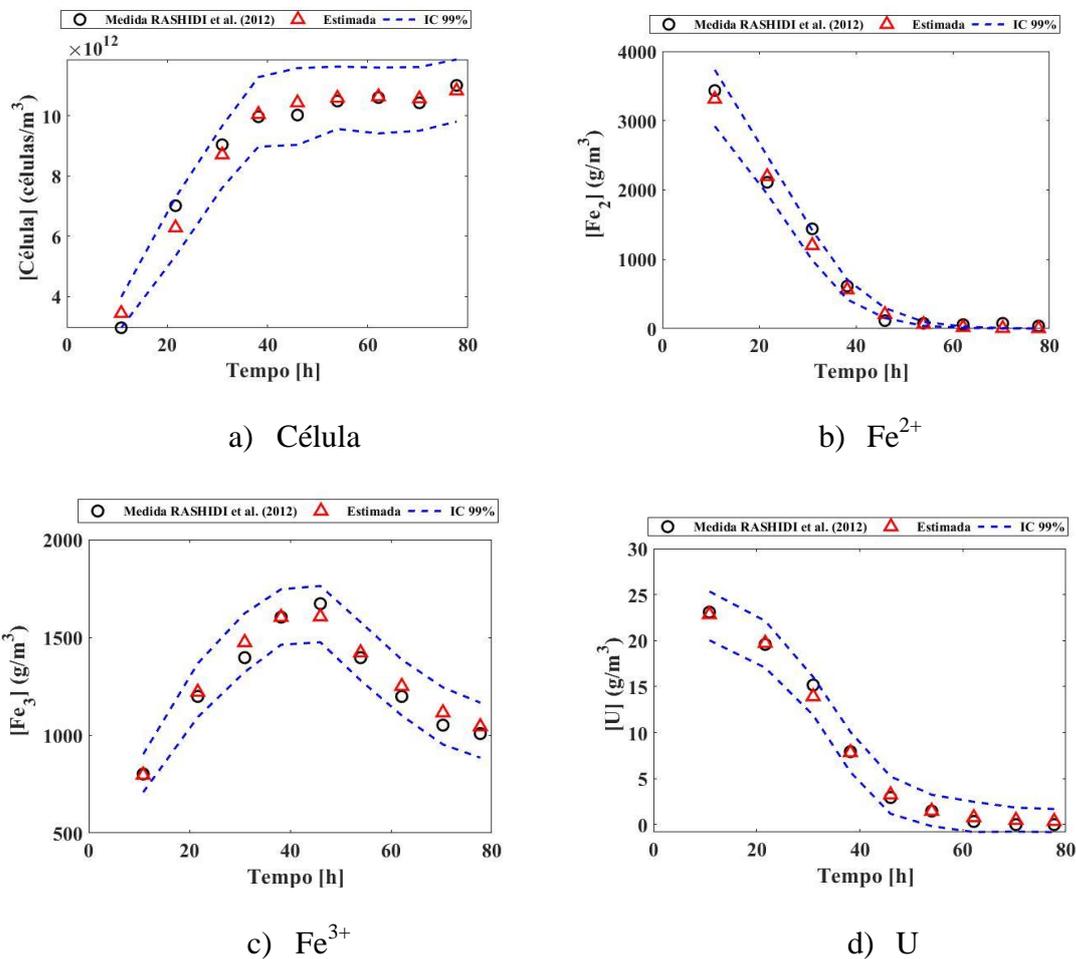


Figura B.1 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 1, condições iniciais a) Célula, b) Fe²⁺, c) Fe³⁺ e d) U.

B.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%

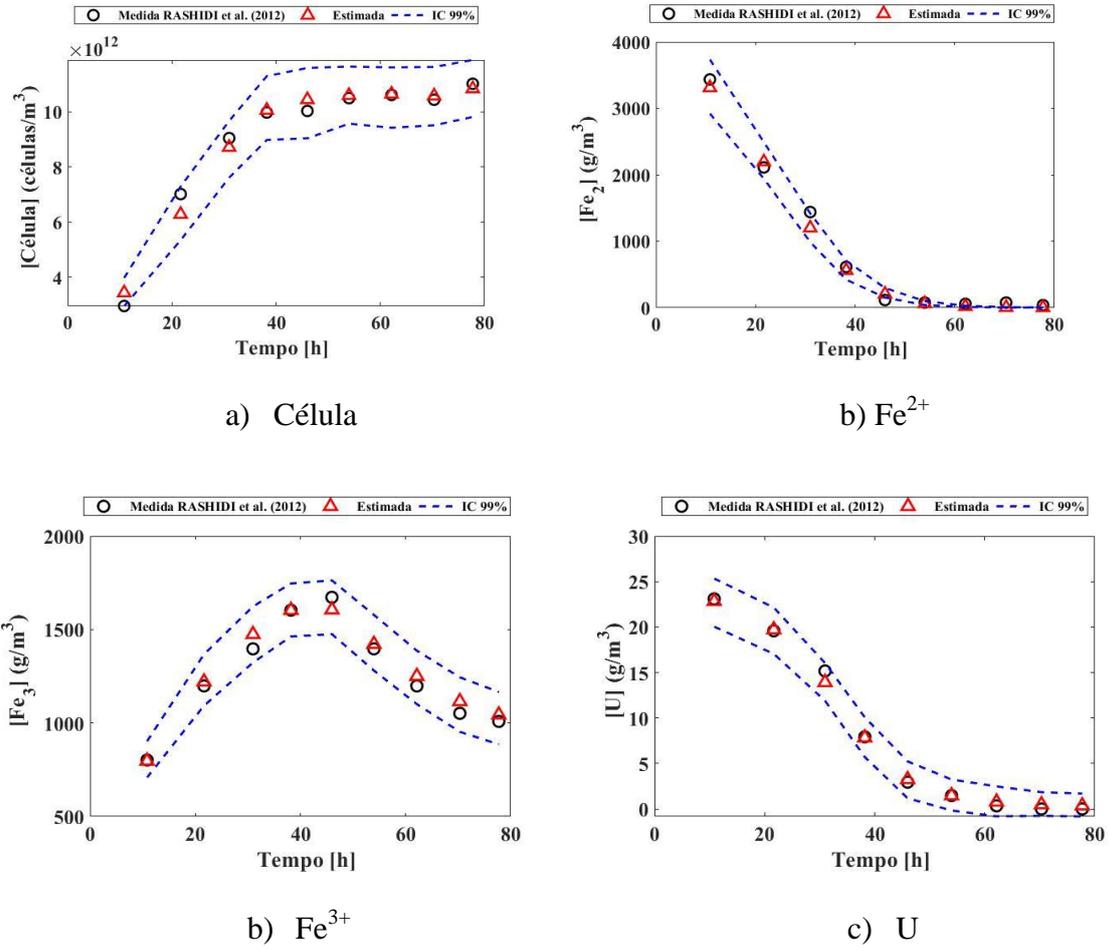


Figura B.2 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 1, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

B.3 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%

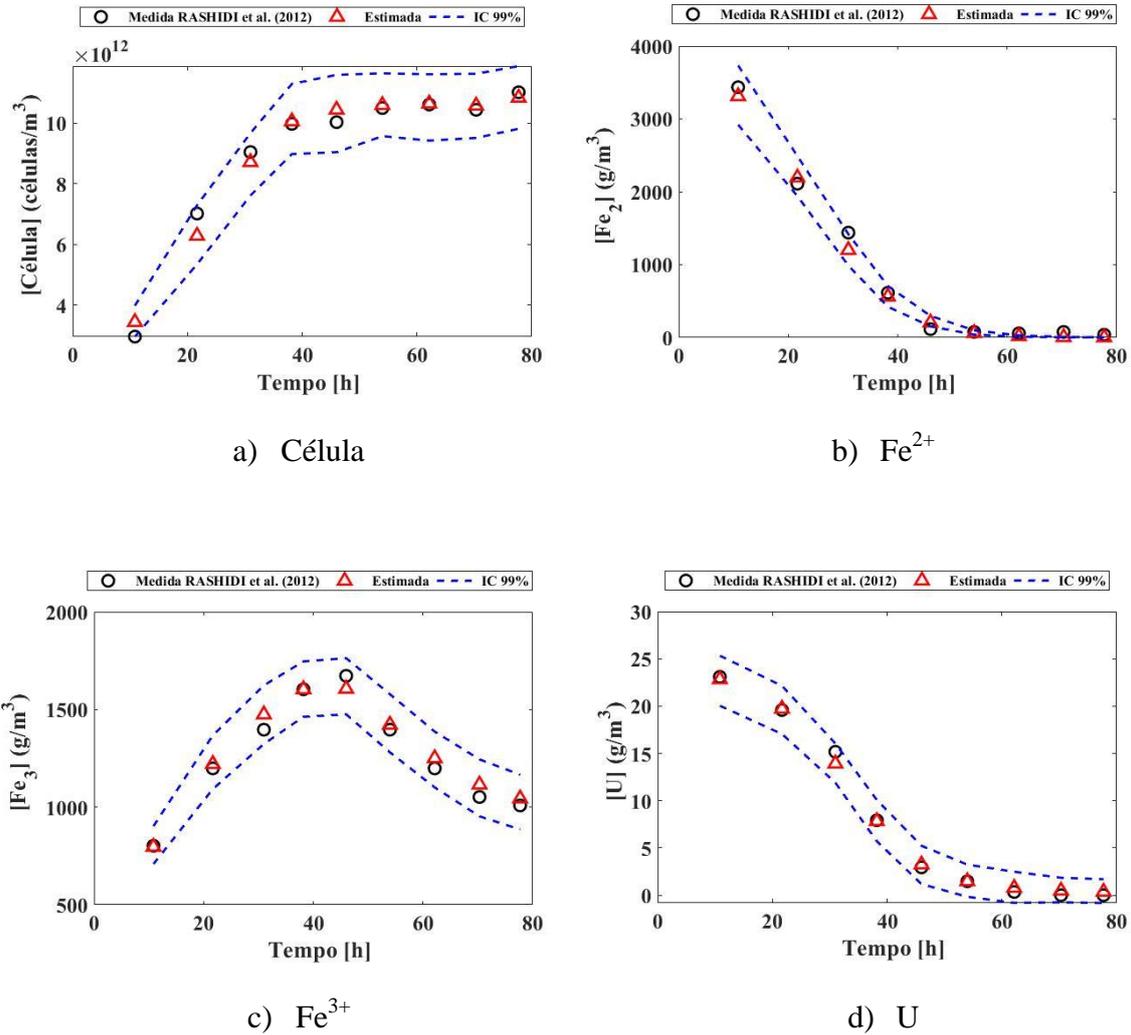


Figura B.3 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 1, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

B.4 – Desvio de medida 5% erro do modelo 5%

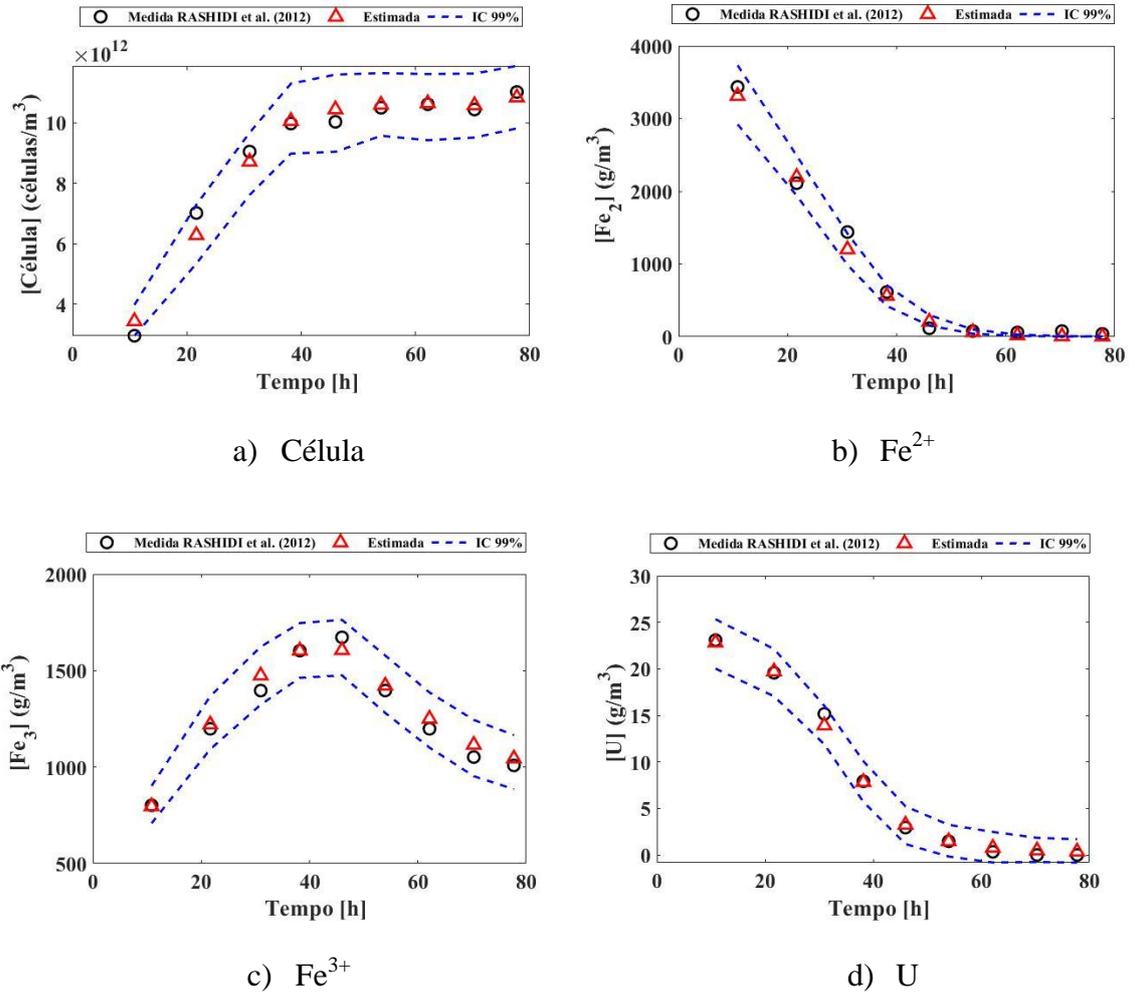
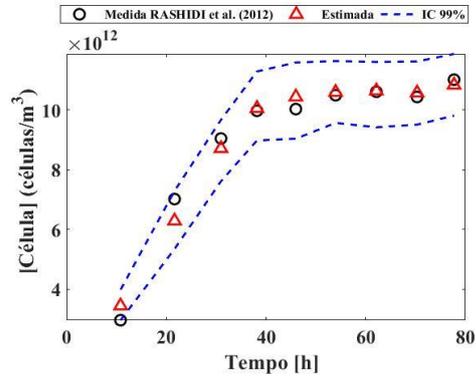


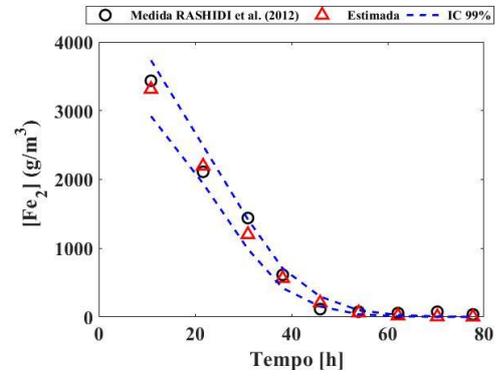
Figura B.4 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 1, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

B.2 – FILTRO DE PARTÍCULAS PARA O MODELO 2

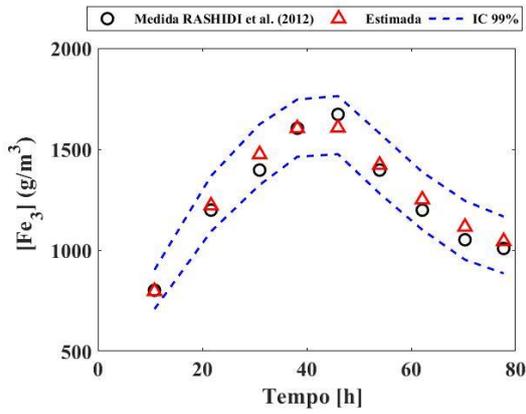
B.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%



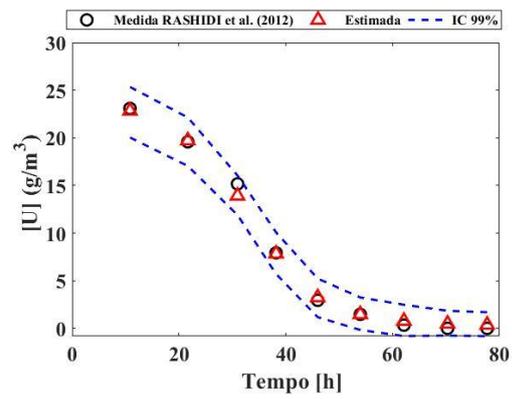
a) Célula



b) Fe^{2+}



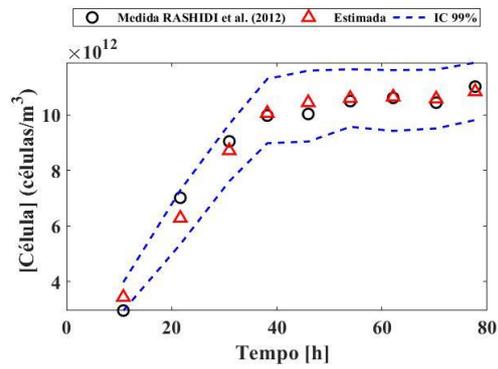
c) Fe^{3+}



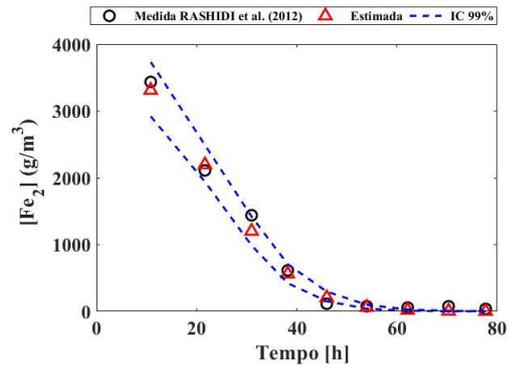
d) U

Figura B.1 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 2, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

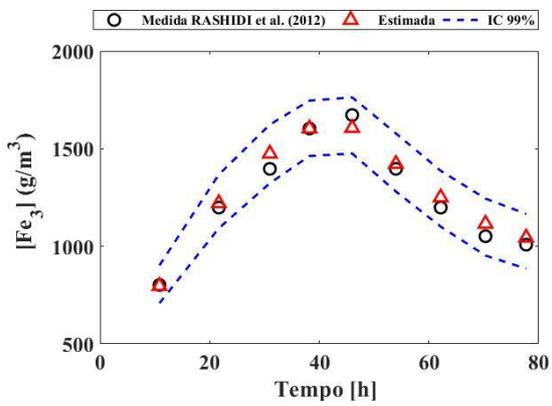
B.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%



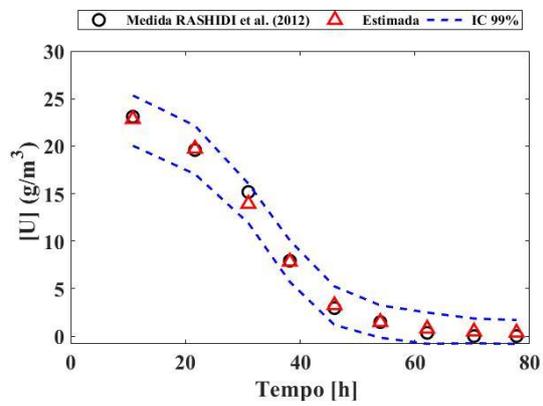
a) Célula



b) Fe^{2+}



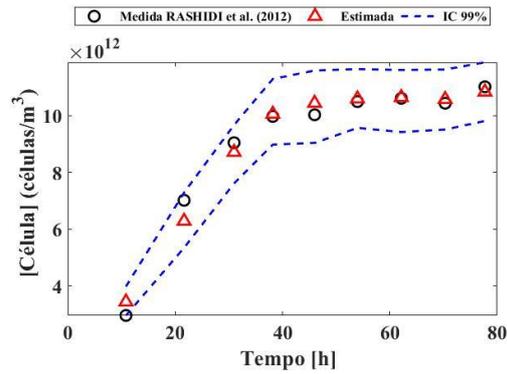
c) Fe^{3+}



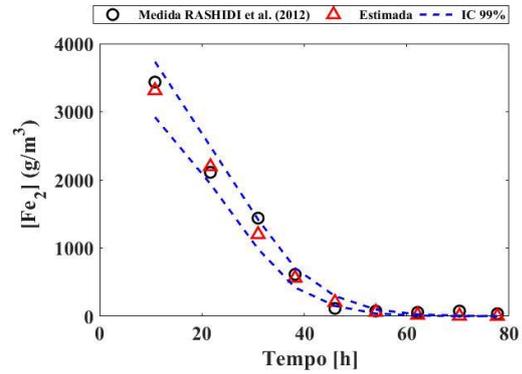
d) U

Figura B.2 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 2, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

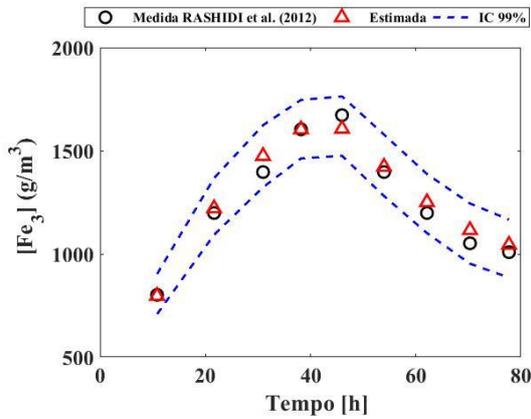
B.2 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%



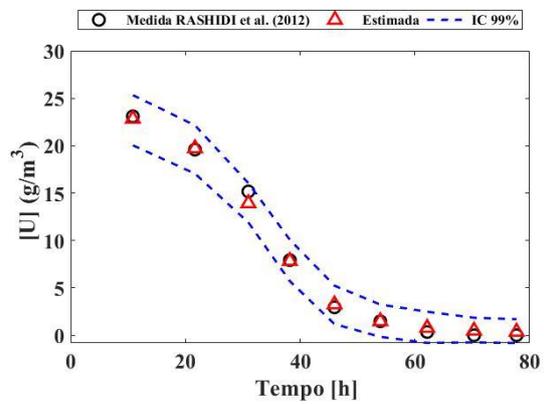
a) Célula



b) Fe^{2+}



c) Fe^{3+}



d) U

Figura B.3 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 2, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

B.2– Desvio de medida 5% erro do modelo 5%

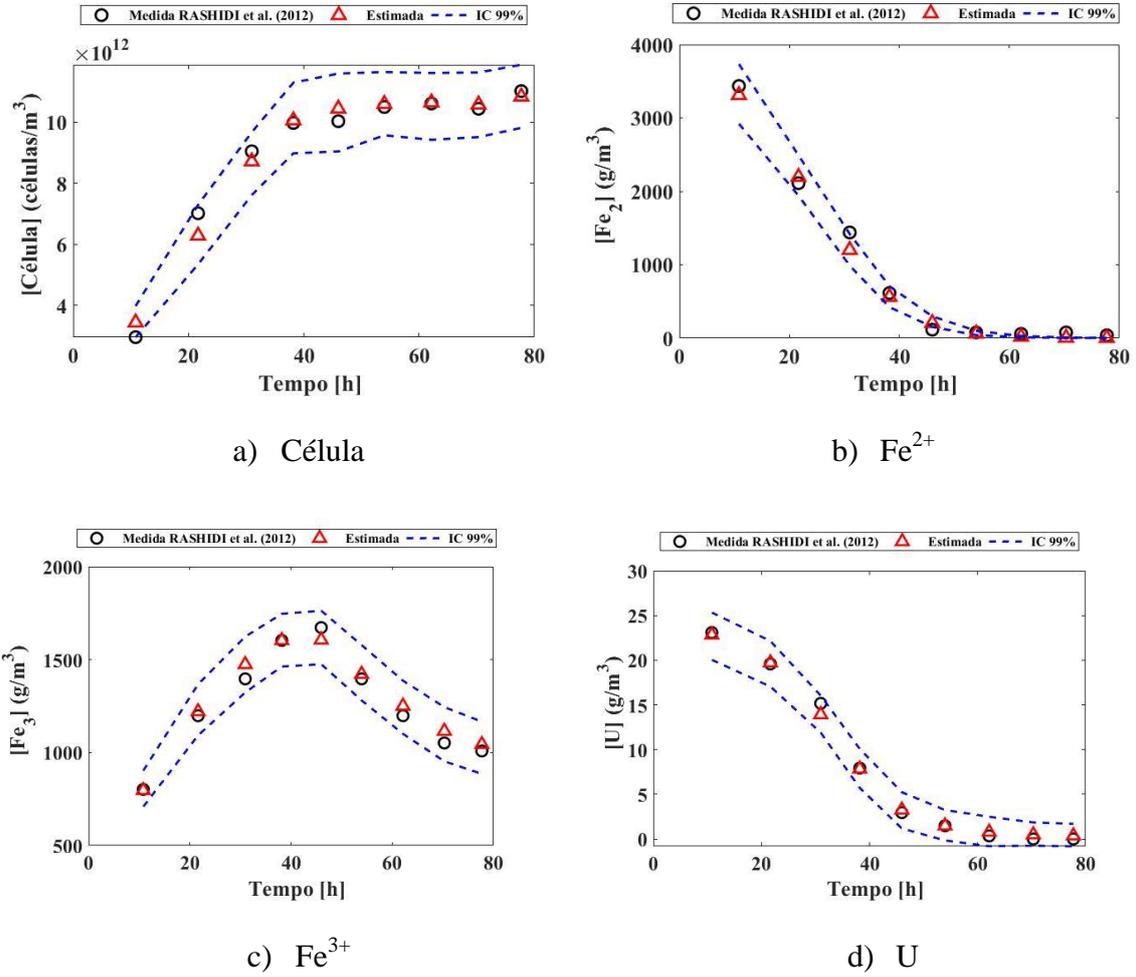


Figura B.4 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 2, condições iniciais a) Célula, b) Fe^{2+} , c) Fe^{3+} e d) U.

B.3 – FILTRO DE PARTÍCULAS PARA O MODELO 3

B.1 – Desvio de medida 1% erro do modelo 5%

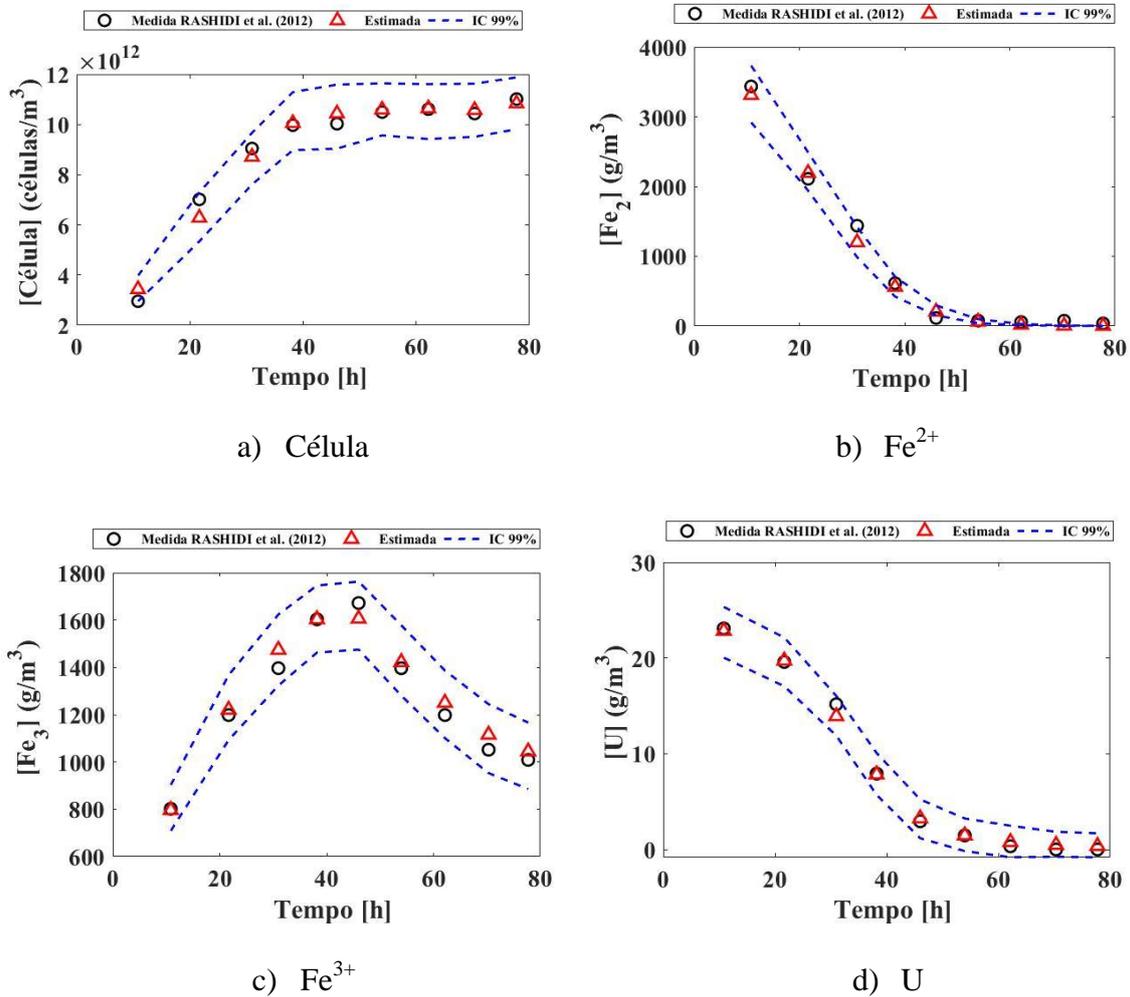


Figura B.1 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 3, condições iniciais a) Célula, b) Fe²⁺, c) Fe³⁺ e d) U.

B.2 – Desvio de medida 5% erro do modelo 1%

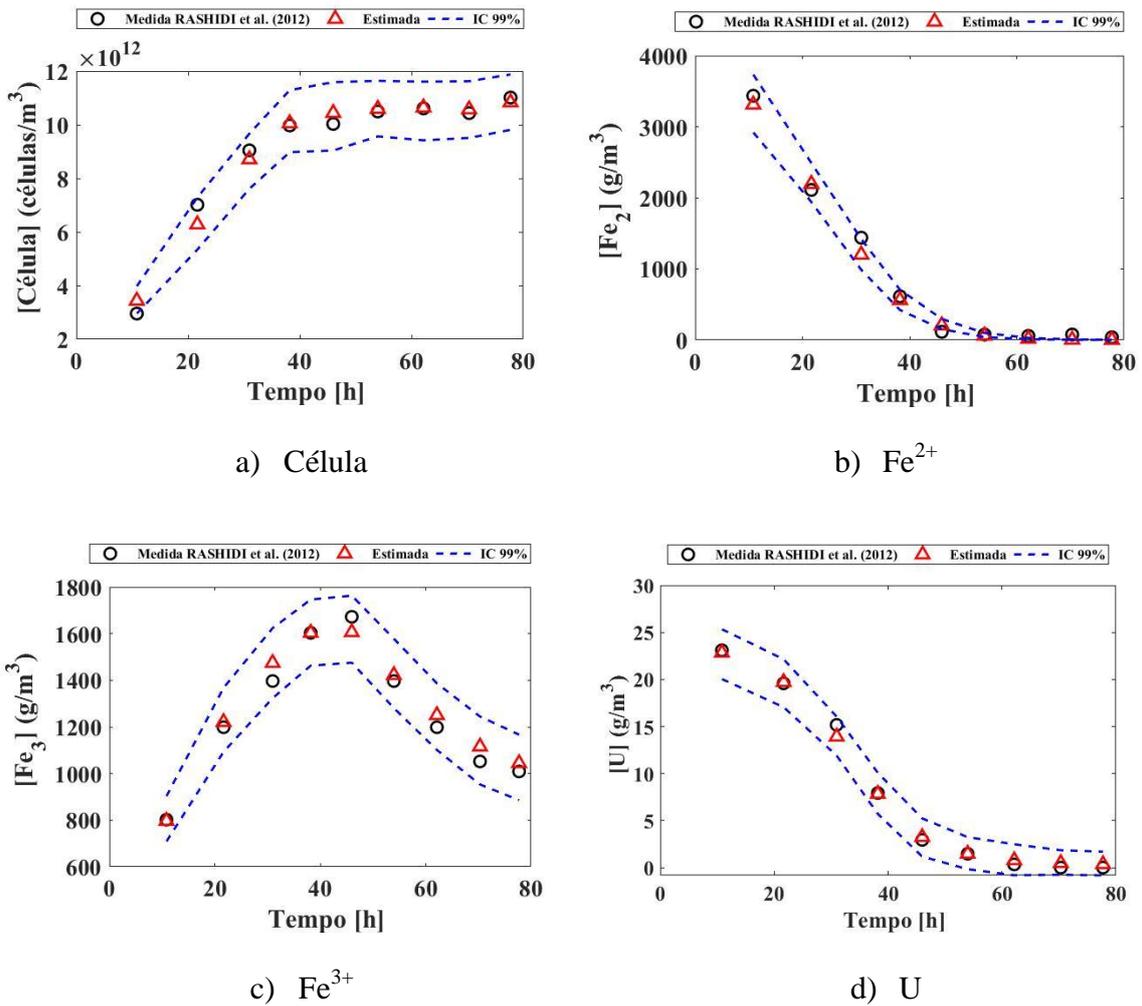
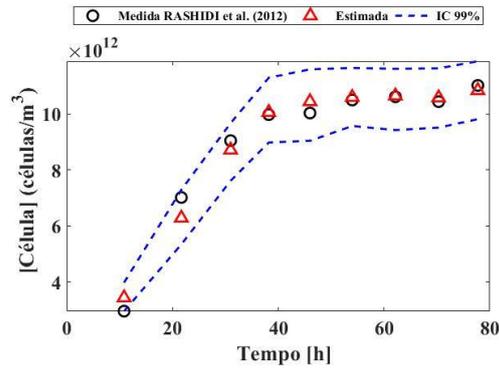
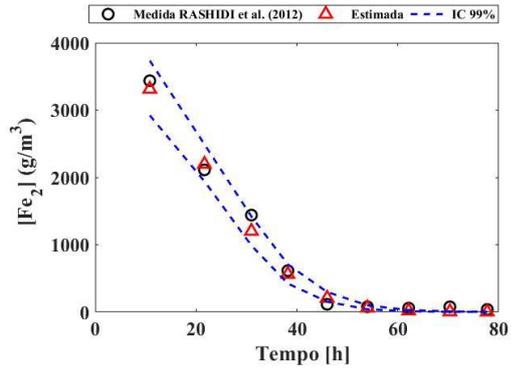


Figura B.2 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 3, condições iniciais a) Célula, b) Fe²⁺, c) Fe³⁺ e d) U.

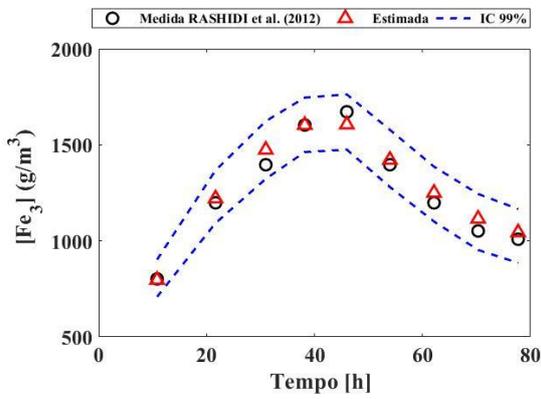
B.3 – Desvio de medida 1% erro do modelo 1%



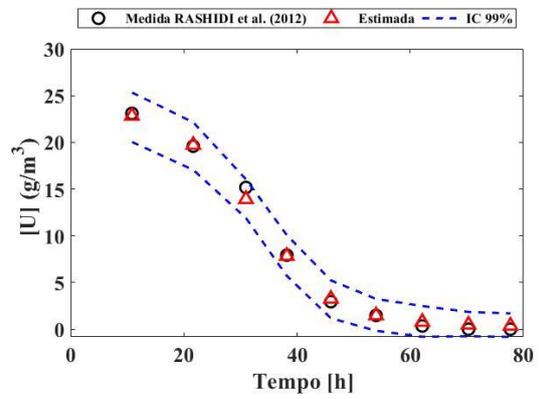
a) Célula



b) Fe²⁺



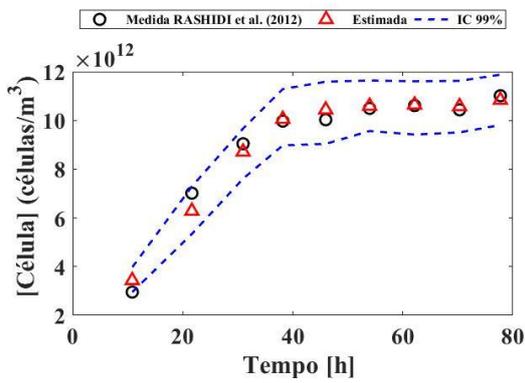
c) Fe³⁺



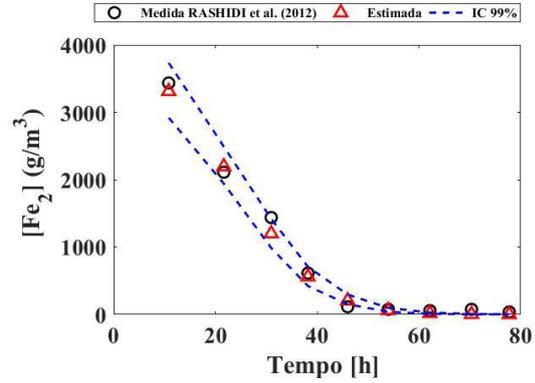
d) U

Figura B.3 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 3, condições iniciais a) Célula, b) Fe²⁺, c) Fe³⁺ e d) U.

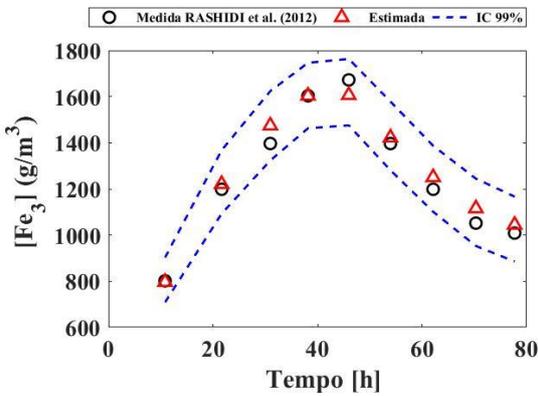
B.4 – Desvio de medida 5% erro do modelo 5%



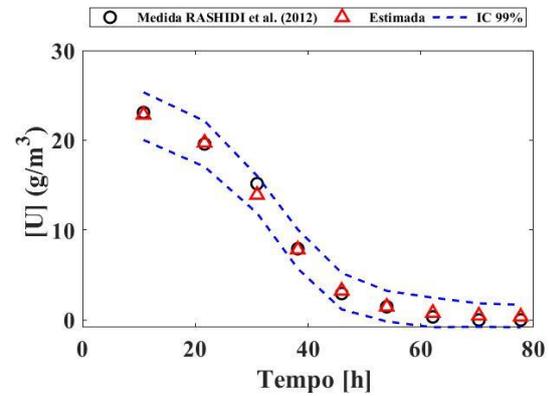
a) Célula



b) Fe²⁺



c) Fe³⁺



d) U

Figura B.4 – Análise do Filtro de Partículas SIR para o modelo 3, condições iniciais a) Célula, b) Fe²⁺, c) Fe³⁺ e d) U.