

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”



INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
CÂMPUS ARARAQUARA



Victor Matheus Silva do Carmo

**Modelos Sigmoidais e suas Aplicações**

Araraquara

2022

Victor Matheus Silva do Carmo

## Modelos Sigmoidais e suas Aplicações

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela

Araraquara

2022

Victor Matheus Silva do Carmo

## Modelos Sigmoidais e suas Aplicações

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 20 de Janeiro de 2022

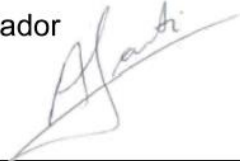
### BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela

Orientador



---

Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Ossamu Hojo

---

Prof. Dr. Ossamu Hojo

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe Rita, pai Marcio, irmã Ellen, sobrinha Julia, que foram a minha força motriz para poder viver este sonho, por todo o apoio proporcionado e por investirem todos os seus esforços em meu futuro, que na realidade considero nosso futuro;

Ao meu irmão Thiago, que infelizmente não está mais presente em vida, mas de alguma forma continuou me dando forças para continuar;

Ao Instituto de Química da UNESP Araraquara por me permitir viver os melhores anos de minha vida, pelo acolhimento e por todo o aprendizado profissional e pessoal adquirido;

Aos docentes que tive o privilégio de conviver e que foram cruciais em meu aprendizado até aqui, em especial ao meu orientador Jorge Capela, pelas importantes disciplinas ministradas na graduação e pelo grande auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

À República Atecubanos, que foi o meu primeiro e único lar desde que ingressei no IQ em 2015, por me recepcionar e proporcionar viver as melhores experiências da minha vida até agora, grandes amizades que carrego em meu coração, especialmente meu querido Gabriel Bernardeli;

Aos meus amigos de turma e faculdade Caio, Leonardo, Mariana, Mario, Natália, Paula, Reinaldo e Rodrigo, e aos presentes que a UNESP me deu, Marília e Pamela por todos os momentos de vida compartilhados;

Aos meus amigos Paula, Reinaldo e Vitória pela força e apoio em nossos longos dias e noites intensas de estudo, para atingirmos nossos objetivos acadêmicos;

## RESUMO

Modelos sigmoidais são utilizados para descrever curvas de crescimento em forma de S, constituídos por funções reais limitadas, diferenciáveis e definidas para todos os valores reais. Uma função sigmóide é monotônica, diferenciável, possuindo um único ponto de inflexão e derivada primeira com gráfico em forma de sino. Dentre as várias funções sigmoidais existentes, foram apresentadas cinco neste trabalho, sendo a função Logística, de Gompertz, de Richards, de Morgan-Mercer-Flodin e de Weibull. Estudou-se três aplicações de funções sigmoidais, sendo estas aplicações a análise da Atividade Metanogênica Específica de Lodos Anaeróbios, a análise cinética de transformação de fase no estado sólido e a análise do número de casos acumulados de infectados de COVID-19 no Brasil durante o período de 25/02/2020 a 07/12/2021, sendo esta última aplicação sob a hipótese que a taxa de infectados é proporcional ao número de suscetíveis e à disseminação no vírus como uma função potência do tempo.

Palavras-chave: Função Sigmoidal. Atividade Metanogênica Específica. Lodos Anaeróbios. COVID-19.

## **ABSTRACT**

Sigmoidal models are used to describe S-shaped growth curves, consisting of limited real functions, differentiable and defined for all real values. A sigmoid function is monotonic, differentiable, having a single inflection point and a first derivative with a bell-shaped graph. Among the several existing sigmoidal functions, five were found in this work, being the Logistic function, of Gompertz, Richards, Morgan-Mercer-Flodin and Weibull. Three applications of sigmoidal functions were studied, these applications being an analysis of the Specific Methanogenic Activity of Anaerobic Sludges, a kinetic analysis of phase transformation in the solid state and the analysis of the number of accumulated cases of COVID-19 infected in Brazil during the period from 25/02/2020 to 07/12/2021, the latter being applied under the assumption that an infected rate is proportional to the number of susceptibles and the spread in the virus as a function of time.

Keywords: Sigmoidal Function. Specific Methanogenic Activity. Anaerobic Sludges. COVID-19.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Gráfico da Função sigmoidal e sua derivada .....	12
Figura 2 - Gráfico da Função Logística.....	27
Figura 3 - Gráfico da Função de Gompertz .....	28
Figura 4 - Gráfico da Função de Richards .....	29
Figura 5 - Gráfico da Função de Morgan-Mercer-Flodin.....	31
Figura 6 - Gráfico da Função de Weibull .....	32
Figura 7 - Curva típica de produção cumulativa de metano (mL) na avaliação AME (Penna (1994)) .....	34
Figura 8 - Representação de uma função sigmoidal $f(t)$ , de sua derivada $df(t)/dt$ e o ponto de inflexão $P(t_i, f(t_i))$ .....	36
Figura 9 - Ajuste dos principais modelos de funções sigmoidais à produção cumulativa de metano sem inibição .....	36
Figura 10 - Estimativas dos parâmetros, erro padrão aproximado e soma dos quadrados dos resíduos para modelos de regressão não-linear.....	37
Figura 11 - Plotagem de gráfico de atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios destacando os pontos experimentais, aplicando Boltzmann e comparando com a banda de confiança .....	39
Figura 12 - Plotagem de gráfico da variação da dureza da liga Cu-3%Al-5%Ag .....	44
Figura 13 - Ajuste da soma de duas curvas de crescimento de Weibull à média móvel de 7 dias de casos diários .....	47
Figura 14 - Ajuste da soma de duas funções sigmoidais de Weibull ao número de casos acumulados de COVID-19 no Brasil, de 25/02/2020 a 07/12/2021 .....	49

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
1.1. Modelos de Crescimento Sigmóide .....	11
1.1.1. Função Logística .....	13
1.1.2. Função de Gompertz .....	16
1.1.3. Função de Richards .....	18
1.1.4. Função de Morgan-Mercer-Flodin .....	20
1.1.5. Função de Weibull .....	22
2. OBJETIVOS .....	24
2.1. Objetivo Geral .....	24
2.2. Objetivos Específicos .....	24
3. MÉTODOS .....	25
4. FUNÇÕES SIGMOIDAIS .....	26
4.1. Função Logística .....	26
4.2. Função de Gompertz .....	27
4.3. Função de Richards .....	28
4.4. Função de Morgan-Mercer-Flodin .....	30
4.5. Função de Weibull .....	31
5. APLICAÇÕES .....	33
5.1. Atividade Metanogênica Específica de Lodos Anaeróbios .....	33
5.1.1. Ajuste de Funções Sigmoidais .....	35
5.2. Processos Cinéticos do Estado Sólido .....	39
5.3. Pandemia da COVID-19 no Brasil .....	45
6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	50
REFERÊNCIAS .....	51
ANEXO A – AME de Lodos Anaeróbios com Função de Boltzmann .....	53



ANEXO B – AME de Lodos Anaeróbios com Função de Weibull .....	54
ANEXO C – Processos Cinéticos do Estado Sólido com Função de Weibull .	56

## 1. INTRODUÇÃO

Em geral, dados empíricos de crescimento são representados em um gráfico de dispersão de uma variável dependente como função do tempo  $t$ . Além de alguma flutuação aleatória, o crescimento segue uma curva teórica suave não linear, baseada em considerações teóricas do fenômeno de crescimento em estudo. Essa curva de crescimento teórica, geralmente é assumida como pertencente a uma conhecida família paramétrica de curvas  $Y = f(t, \theta)$ , sendo o principal objetivo a estimação do vetor de parâmetros. Na verdade, cada curva de crescimento pode ser resumida pelas estimativas de seus parâmetros.

Para muitos tipos de dados de crescimento, a taxa de crescimento não diminui constantemente, mas em vez disso, aumenta até um máximo antes de diminuir continuamente para zero. Isto é caracterizado por uma curva de crescimento em forma de S, denominada curva sigmoidal.

Um modelo sigmoidal é constituído por uma função sigmoidal, em que os parâmetros aparecem de forma não linear e por uma componente aleatória para a qual supõe-se uma distribuição de probabilidade.

Modelos sigmoidais têm aplicações em diferentes áreas do conhecimento, sendo bastante utilizados na análise de dados de curvas de crescimento em estudos de epidemiologia, agronomia, química, engenharia, redes neurais, ciências biomédicas etc. São utilizados para descrever processos cuja relação entre uma variável resposta  $Y$  e uma variável explicativa  $x$  se dá segundo uma curva que apresenta uma taxa de crescimento aumentando a partir de um dado ponto inicial até atingir o ponto de inflexão e, em seguida diminuindo até a curva se aproximar, assintoticamente de algum valor final, denominado em algumas aplicações por capacidade suporte.

Nas aplicações os parâmetros de um modelo não linear são estimados empregando-se a metodologia da regressão não linear. Estatisticamente, um modelo de regressão não linear, descreve alguma quantidade relacionada à distribuição de probabilidades da variável aleatória resposta  $Y$  como uma função não linear, isto é

$$Y_i = f(x_i, \theta) + \varepsilon_i$$

sendo  $Y_i$  a  $i$ -ésima observação da variável resposta correspondente à  $i$ -ésima variável explicativa  $x_i$  e um vetor de parâmetros. A variável explicativa  $x$  na maioria das vezes é o tempo, a função  $f(x, \theta)$ , é o componente determinístico do modelo, que no caso deste trabalho é uma função sigmoidal e  $\varepsilon_i$  (componente aleatório) são variáveis aleatórias independentes com distribuição normal de média zero e variância constante em (RATKOWSKY, 1983), (SEBER e WILD, 2003)

Uma função sigmoidal é caracterizada por alguns comportamentos específicos, como ser crescente em todo o seu intervalo  $t$  ou  $x$  do domínio, que também deve ser  $t \geq 0$ . Em seu gráfico, não há pontos extremos, apenas um ponto de inflexão. Até este ponto, a derivada de 1ª ordem é crescente, mostrando uma taxa de crescimento aumentando e o gráfico tem concavidade voltada para cima. Após o ponto de inflexão, a derivada de 1ª ordem é decrescente, indicando que a taxa de crescimento diminui e o gráfico revela uma concavidade voltada para baixo. Há também sempre uma assíntota horizontal representando um valor que limita os valores obtidos da variável dependente, no eixo  $y$ . Estas características formam uma curva que parece estar em formato de “S”. (SEBER e WILD, 2003)

Na Figura 1 está representada uma curva sigmoidal. O ponto em destaque ( $t$ ,  $y_i$ ) é o ponto de inflexão. A linha em  $\alpha$  delimita o valor final da assíntota. Na curva da derivada da função sigmoidal, é possível notar que o ponto onde a derivada é máxima corresponde exatamente ao ponto de inflexão.

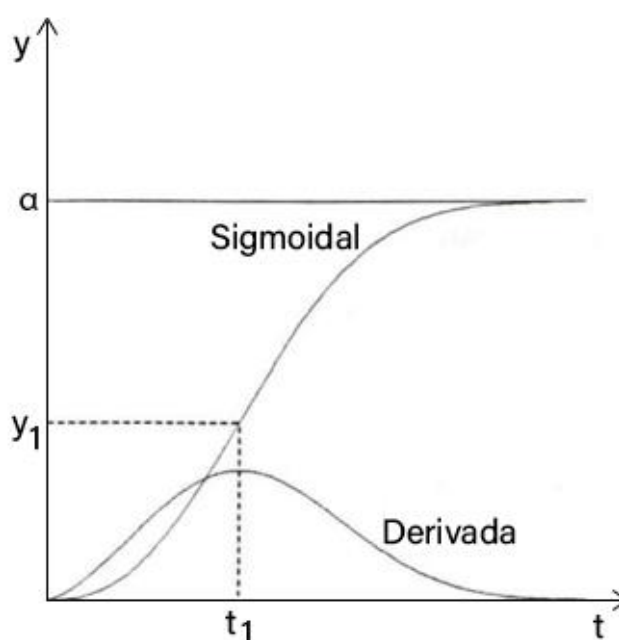
Neste trabalho serão estudadas as funções sigmoidais mais comumente utilizadas, que são as funções: Logística, Gompertz, Richards, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Weibull. (SEBER e WILD, 2003)

### 1.1. Modelos de Crescimento Sigmóide

Uma função sigmoidal é caracterizada por alguns comportamentos, como ser crescente em todo o seu intervalo  $t$  ou  $x$ , que também deve ser  $t \geq 0$ . Em seu gráfico, não há pontos extremos, apenas um ponto de inflexão. Até este ponto, a derivada de

1ª ordem é crescente, mostrando uma taxa de crescimento aumentando e o gráfico tem concavidade voltada para cima. Após o ponto de inflexão, a derivada de 1ª ordem é decrescente, indicando que a taxa de crescimento diminui e o gráfico revela uma concavidade voltada para baixo. Há também sempre uma assíntota horizontal representando um valor que limita os valores obtidos da variável dependente, no eixo  $y$ . Estas características formam uma curva que parece estar em formato de “S”.

Figura 1 - Gráfico da Função sigmoidal e sua derivada



Fonte: (CAPELA, 1999)

Na Figura 1 está representada uma curva sigmoidal. O ponto em destaque  $(t_1, y_1)$  é o ponto de inflexão. A linha em  $\alpha$  delimita o valor final da assíntota. Na curva da derivada da função sigmoidal, é possível notar que o ponto onde a derivada é máxima corresponde exatamente ao ponto de inflexão.

### 1.1.1. Função Logística

Segundo (GUTFREUND, 1995), a função logística foi formulada para o estudo descritivo do crescimento populacional humano. Ele supôs que a taxa de crescimento é proporcional ao produto do tamanho da população no instante  $t$  pela diferença entre esse valor e a população máxima. Essa função tem sido largamente utilizada na descrição de crescimento populacional de animais, vegetais e micróbios. (CAPELA, 1999)

$$\frac{dy}{dt} = \frac{ky(\alpha - y)}{\alpha} \quad (1)$$

$$y \geq 0$$

Sendo que  $y = y(t)$  é o tamanho da população no instante  $t$ , e  $\alpha$  é o tamanho máximo que a população pode atingir. A Equação (1) é equivalente a seguinte expressão:

$$\frac{dy}{y(\alpha - y)} = \frac{k}{\alpha} dt$$

Integrando, obtém-se:

$$\ln \frac{y}{\alpha - y} = kt + C$$

Sendo  $C$  a constante de integração. Definindo que em  $t = 0$  o tamanho da população seja  $y_0$ , obtém-se o valor de  $C$ :

$$C = \ln \frac{y_0}{\alpha - y_0}$$

Substituindo na equação e rearranjando os termos, obtém-se a função logística da seguinte forma:

$$y(t) = \frac{\alpha}{1 + \beta e^{-rt}} \quad (2)$$

$$t \geq 0$$

$\alpha > 0$ , para haver crescimento

$$\beta = \frac{\alpha - y_0}{y_0}$$

$$\gamma = k$$

$\alpha = \text{valor limitante da assíntota horizontal}$

### 1.1.1.1. Propriedades da função

Para a função logística, da Equação (2), tem-se

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{1 + \beta e^{-\gamma t}} = \alpha$$

Se  $t \rightarrow \infty$ ,  $y \rightarrow \alpha$ . O que faz coincide com a definição de  $\alpha$  apresentada anteriormente.

Se  $t = 0$ ,  $y = \frac{\alpha}{1 + \beta}$ . Supondo que  $\alpha > 0$ , para haver crescimento:

$$0 \leq \frac{\alpha}{1 + \beta} < \alpha$$

Desigualdade que é satisfeita se  $\beta > 0$

A derivada de 1ª ordem da função logística está representada na Equação (3), que será sempre positiva se  $\gamma > 0$ ,  $\alpha > 0$  e  $\beta > 0$ , portanto, sempre crescente:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\alpha \beta \gamma e^{-\gamma t}}{(1 + \beta e^{-\gamma t})^2} \quad (3)$$

A derivada de 2ª ordem da função logística está representada na Equação (4)

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{-\alpha \beta \gamma^2 e^{-\gamma t} (1 - \beta e^{-\gamma t})}{(1 + \beta e^{-\gamma t})^{-3}} \quad (4)$$

Esta equação se anula para

$$1 - \beta e^{-\gamma t} = 0 \text{ ou } t = \frac{1}{\gamma} \ln \beta$$

Para este valor de  $t$ , a derivada de 3ª ordem é diferente de zero, indicando o ponto de inflexão, que possui as coordenadas:

$$t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \beta \quad e \quad y_1 = \frac{\alpha}{2} \quad (5)$$

Nota-se que a coordenada do ponto de inflexão será sempre metade do valor limitante  $\alpha$ , e que as abscissas do ponto de inflexão serão negativas para  $0 < \beta < 1$ , zero para  $\beta = 1$  e positivas para  $\beta > 1$ .

O sinal da derivada de 2ª ordem dada pela Equação (4) depende do sinal de  $(1 - \beta e^{-\gamma t})$ . Para melhor análise, podemos colocar a expressão da equação de outra forma. Derivando a (3), temos:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\gamma}{\alpha} (\alpha - 2y) \frac{dy}{dt}$$

Se  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são positivos, a 1ª derivada Equação (3) é positiva e o sinal da 2ª derivada depende somente de  $\alpha - 2y$ . Portanto:

$$\frac{d^2y}{dt^2} > 0 \text{ se } y < \frac{\alpha}{2} \text{ ou } t < t_1$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = 0 \text{ se } y = \frac{\alpha}{2} \text{ ou } t = t_1$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} < 0 \text{ se } y > \frac{\alpha}{2} \text{ ou } t > t_1$$

Então, se  $t < t_1$  a função logística tem concavidade voltada para cima, e se  $t > t_1$  tem concavidade voltada para baixo.

Portanto, nota-se que o gráfico da função logística para  $t > 0$ , chamado de curva logística, terá a forma de S quando  $\alpha > 0, \beta > 1$  e  $\gamma > 0$ . Se  $0 < \beta < 1$  seria necessário que  $t < 0$  para que a curva possua forma de S. Segundo (SEBER e WILD, 2003), o parâmetro  $\gamma$  atua como um parâmetro de escala em  $t$ , e, dessa forma, influencia na taxa de crescimento  $\frac{dy}{dt}$ .

### 1.1.2. Função de Gompertz

Segundo (AGUIAR, S. e RODRIGUES, 1988), em 1825 o biofísico Benjamin Gompertz propôs a equação em um trabalho sobre mortalidade humana:

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y e^{-kt} \quad (6)$$

Esta equação diferencial representa a taxa de variação da função dependente do tempo  $y = y(t)$ . Gompertz em seu trabalho mediu a mortalidade, mas há diversas outras aplicações, como por exemplo, crescimento. A Equação (6) é equivalente a:

$$\frac{dy}{y} = \lambda e^{-kt} dt + C$$

A constante de integração pode ser obtida no instante  $t = 0$ , obtendo  $y_0$ :

$$C = \frac{\lambda}{k} + \ln y_0$$

Substituindo o valor da constante e rearranjando, temos que:

$$y = \alpha e^{-\beta e^{-\gamma t}} \quad (7)$$

Onde  $\alpha = y_0 e^{\frac{\lambda}{k}}$ ,  $\beta = \frac{\lambda}{k}$  e  $\gamma = k$

#### 1.1.2.1. Propriedades da função

Para a função de Gompertz - Equação (7) -, podemos aplicar o limite:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha e^{-\beta e^{-\gamma t}} = \alpha$$

Sabe-se que  $y = \alpha$  corresponde a uma assíntota horizontal que, assim como na função logística, representa um valor limitante para  $y$ .

Quando  $t = 0$ , temos que  $y = \alpha e^{-\beta}$ . Como este valor na origem deve estar entre 0 e  $\alpha$ , ou seja,  $0 \leq \alpha e^{-\beta} < \alpha$  ou  $0 \leq e^{-\beta} < 1$ , então deve-se ter  $\beta > 0$ .



A derivada de 1ª ordem da função de Gompertz é:

$$\frac{dy}{dt} = \beta\gamma ye^{-\gamma t} \quad (8)$$

Esta equação é sempre crescente se  $\gamma > 0$ , pois  $\alpha > 0$  e  $\beta > 0$ .

A derivada de 2ª ordem da função de Gompertz é:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\beta\gamma^2 ye^{-\gamma t}(1 - \beta e^{-\gamma t}) \quad (9)$$

A derivada de 2ª ordem se anula para:

$$1 - \beta e^{-\gamma t} = 0 \therefore t = \frac{1}{\gamma} \ln \beta$$

Para este valor de  $t$ , a 3ª derivada é diferente de zero. Então, a função de Gompertz possui um ponto de inflexão em que as suas abscissas serão negativas para  $0 < \beta < 1$ , zero para  $\beta = 1$  e positivas para  $\beta > 1$ , e as ordenadas:

$$t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \beta \quad e \quad y_1 = \alpha e^{-1} \cong 0,368\alpha \quad (10)$$

Analisando a 2ª derivada da função de Gompertz, com  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$  e  $\gamma > 0$ , o sinal da derivada depende apenas do fator  $(1 - \beta e^{-\gamma t})$ , que é positivo para  $t > t_1$ , negativo para  $t < t_1$  e zero para  $t = t_1$ . Portanto:

$$\frac{d^2y}{dt^2} > 0 \quad \text{se } t < t_1$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = 0 \quad \text{se } t = t_1$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} < 0 \quad \text{se } t > t_1$$

A função de Gompertz tem concavidade voltada para cima se  $t < t_1$  e para baixo se  $t > t_1$ . Assim, nota-se que quando  $t > 0$ , o gráfico da função de Gompertz tem a forma de um S para  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 1$  e  $\gamma > 0$ . Como neste caso a ordenada do ponto de inflexão Equação (10) é maior que  $\alpha/2$ , não existe simetria em torno deste ponto.

### 1.1.3. Função de Richards

A função de Richards é definida pela EDO:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{ky}{m\alpha^m} (\alpha^m - y^m) \quad (11)$$

Onde  $y$  pode ser o peso de um organismo no tempo  $t$ , e  $\alpha$ ,  $k$  e  $m$  são constantes. Essa equação é na realidade uma generalização da função Logística quando  $m = 1$ . Aplicando o limite na Equação (11) tendendo a zero, chegamos na equação de Gompertz.

Remanejando a Equação (11), temos:

$$\frac{dy}{y(\alpha^m - y^m)} = \frac{kdt}{m\alpha^m}, \quad m \neq 0$$

Integrando e considerando  $m > 0$ , obtém-se:

$$y = \frac{\alpha}{(1 + \beta e^{-rt})^{1/\delta}}, \quad t \geq 0 \quad (12)$$

Sendo  $\beta = \frac{\alpha^m - y_0^m}{y_0^m}$ ,  $\gamma = k$ ,  $\delta = m$ .

#### 1.1.3.1. Propriedades da função

Aplicando o limite na Equação (12), obtemos  $\lim_{t \rightarrow \infty} y = \alpha$ . Ou seja, neste caso  $\alpha$  também é uma assíntota horizontal que limita o crescimento de  $y$ . A função de Richards em  $t = 0$  vale  $y = \frac{\alpha}{(1 + \beta)^{1/\delta}}$ .

A ordenada tem origem entre 0 e  $\alpha$ , para  $\beta > 0$ :

$$0 < \frac{\alpha}{(1 + \beta)^{1/\delta}} < \alpha$$

As derivadas de 1ª e 2ª ordem da função de Richards são:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\alpha\beta\gamma}{\delta} e^{-\gamma t} (1 + \beta e^{-\gamma t})^{(1/\delta)-1} \quad (13)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\alpha\beta\gamma^2}{\delta} e^{-\gamma t} (1 + \beta e^{-\gamma t})^{(1/\delta)-2} \left(1 - \frac{\beta}{\delta} e^{-\gamma t}\right) \quad (14)$$

A função de Richards será sempre crescente se a derivada de 1ª ordem for positiva. Como  $\alpha > 0$  e  $\beta > 0$ , deve-se obter  $\frac{\gamma}{\delta} > 0$ .

A derivada de 2ª ordem anula-se para:

$$1 - \frac{\beta}{\delta} e^{-\gamma t} = 0$$

Ou seja,  $t = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\beta}{\delta}$  e nesse instante a função tem um ponto de inflexão, ponto em que a derivada de 3ª ordem não se anula.

As coordenadas desse ponto de inflexão são:

$$t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\beta}{\delta} \quad e \quad y_1 = \frac{\alpha}{(1 + \delta)^{1/\delta}} \quad (15)$$

Considerando  $\gamma > 0$  e  $\delta > 0$ , se  $0 < \beta < 1$ , o ponto de inflexão será para  $t < 0$ , o que não é desejável em funções sigmoidais. Já se  $\beta > 1$ , o ponto de inflexão será para  $t > 0$ . A derivada de 2ª ordem será positiva antes do ponto de inflexão e negativa depois. Assim, o gráfico da função de Richards quando  $t \geq 0$  terá a forma de S se  $\alpha > 0, \beta > 1, \gamma > 0$  e  $\delta > 0$ .

A interpretação de  $\gamma$  considera que ele atua como um fator de escala no tempo  $t$  e, para valores fixos de  $\delta$ , age como um parâmetro de velocidade. (SEBER e WILD, 2003)

De acordo com a Equação (15), a ordenada do ponto de inflexão para  $\alpha$  fixo é uma variável que depende de  $\delta$ , tornando assim a função flexível. Essa ordenada do ponto de inflexão é uma proporção  $(1 + \delta)^{1/\delta}$  de  $\alpha$ , fazendo com que  $\delta$  controle a forma da curva. Entretanto, nota-se que  $y_1$  varia de  $\alpha e^{-1}$ , pois, aplicando limite à Equação (15):

$$\lim_{t \rightarrow 0} (1 + \delta)^{1/\delta} = e \quad e \quad \lim_{t \rightarrow \infty} (1 + \delta)^{1/\delta} = 1$$

#### 1.1.4. Função de Morgan-Mercer-Flodin

Em um estudo do fenômeno de saturação, (HILL, 1912) sugeriu a função:

$$y = \frac{\alpha t^\delta}{\gamma + t^\delta} \quad (16)$$

Sendo  $y$  a fração de saturação,  $\alpha$  a fração máxima de saturação,  $x$  a concentração,  $\delta$  a ordem cinética da fração de saturação em relação a  $x$  quando  $x$  se aproxima de zero, e  $\gamma$  uma constante do sistema. Essa função vale zero quando  $x = 0$ .

Entretanto, segundo (MORGAN, MERCER e FLODIN, 1975), a curva descritiva da função geral de saturação deve interceptar o eixo das ordenadas em um ponto de acordo com os dados experimentais, e não obrigatoriamente em  $y = 0$ . Sugeriram, então, uma modificação da Equação (16) com uma translação do eixo das ordenadas, obtendo a Equação (17):

$$y = \frac{\beta\gamma + \alpha t^\delta}{\gamma + t^\delta} \quad (17)$$

Onde  $\beta$  é o valor de  $y$  para  $t = 0$ . Os autores mostraram que diversas respostas biológicas complexas nos animais em crescimento e maduros obedecem a cinética de saturação em relação à quantidade de nutriente. Quando a Equação (17) é aplicada ao fenômeno nutricional, pode-se utilizar:  $y$  é a resposta observada do organismo, como ganho de peso, concentração de plasma de metabólitos etc.  $\alpha$  é o valor máximo de resposta do organismo, a assíntota horizontal.  $t$  é a quantidade de nutriente e  $\beta$  é o valor da resposta quando  $t = 0$ .  $\delta$  é a ordem cinética da resposta em relação a  $t$  quando  $t$  se aproxima de zero e  $\gamma$  é uma constante de nutrição.

### 1.1.4.1. Propriedades da função

Aplicando o limite na Equação (17), temos  $\lim_{t \rightarrow \infty} y = \alpha$ . Assim,  $\alpha$  é a resposta máxima dos valores de  $y$ . Para  $t = 0$  o valor da função é  $y = \beta$ , que deve estar compreendido em  $0 < \beta < \alpha$ .

As derivadas de 1ª e 2ª ordem da função de Morgan-Mercer-Flodin são:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\gamma\delta(\alpha - \beta)t^{\delta-1}}{(\gamma + t^\delta)^2} \quad (18)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\gamma\delta(\alpha - \beta)t^{\delta-2}(\gamma + t^\delta)(\gamma(\delta - 1) - (\delta + 1)t^\delta)}{(\gamma + t^\delta)^4} \quad (19)$$

A derivada de 1ª ordem será positiva se  $\gamma\delta > 0$ , pois  $\alpha > \beta$ . Igualando a derivada de 2ª ordem a zero, tem-se:

$$t^\delta = \frac{\gamma(\delta - 1)}{\delta + 1}$$

Que, para  $\delta > 1$ , dá o ponto de inflexão de coordenadas:

$$t_1 = \left(\frac{\gamma(\delta - 1)}{\delta + 1}\right)^{1/\delta} \quad e \quad y_1 = \frac{\alpha(\delta - 1) + \beta(\delta + 1)}{2\delta} \quad (20)$$

A ordenada desse ponto de inflexão quando  $\alpha$  e  $\beta$  são fixos depende apenas de  $\delta$ . Como  $\alpha$  é o valor limitante de  $y$  e, para  $t = 0$ ,  $y = \beta$ , pode-se interpretar  $\delta$  como um parâmetro que permite maior flexibilidade e define a forma da curva da função de Morgan-Mercer-Flodin.

Aplicando as restrições  $0 < \beta < \alpha$ ,  $\gamma > 0$  e  $\delta > 1$ , a função de Morgan-Mercer-Flodin será sempre crescente, terá forma de S com concavidade da curva voltada para cima de  $t = 0$  até  $t = t_1$ , e após isso, concavidade voltada para baixo.

Observa-se também que a ordenada do ponto de inflexão varia de  $\beta$  a  $\frac{\alpha + \beta}{2}$ . Ou seja,

$$y_1 = \frac{\alpha + \beta}{2} - \frac{\alpha - \beta}{2\delta}$$

Desde que  $\delta > 1$ , tem-se para  $\delta \rightarrow 1$ ,  $y_1 = \beta$ , e, para  $\delta \rightarrow \infty$ ,  $y_1 = \frac{\alpha + \beta}{2}$ .

### 1.1.5. Função de Weibull

A partir da distribuição probabilística de Weibull, (RATKOWSKY, 1983) obteve a função de Weibull:

$$y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-\gamma t^\delta} \quad t \geq 0 \quad (21)$$

#### 1.1.5.1. Propriedades da função

Aplicando o limite na função de Weibull, tem-se  $\lim_{t \rightarrow \infty} y = \alpha$ , sendo  $y = \alpha$  uma assíntota horizontal que limita o valor de  $y$ . Para  $t = 0$ ,  $y = \beta$ , que deve estar entre  $0 < \beta < \alpha$ .

As derivadas de 1ª e 2ª ordem da função de Weibull estão apresentadas a seguir:

$$\frac{dy}{dt} = (\alpha - \beta)\gamma\delta t^{\delta-1}e^{-\gamma t^\delta} \quad (22)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = (\alpha - \beta)\gamma\delta t^{\delta-2}e^{-\gamma t^\delta}(\delta - 1 - \gamma\delta t^\delta) \quad (23)$$

A derivada de 2ª ordem é sempre positiva se o produto  $\gamma * \delta$  for positivo, já que  $(\alpha - \beta) > 0$  e, nessas condições, a função de Weibull é crescente para  $t \geq 0$ . A derivada de 2ª ordem anula-se para os casos a seguir, com a restrição de que  $\delta > 1$ :

$$\delta - 1 - \gamma\delta t^\delta = 0 \quad \text{ou} \quad t = \left(\frac{\delta - 1}{\gamma\delta}\right)^{1/\delta}$$

Como a derivada de 3ª ordem da função de Weibull não se anula para este valor, então existe um ponto de inflexão com as coordenadas:

$$t_1 = \left[ \frac{\delta - 1}{\gamma \delta} \right]^{1/\delta} \quad e \quad y_1 = \alpha - (\alpha - \beta) e^{-\left(\frac{\delta-1}{\delta}\right)} \quad (24)$$

A ordenada da Equação (24) para  $\alpha$  e  $\beta$  fixos varia com  $\delta$ , e, portanto,  $\delta$  é o responsável pela flexibilidade da função, assim como nas funções de Richards e Morgan-Mercer-Flodin. Aplicando o limite e fazendo  $\delta = 1$  e  $\delta \rightarrow \infty$  em  $y_1$  da Equação (24), obtém-se que essa ordenada varia entre  $\beta$  e  $\alpha - (\alpha - \beta)e^{-1}$ .

Analisando o sinal da derivada de 2ª ordem da função permite concluir que o gráfico da função de Weibull possui a forma de S.

No estudo da cinética de transformação de fase no estado sólido, nota-se que é complicado trabalhar diretamente com os valores de velocidade de transformação, já que seria necessário determinar os valores de composição dos reagentes e produtos em cada instante. O que é possível se fazer é estudar a variação de alguma propriedade física do material com o tempo e tentar ajustar essa variação a algum modelo cinético, empiricamente.

Por exemplo, a dureza  $y$  pode ser considerada como uma propriedade física que varia com o tempo na equação de Johnson-Mehl-Avrami, mostrada a seguir:

$$\frac{y - \alpha}{\beta - \alpha} = e^{-\gamma t^\delta} \quad \therefore \quad y = \alpha - (\alpha - \beta) e^{-\gamma t^\delta}$$

Onde  $\beta$  é o valor inicial da dureza,  $\alpha$  é o valor da dureza quando o processo é finalizado,  $\delta$  indica o tipo de nucleação e  $\gamma$  é uma constante de velocidade. Nota-se que essa função é a Equação (21).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo detalhado sobre as funções sigmoidais mais utilizadas em problemas de crescimento: Logística, Gompertz, Richards, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e a função tipo Weibull. São apresentadas suas propriedades, principais características e três aplicações de interesse em Engenharia e Epidemiologia.

### 2.2. Objetivos Específicos

Avaliar a aplicabilidade das funções sigmoidais em estudos de atividade metanogênica específica, cinética de processos do estado sólido e na modelagem de casos acumulados de COVID-19 no Brasil.



### 3. MÉTODOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados alguns modelos de funções sigmoidais e foi testado qual mais se adaptava às aplicações mencionadas. A escolha do melhor modelo foi realizada de acordo com o que obtivesse melhor coeficiente de determinação –  $R^2$  –, assim como menor valor para a soma dos quadrados dos resíduos, quando aplicável.

As simulações dos cálculos foram feitas utilizando a linguagem de programação R, utilizando o software “R x64 4.1.2”, e com estas simulações foi possível obter os resultados numéricos e visuais, pelos gráficos plotados. As linhas de programação estão disponíveis nos anexos deste trabalho.

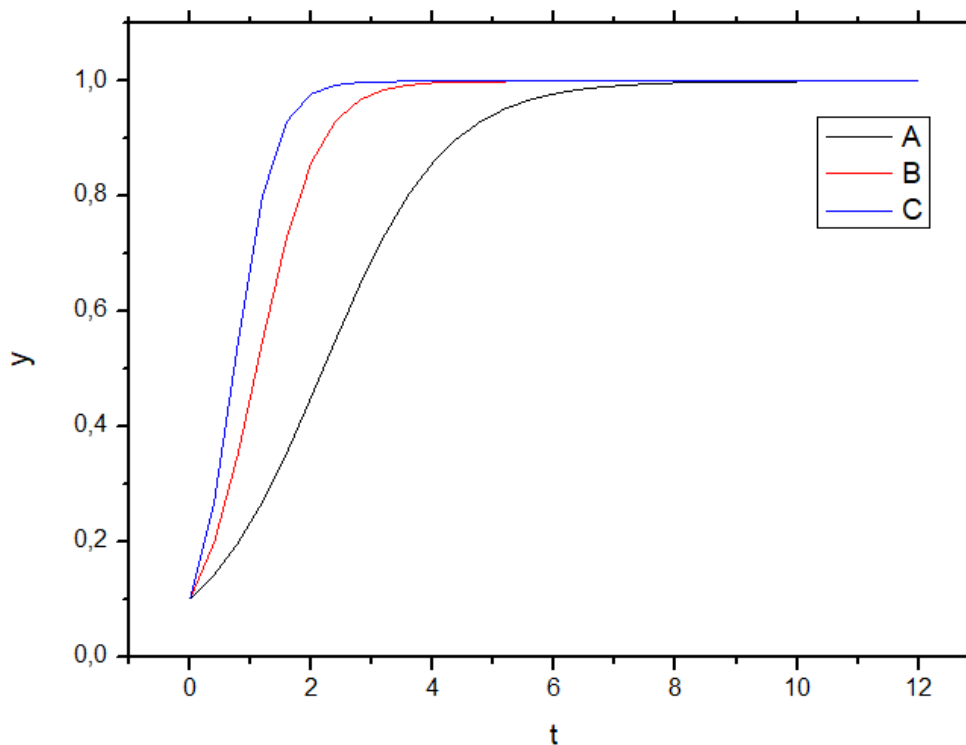
## 4. FUNÇÕES SIGMOIDAIS

### 4.1. Função Logística

A função Logística possui as características apresentadas a seguir, e é representada pela Figura 2. (CAPELA, 1999)

- expressão para a função:  $y = \frac{\alpha}{1+\beta e^{-\gamma t}}$ ,  $t \geq 0$
- condições para ser sigmoideal em crescimento:  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 1$  e  $\gamma > 0$
- valor máximo:  $y = \alpha$
- valor na origem:  $y_0 = \frac{\alpha}{1+\beta}$
- ponto de inflexão:  $t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \beta$  e  $y_1 = \frac{\alpha}{2}$

Figura 2 - Gráfico da Função Logística



Fonte: Autor

Pode-se concluir que para valores fixos de  $\alpha$  e  $\beta$ , o início da função no eixo vertical não muda, a abscissa do ponto de inflexão varia com o inverso de  $\gamma$ , e a ordenada permanece sempre a mesma, à meia altura de  $\alpha$ , como podemos ver na

Figura 2.

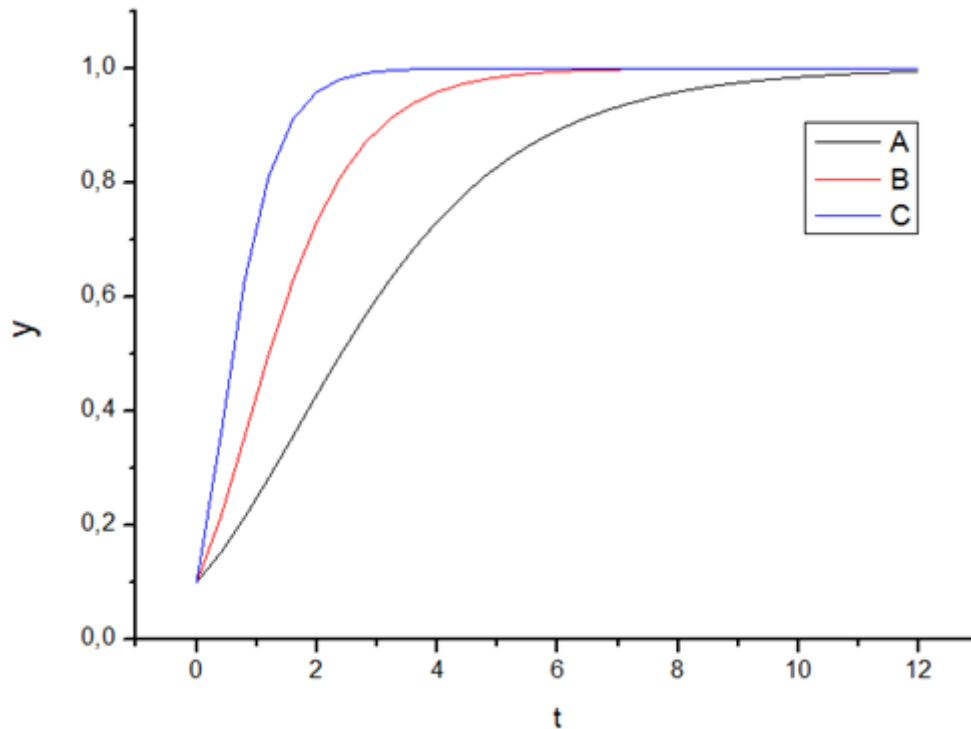
#### 4.2. Função de Gompertz

A função de Gompertz possui as características apresentadas a seguir, e é representada pela Figura 3. (CAPELA, 1999)

- expressão para a função:  $y = \alpha e^{-\beta e^{-\gamma t}}$ ,  $t \geq 0$
- condições para ser uma sigmoidal em crescimento:  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 1$  e  $\gamma > 0$
- valor máximo:  $y = \alpha$

- valor na origem:  $y_0 = \alpha e^{-\beta}$
- ponto de inflexão:  $t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \beta$  e  $y_1 = \alpha e^{-1}$

Figura 3 - Gráfico da Função de Gompertz



Fonte: Autor

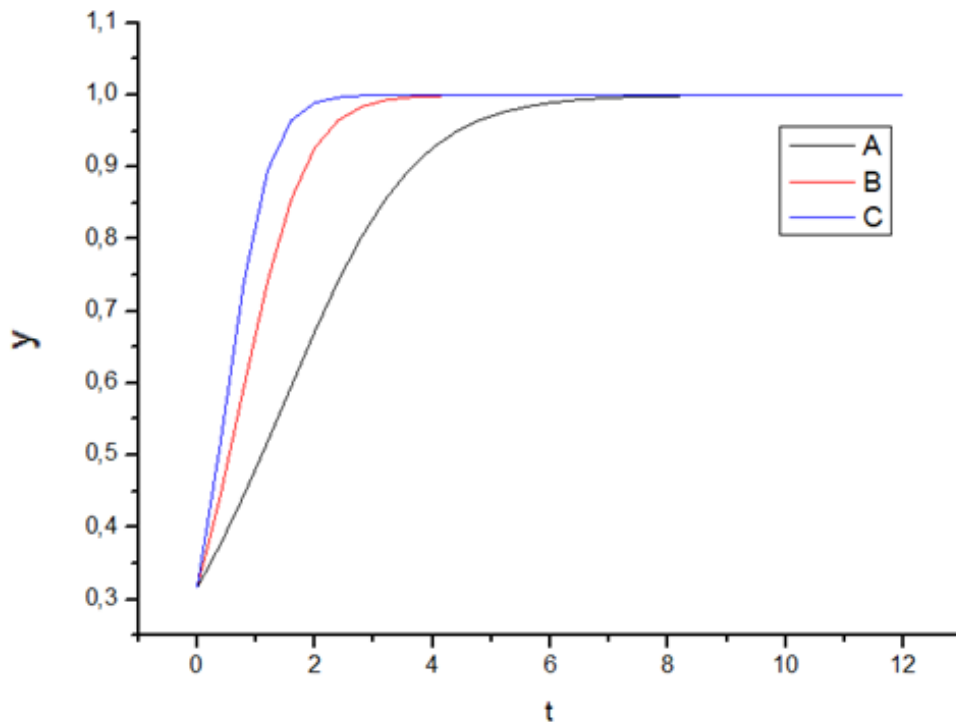
Observando-se as coordenadas do ponto de inflexão, conclui-se que, também na função de Gompertz, para valores fixos de  $\beta$  a abscissa do ponto de inflexão varia com o inverso de  $\gamma$  e a ordenada se mantém, para  $\alpha$  fixo, sempre na mesma altura. A influência do parâmetro  $\gamma$  no comportamento da função é mostrada na Figura 3.

#### 4.3. Função de Richards

A função de Richards possui as características apresentadas a seguir, e é representada pela Figura 4. (CAPELA, 1999)

- expressão para a função:  $y = \frac{\alpha}{(1+\beta e^{-\gamma t})^{1/\delta}}, t \geq 0$
- condições para ser sigmoïdal em crescimento:  $\alpha > 0, \beta > 1, \gamma > 0$  e  $\delta > 0$
- valor máximo:  $y = \alpha$
- valor na origem:  $y_0 = \frac{\alpha}{(1+\beta)^{1/\delta}}$
- ponto de inflexão:  $t_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\beta}{\delta}$  e  $y_0 = \frac{\alpha}{(1+\beta)^{1/\delta}}$

Figura 4 - Gráfico da Função de Richards



Fonte: Autor

Observando o gráfico na

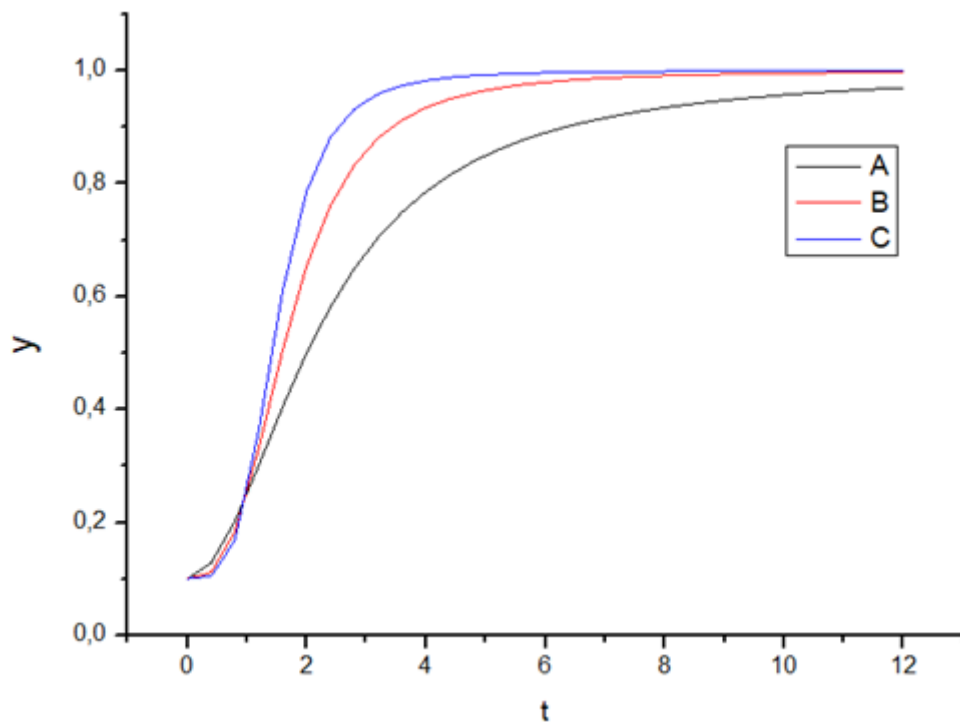
Figura 4, da função de Richards, plotado com o mesmo valor na origem, valor máximo e mesma ordenada no ponto de inflexão, variando apenas o parâmetro  $\gamma$  para mostrar sua influência na abscissa.

#### 4.4. Função de Morgan-Mercer-Flodin

A função de Morgan-Mercer-Flodin possui as características apresentadas a seguir, e é representada pela Figura 5. (CAPELA, 1999)

- expressão para a função:  $y = \frac{\beta\gamma + \alpha t^\delta}{\gamma + t^\delta}$ ,  $t \geq 0$
- condições para ser uma sigmoideal em crescimento:  $0 < \beta < \alpha$ ,  $\gamma > 0$  e  $\delta > 1$
- valor máximo:  $y = \alpha$
- valor na origem:  $y_0 = \beta$
- ponto de inflexão:  $t_1 = \left(\frac{\gamma(\delta-1)}{\delta+1}\right)^{1/\delta}$  e  $y_0 = \frac{\alpha(\delta-1) + \beta(\delta+1)}{2\delta}$

Figura 5 - Gráfico da Função de Morgan-Mercer-Flodin



Fonte: Autor

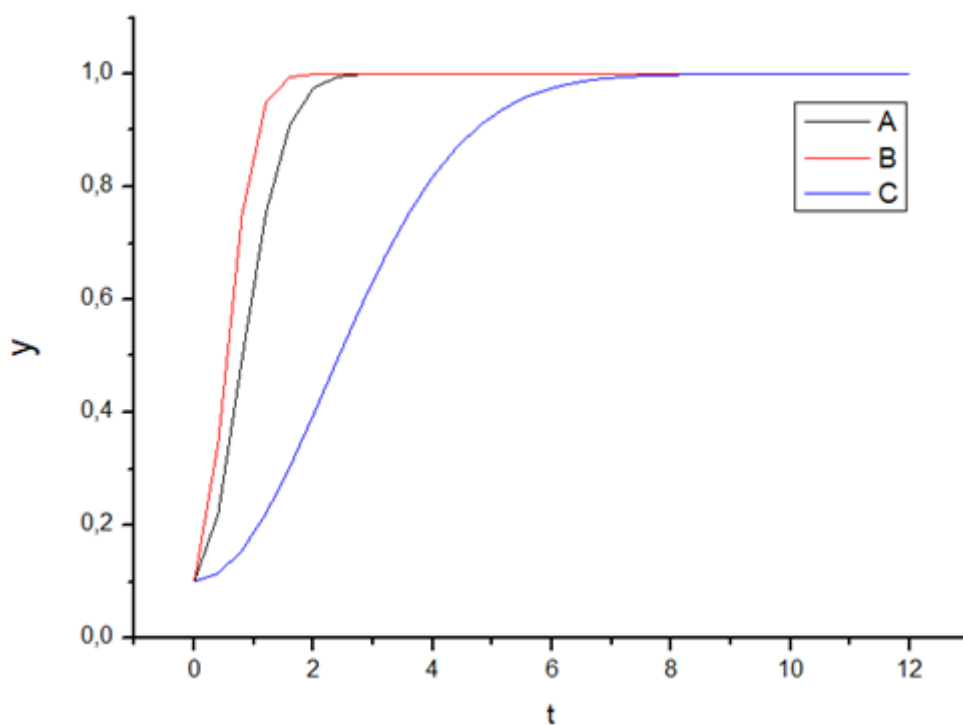
Observando o gráfico plotado na Figura 5, vê-se três conjuntos de dados com um mesmo valor na origem, valor máximo e  $\gamma$ , mostrando apenas a flexibilidade da função de Morgan-Mercer-Flodin devido ao parâmetro  $\delta$ .

#### 4.5. Função de Weibull

A função de Weibull possui as características apresentadas a seguir, e é representada pela Figura 6. (CAPELA, 1999)

- expressão para a função:  $y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-\gamma t^\delta}$ ,  $t \geq 0$
- condições para ser sigmoideal em crescimento:  $\alpha > 0, 0 < \beta < \alpha, \gamma > 0$  e  $\delta > 1$
- valor máximo:  $y = \alpha$
- valor na origem:  $y_0 = \beta$
- ponto de inflexão:  $t_1 = \left(\frac{\delta-1}{\gamma\delta}\right)^{1/\delta}$  e  $y_0 = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-\left(\frac{\delta-1}{1}\right)}$

Figura 6 - Gráfico da Função de Weibull



Fonte: Autor

Observando o gráfico plotado da Função de Weibull, notamos os três conjuntos de dados propostos com parâmetros de valor máximo, valor na origem e  $\delta$  constantes, variando apenas  $\gamma$  para ver como o parâmetro influencia na flexibilidade da função.



## 5. APLICAÇÕES

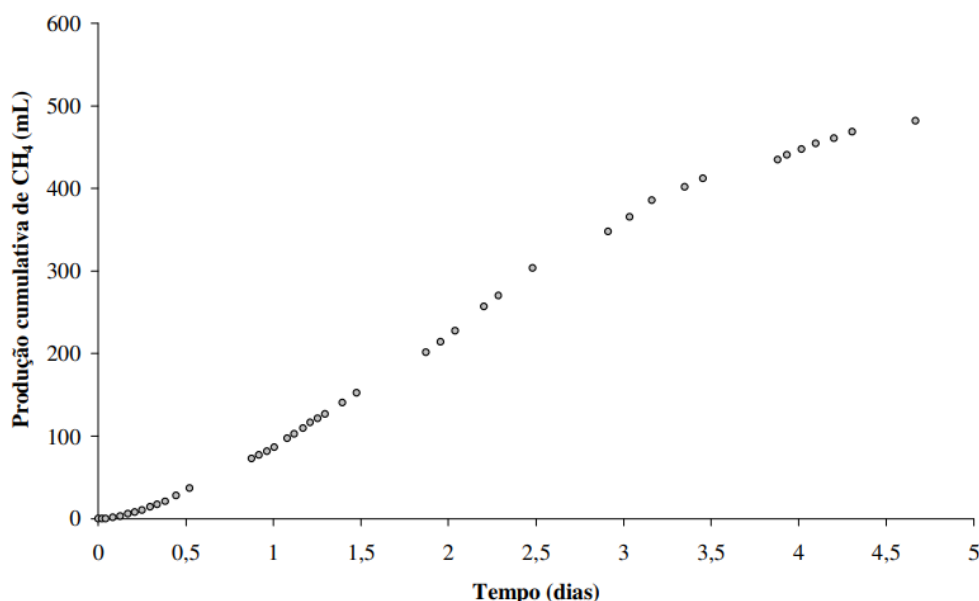
### 5.1. Atividade Metanogênica Específica de Lodos Anaeróbios

Em um processo de digestão anaeróbia, um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, a população bacteriana realiza a fermentação da matéria orgânica, que resulta em um biogás composto na maior parte de metano e dióxido de carbono. A busca detalhada pela explicação dos processos é bastante complexa, e, por isso, busca-se um parâmetro chave que forneça as informações necessárias para análise, em lodos anaeróbios, da Atividade Metanogênica Específica - AME (BERTOLINO, CARVALHO e AQUINO, 2008), (AQUINO, CHERNICHARO, *et al.*, 2007), (PENNA, 1994), (SOTO, MENDEZ e LEMA, 1993).

A determinação da AME é feita em laboratório, avaliando a capacidade das bactérias metanogênicas em converter substrato orgânico em biogás, medindo a taxa máxima de conversão de substratos específicos em metano por unidade de biomassa, dado essencial ao processo. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Para o teste da AME, é utilizada a quantidade de biomassa ativa expressa em gramas de Sólidos Voláteis Totais (gSVT) e de substrato, expressa em gramas de Demanda Química de Oxigênio (gDQO). Após a definição destes parâmetros, é seguido o protocolo do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) para a realização deste teste, e assim pode-se avaliar a produção de metano ao longo do período do teste. O monitoramento contínuo da produção de metano nos frascos no teste possibilita a obtenção de dados que correlacionam o tempo (t) em horas e a produção cumulativa de metano (PCM) em  $mL_{CH_4}$ , como representado graficamente na Figura 7. A determinação da AME, em  $mL_{CH_4}/gSVTh$ , é feita utilizando a razão entre a taxa máxima de produção de metano, em  $mL_{CH_4}/h$ , e a quantidade inicial de biomassa, em  $gSVT$ , presente no teste. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Figura 7 - Curva típica de produção cumulativa de metano (mL) na avaliação AME (Penna (1994))



Fonte: (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Para a determinação da AME em  $gDQO_{CH_4}/gSVTd$ , sua unidade usual, utiliza-se a conversão de  $mL_{CH_4}$  em  $gDQO_{CH_4}/d$  por meio das equações (25) e (26), sendo  $V_{CH_4}$  o volume de metano produzido, em L;  $T$  a temperatura operacional do reator, em  $^{\circ}C$ ;  $K(T)$  o fator de correção para a temperatura operacional do reator, em  $gDQO/L$ ;  $P$  a pressão atmosférica em  $atm$ ;  $K$  a DQO correspondente a um mol de  $CH_4$  ( $64 gDQO/mol$ );  $R$  a constante universal dos gases ( $0,08206 atm.L/mol.^{\circ}K$ ). (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010).

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(T)} \quad (25)$$

$$K(t) = \frac{PK}{R(273 + T)} \quad (26)$$

Em um teste da AME, (PENNA, 1994) analisou um lodo anaeróbio com  $25,16 gSTV/L$ , utilizando um frasco de  $0,650 L$ , a concentração de sólidos voláteis no substrato foi de  $2,47 gSTV/L$  e a concentração de DQO testada foi de  $2,64 gDQO/L$ , mostrado na Tabela 1. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Tabela 1 - Produção cumulativa de metano (mL) na avaliação Atividade Metanogênica Específica de lodos anaeróbios

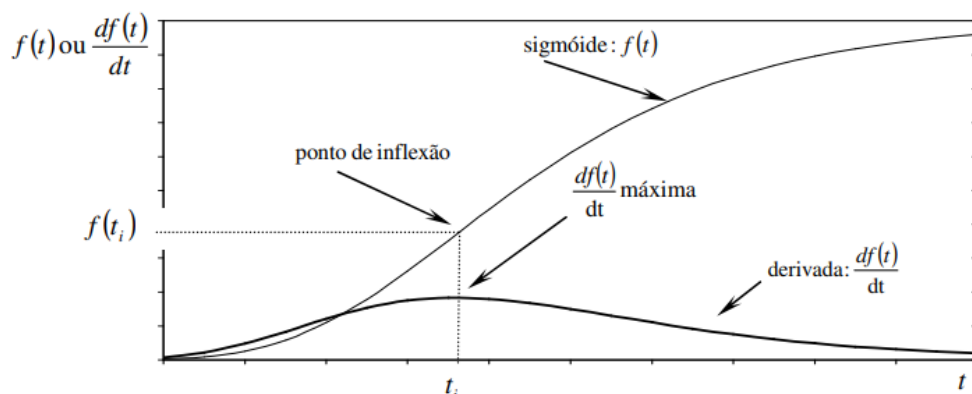
Dias	Metano acumulado (mL)	Dias	Metano acumulado (mL)	Dias	Metano acumulado (mL)
0,000	0,0	0,963	81,5	2,480	303,5
0,021	0,0	1,005	86,5	2,911	347,5
0,042	0,0	1,078	97,5	3,036	365,5
0,083	1,5	1,120	102,5	3,161	385,5
0,125	3,5	1,169	109,5	3,349	401,5
0,170	6,0	1,211	116,5	3,453	412,0
0,208	8,0	1,253	121,5	3,880	434,5
0,250	10,5	1,295	126,5	3,932	440,5
0,295	14,5	1,395	140,5	4,015	447,5
0,337	17,5	1,475	152,5	4,098	454,4
0,382	21,0	1,871	201,5	4,202	460,5
0,445	28,0	1,954	214,0	4,306	468,5
0,522	37,0	2,037	227,5	4,667	481,5
0,876	73,0	2,203	257,0		
0,918	77,0	2,286	270,0		

Fonte: (PENNA, 1994)

### 5.1.1. Ajuste de Funções Sigmoidais

As funções sigmoidais podem ser utilizadas para descrever a produção cumulativa de metano na avaliação da AME de lodos anaeróbios. Como pode ser observado na Figura 8, que representa um exemplo de uma função sigmoideal, nota-se que esta é crescente em todo o intervalo de tempo, não há pontos extremos de máximos e mínimos relativos, mas há o ponto de inflexão, que indica onde ocorre a maior taxa de variação da função sigmoideal. Até chegar neste ponto de inflexão, a curva possui concavidade para cima, e, portanto, derivada segunda positiva; no ponto de inflexão, apresenta derivada segunda nula; após o ponto de inflexão, a função apresenta concavidade para baixo, com derivada segunda negativa; na sequência, a função cresce pouco e segue em uma assíntota horizontal,  $f(t) = \alpha$ . (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

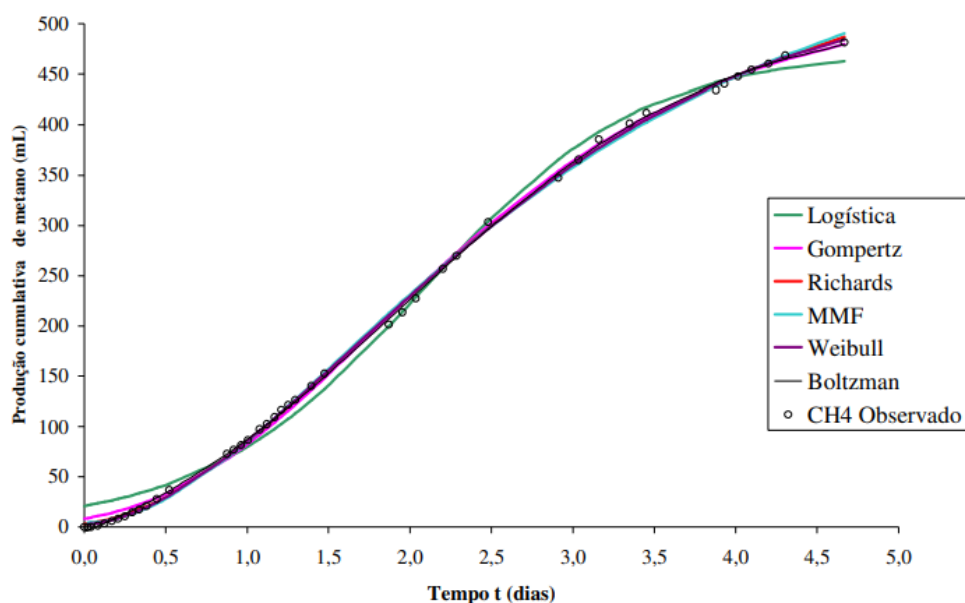
Figura 8 - Representação de uma função sigmoideal  $f(t)$ , de sua derivada  $df(t)/dt$  e o ponto de inflexão  $P(t_i, f(t_i))$



Fonte: (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Para poder determinar a taxa máxima de variação de produção de metano utilizando a estimativa do ponto de inflexão de modelos de regressão não-linear ajustados aos dados observados, foram utilizadas as funções sigmoideais Logística, de Gompertz, Richards, MMF, Weibull e Boltzmann, já apresentadas anteriormente. O gráfico que representa os resultados pode ser visto na Figura 9. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Figura 9 - Ajuste dos principais modelos de funções sigmoideais à produção cumulativa de metano sem inibição



Fonte: (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Na Figura 10 são apresentadas as estimativas e erros padrões aproximados para os parâmetros e a soma dos quadrados dos resíduos para os modelos de regressão não-linear. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Figura 10 - Estimativas dos parâmetros, erro padrão aproximado e soma dos quadrados dos resíduos para modelos de regressão não-linear

Modelo	Estimativa dos parâmetros	Erro padrão aproximado	Soma de quadrados dos resíduos
Boltzman	$\hat{\alpha} = 515,70$	3,98	399,3
	$\hat{\beta} = 1,95$	0,01	
	$\hat{\gamma} = 0,99$	0,02	
	$\hat{\delta} = - 593,50$	8,24	
Weibull	$\hat{\alpha} = 532,40$	7,30	577,2
	$\hat{\beta} = 2,79$	1,40	
	$\hat{\gamma} = 0,17$	0,00	
	$\hat{\delta} = 1,72$	0,03	
Richards	$\hat{\alpha} = 573,30$	11,41	745,7
	$\hat{\beta} = -0,78$	0,07	
	$\hat{\gamma} = 0,60$	0,03	
	$\hat{\delta} = -0,29$	0,05	
MMF	$\hat{\alpha} = 685,00$	20,36	960,10
	$\hat{\beta} = 4,29$	1,80	
	$\hat{\gamma} = 7,44$	0,20	
	$\hat{\delta} = 1,90$	0,05	
Gompertz	$\hat{\alpha} = 529,20$	5,91	1343,4
	$\hat{\beta} = 4,15$	0,08	
	$\hat{\gamma} = 0,80$	0,02	
Logístico	$\hat{\alpha} = 472,90$	7,32	7288,6
	$\hat{\beta} = 21,52$	1,83	
	$\hat{\gamma} = 1,47$	0,06	

Fonte: (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Para a escolha do melhor ajuste, foi considerado como critério de decisão do autor a sigmoide com o menor valor de soma de quadrados dos resíduos, portanto, a

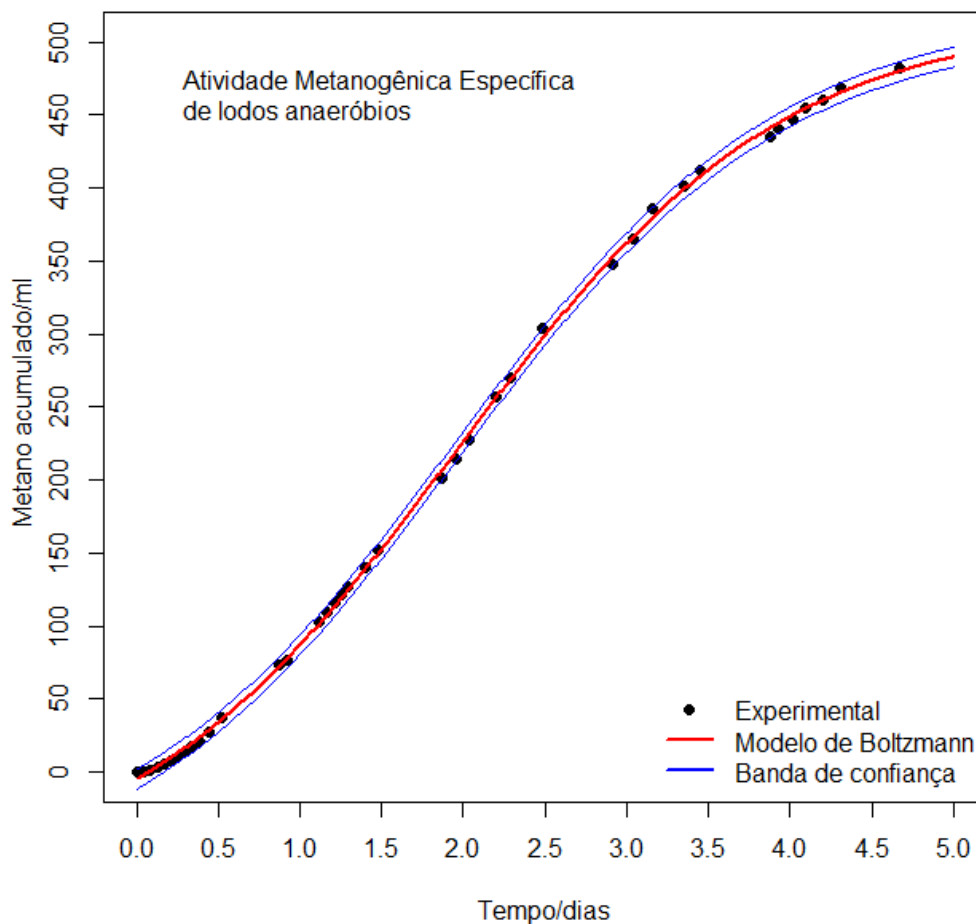
função de Boltzmann, em que  $\delta = -593,50$ ;  $\beta = 1,95$ ;  $\gamma = 0,99$ ;  $\alpha = 515,70$ . O ponto de inflexão desta curva é  $(1,95; 218,95)$ , ou seja,  $t_i = 1,95$  d e  $y = 218,95$  mL. Então, a taxa máxima de variação da produção de  $CH_4$  é  $\frac{dy}{dt} = 149,87$  mL. Assim, estima-se o máximo da AME. (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

$$AME = 93,35 mL_{CH_4} / gSVT \cdot d$$

Utilizando as equações (25) e (26), pode-se fazer a conversão de unidades, resultando em  $0,240$  gDQO $_{CH_4}$  / gSTV  $\cdot$  d (FLORENTINO, BISCARO e PASSOS, 2010)

Na Figura 11 foi plotado um gráfico que permite observar os dados experimentais, o modelo de Boltzmann aplicado e a banda de confiança. É possível observar que o modelo de Boltzmann se aproximou bastante do conjunto de dados, com uma banda de confiança muito próxima. Isso indica que o modelo se adaptou bem, e pode representar a realidade.

Figura 11 - Plotagem de gráfico de atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios destacando os pontos experimentais, aplicando Boltzmann e comparando com a banda de confiança



Fonte: Autor

## 5.2. Processos Cinéticos do Estado Sólido

De maneira geral, modelos de crescimento para a análise de processos cinéticos do estado sólido utilizam as funções de MMF e Johnson-Mehl-Avrami (JMA), sendo esta última baseada na já estudada distribuição de probabilidade de Weibull, com a mesma equação final da função de Weibull. Estas funções de crescimento podem ser aplicadas a diversos estudos de fenômenos biológicos e químicos, destacando-se na cinética de transformação de fase no estado sólido. (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

As funções de JMA e MMF são apresentadas a seguir nas equações (27) e (29), e suas reparametrizações com  $g = k^d$  nas equações (28) e (30). (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

$$\text{JMA} \quad y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-\gamma t^\delta} \quad (27)$$

$$y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-(kt)^\delta} \quad (28)$$

$$\text{MMF} \quad y = \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 + \gamma t^\delta} \quad (29)$$

$$y = \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 + (kt)^\delta} \quad (30)$$

Estudando a cinética de transformação de fase no estado sólido, nota-se que não é possível obter diretamente a velocidade de transformação, uma vez que para isto seria necessário determinar a composição dos reagentes e produtos a cada instante. Assim, utiliza-se algum modelo cinético empírico relacionando a variação de alguma propriedade física  $y$  do material como função do tempo  $t$ . (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Para este trabalho, a propriedade física  $y$  considerada foi a variação isotérmica da microdureza da liga Cu-3% Al-5% Ag com o tempo  $t$ , descrevendo a variação isotérmica utilizando as funções de MMF e JMA. (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Para as simulações, o modelo de regressão com erro aditivo ficou na forma  $y = f(t, q) + e_i$ , onde  $f$  é a função do modelo (MMF ou JMA), e  $q$  é o vetor dos parâmetros, sendo  $q = (a, b, g, d)$ , ou  $q = (a, b, k, d)$ . O método dos mínimos quadrados consiste em encontrar o valor  $q$  de estimativas de parâmetros que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos dos valores experimentais em relação aos ajustados. Devido ao fato de ser uma função não-linear, os valores não podem ser obtidos explicitamente, necessitando do método iterativo de Gauss-Newton. (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

As medidas de variação de dureza da liga Cu-3% Al-5% Ag com o tempo estão apresentadas na Tabela 2:



Tabela 2 - Medições de variação de dureza D (HV) da liga Cu-3% Al-5% Ag em relação ao tempo t (minutos) em cinco temperaturas

t	D					
	300°C	t	350°C	400°C	450°C	500°C
1	76,5	1	75,4	83,3	75,3	75,4
3	76,8	3	75	83,9	75,5	75,7
16	76,4	5	76,5	83,2	76,5	77,4
50	77	8	76,8	83,8	76,9	84
100	77,1	12	75,1	84,3	77,8	87,7
115	77,5	16	76,4	85,5	78,1	89,9
145	77,6	20	75,5	84,8	78,5	92,5
160	77,9	25	75,4	85,4	79,7	96,7
280	77	30	76,2	85,8	80,1	100,1
335	80	35	74	86	80,1	100,3
340	80,7	40	76,1	87,4	84,6	105,3
370	81,6	50	75,8	88,9	87,2	108,9
415	81,9	60	76,7	89,2	90	110,2
500	85	80	75,5	92,1	90,3	110
520	88	100	75,9	97	91,3	110,3
535	90,4	120	76,5	110,3	96,7	109,8
550	93,8	150	77	117,3	100,6	110,1
600	95,1	180	78	124,3	105	109,8
650	96,6	210	77,3	123,2	109,4	110,3
700	97,6	250	77,5	122,8	110,4	109,7
800	98,9	300	78,6	122,3	109,1	110,9
1000	99,1	350	79,8	122,6	110,4	110,5
1200	99,4	400	81,2	121,9	109,8	110,8
1400	99,2	500	94,3	122,4	110,2	109,4
1700	98,5	600	105	122,1	111,1	110,2
		800	109,5	123,1	110,6	111,2
		1000	111,5	121,4	110,2	110,9
		1200	110	122,4	111	110,6
		1500	111,2	121,6	109,2	109,8
		2000	113,3	122,3	110,8	111,3

Fonte: (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Com os dados, foi possível obter as estimativas para os parâmetros das funções de JMA e MMF utilizando o método de Gauss-Newton, e as estimativas da variância de seus erros experimentais. Os resultados estão na Tabela 3 e Tabela 4:

Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros da função de JMA e estimativa da variância ( $s^2$ )

Temperatura °C	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	k	$\delta$	$s^2$
300	99,014	77,17	1,109E-13	0,0018	4,72	1,12
350	111,01	76,08	6,239E-15	0,0019	5,22	1,08
400	122,5	84,9	3,725E-08	0,0083	3,57	1,65
450	110,64	75,91	0,001443	0,0084	1,37	1,99
500	110,45	74,37	0,01677	0,04	1,27	1,04

Fonte: (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Tabela 4 - Estimativa dos parâmetros da função de MMF e estimativa da variância ( $s^2$ )

Temperatura °C	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	k	$\delta$	$s^2$
300	99,5	77,39	1,439E-18	0,00198	6,6	1,47
350	111,48	76,17	7,56E-20	0,00202	7,096	1,07
400	122,63	85,4	4,83E-13	0,00921	6,05	2,47
450	111,57	76,59	1,59E-04	0,011	1,94	3,13
500	110,83	75,72	3,24E-02	0,0529	1,95	1,76

Fonte: (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Os valores de erros relativos das estimativas dos parâmetros, definidos pela razão entre o erro padrão da estimativa e a estimativa, estão na Tabela 5:

Tabela 5 - Estimativa dos erros relativos em porcentagem do modelo de MMF e JMA

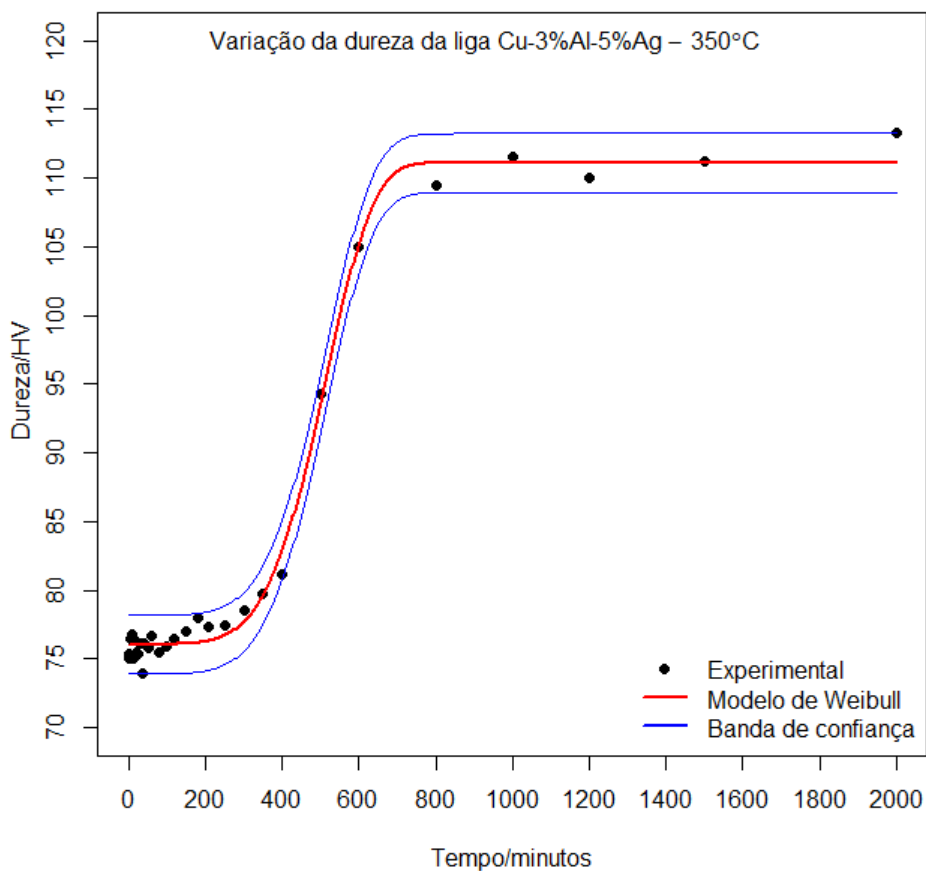
Temperatura	Parâmetro	MMF	JMA
300°C	$\alpha$	0,81	0,6
	$\beta$	0,67	0,57
	$\gamma$	843,85	404,31
	$k$	2,02	1,64
	$\delta$	9,56	10,23
350°C	$\alpha$	0,7	0,41
	$\beta$	0,44	0,34
	$\gamma$	1170,89	347,32
	$k$	1,49	1,08
	$\delta$	8,76	6,73
400°C	$\alpha$	0,39	0,31
	$\beta$	0,56	0,54
	$\gamma$	686,38	197,12
	$k$	2,06	1,82
	$\delta$	11,72	8,95
450°C	$\alpha$	0,65	0,42
	$\beta$	0,93	0,93
	$\gamma$	93,75	54,55
	$k$	5,81	4,31
	$\delta$	10,41	8,32
500°C	$\alpha$	0,32	0,23
	$\beta$	1,28	1,27
	$\gamma$	54,63	32,11
	$k$	4,61	3,65
	$\delta$	8,62	7,32

Fonte: (CAPELA, MAGNANI, *et al.*, 2001)

Comparando os resíduos obtidos com as equações que utilizam  $\gamma$  (equações (27) e (29)) com as que utilizam  $k$  (equações (28) e (30)), nota-se que as formas que utilizam  $k$  possuem erros relativos extremamente reduzidos.

Simulando os dados de processos cinéticos do estado sólido em uma rotina em R, obtemos a Figura 12:

Figura 12 - Plotagem de gráfico da variação da dureza da liga Cu-3%Al-5%Ag



Fonte: Autor

Com esta simulação apresentada na Figura 12, podemos observar e comparar o comportamento dos dados experimentais com a aplicação do modelo de Weibull, e a banda de confiança. Pode-se concluir que o modelo consegue se adaptar bem ao conjunto de dados, devido a banda de confiança estar com variação de até 5%.

### 5.3. Pandemia da COVID-19 no Brasil

Em dezembro de 2019, a cidade de Wuhan, na China, anunciou o primeiro caso conhecido de infecção pelo coronavírus da síndrome respiratória aguda grave 2 (SARS-CoV-2), que causa a doença COVID-19. Em 30 de janeiro de 2020, a Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou o surto da doença como Emergência de Saúde Pública de Âmbito Internacional<sup>1</sup>.

Em 11 de março de 2020, o surto da doença foi declarado como pandemia<sup>2</sup>. Desde então, mais de 270 milhões de casos e mais de 5,7 milhões de mortes foram confirmadas em todo o mundo até dezembro de 2021.

O primeiro caso de COVID-19 no Brasil foi detectado em 26 de fevereiro de 2020, em um homem de 61 anos que voltou de uma viagem na Itália<sup>3</sup>. A primeira morte pela doença no país foi no dia 12 de março de 2020<sup>4</sup>. Até junho de 2020, foram mais de 17 milhões de casos e 472 mil mortes confirmadas no país (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

A vacinação no país começou em 17 de janeiro de 2021, com a vacina da Sinovac, produzida em parceria com o Instituto Butantan, tendo sido aplicadas 112 doses neste dia (OUR WORLD IN DATA, 2021). Os primeiros brasileiros totalmente vacinados com as duas doses estão datados a partir do dia 06 de fevereiro de 2021. O Instituto Butantan considera que, após a segunda dose de sua vacina, leva cerca de duas semanas a um mês até o organismo criar a resposta imune. Após isso, o indivíduo pode ser considerado efetivamente vacinado (INSTITUTO BUTANTAN, 2021).

<sup>1</sup> EPIDEMIA de coronavírus: OMS declara emergência global de saúde. **R7**, 2020. Disponível em: <<https://noticias.r7.com/saude/epidemia-de-coronavirus-oms-declara-emergencia-global-de-saude-03022020>>. Acesso em: 6 de jun. de 2021

<sup>2</sup> OMS declara pandemia de coronavírus. **G1**, 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/bemestar/coronavirus/noticia/2020/03/11/oms-declara-pandemia-de-coronavirus.ghtml>>. Acesso em: 6 de jun. de 2021

<sup>3</sup> CORONAVÍRUS: primeiro caso é confirmado no Brasil. O que fazer agora? **Veja**, 2020. Disponível em: <<https://saude.abril.com.br/medicina/coronavirus-primeiro-caso-brasil/>>. Acesso em: 6 de jun. de 2021

<sup>4</sup> PRIMEIRA morte por coronavírus no Brasil aconteceu em 12 de março, diz Ministério da Saúde. **G1**, 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/bemestar/coronavirus/noticia/2020/06/27/primeira-morte-por-coronavirus-no-brasil-aconteceu-em-12-de-marco-diz-ministerio-da-saude.ghtml>>. Acesso em: 6 de jun. de 2021

Em 23 de janeiro de 2021, iniciou-se a vacinação no país com a segunda vacina disponível no país, a vacina da AstraZeneca/Oxford, produzida em parceria com a Fundação Oswaldo Cruz. Estas duas vacinas foram as únicas aplicadas no país durante o período deste estudo, não sendo feitas distinções de fabricante ao contabilizar a quantidade de imunizados, devido ao fato de ambas terem se provado 100% eficazes na redução das mortes pela doença nos estudos de fase 3 realizados (BLOG CORONAVÍRUS SES - MG, 2021).

O modelo clássico SIR (Suscetível-Infetado-Removido) e suas extensões têm sido utilizados para estudar o efeito de diferentes fatores sobre o processo de transmissão da epidemia de COVID-19. No entanto, a aplicação de tais modelos exige a compreensão dos processos de transmissão e controle da doença em plena pandemia. Assim, existe espaço para modelos menos complexos e mais robustos, baseados na curva de crescimento de casos, sem a necessidade de hipóteses epidemiológicas muito detalhadas (AFERNI, 2020; WU, 2020).

Com o objetivo descrever a evolução da COVID-19 supõe-se que a taxa de variação do número de infectados seja dada pela equação diferencial

$$\frac{dI}{dt} = \beta(K - I)\delta t^{\delta-1} \quad (31)$$

sendo  $I$  o número de infectados,  $\beta$  a taxa de crescimento e  $K$  é uma constante denominada capacidade suporte. A função  $\delta t^{\delta-1}$  descreve a componente de disseminação do vírus como função do tempo, sendo  $\delta$  uma constante adimensional. A resolução da Equação (31), após uma parametrização conveniente dada por  $\beta\delta = \alpha^\delta$  resulta em

$$I = K - (K - I_0)e^{-(\alpha t)^\delta} \quad (32)$$

sendo  $I_0$  o número inicial de infectados,  $K$ ,  $\alpha$  e  $\delta$  parâmetros a serem estimados pelo ajuste da equação aos dados empíricos.

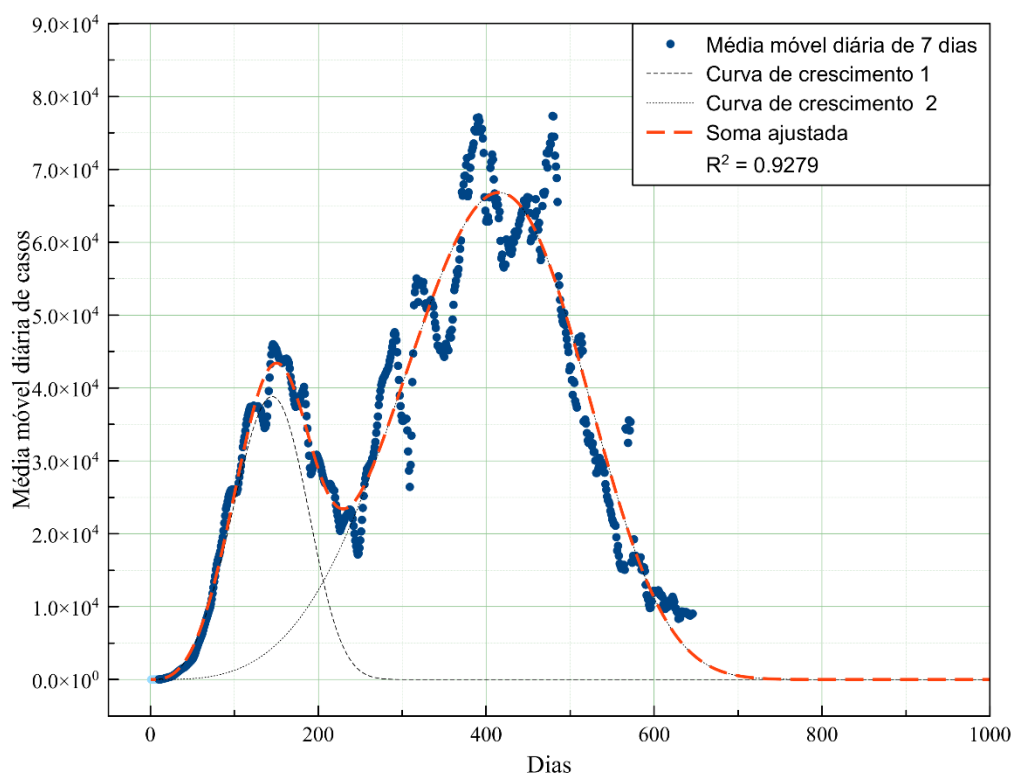
A Equação (32) expressa uma função sigmoide, equivalente à função de Weibull definida na Equação (21).

Como a pandemia da COVID-19 ainda não cessou, são apresentados resultados referentes à curva epidemiológica de 25/02/2020 a 07/12/2021.

A curva de crescimento dada pela média móvel de 7 dias do número de casos diários é mostrada pela Figura 13. A média móvel, além de indicar a tendência, também é uma ferramenta para suavizar as flutuações acentuadas pelo registro impreciso e irregular do número de casos diários.

Na curva da média móvel diária de casos foi ajustado um modelo constituído pela soma de duas curvas de crescimento de Weibull, com um coeficiente de determinação  $R^2=0.9279$ . Observa-se ainda que, a partir do 225º dia (06/10/2020), a curva de crescimento 2 passa a ser predominante.

Figura 13 - Ajuste da soma de duas curvas de crescimento de Weibull à média móvel de 7 dias de casos diários



Fonte: Autor

O número de casos acumulados ao longo do período considerado é mostrado na Figura 14. Nesta curva nota-se a presença de dois pontos de inflexão, ou seja, a

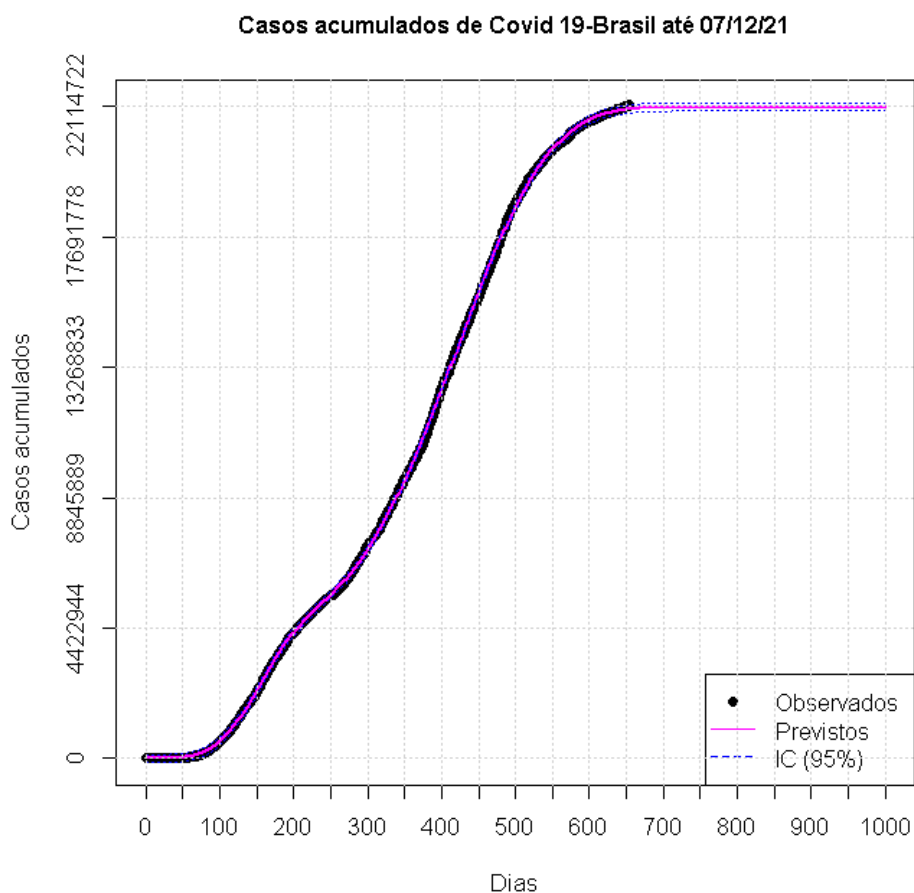
curva epidemiológica caracteriza-se por um crescimento sigmoidal bem definido até alcançar a saturação próximo do 225º dia e por outro crescimento sigmoidal após esse dia.

O fato de serem observados dois regimes de crescimento pode estar relacionado às medidas de contingenciamento à circulação do vírus e a subsequente flexibilização ou, até mesmo o surgimento de novos focos de propagação ou mutações mais contagiosas. Um fator importante a ser considerado é a influência da vacinação no número de casos de contaminação.

O modelo de regressão definido pela soma de duas funções de Weibull foi ajustado adequadamente ao conjunto de número de casos acumulados de infectados como função do tempo, obtendo-se um coeficiente de determinação  $R^2 = 0.9999$ .



Figura 14 - Ajuste da soma de duas funções sigmoidais de Weibull ao número de casos acumulados de COVID-19 no Brasil, de 25/02/2020 a 07/12/2021



Fonte: Autor

No período analisado, que a propagação da doença segue uma dinâmica na qual a taxa de infecção é proporcional ao número de suscetíveis, disseminando-se segundo uma lei de potência como função do tempo. Devido à presença de mais de um regime de crescimento, o estudo sugere que os melhores resultados de ajuste poderão ser obtidos com a utilização de modelos formulados pela soma de duas ou mais funções de crescimento de Weibull.

## 6. CONCLUSÃO

Foi realizado um estudo detalhado sobre as funções sigmoidais mais utilizadas em problemas de crescimento: Logística, Gompertz, Richards, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e a função tipo Weibull, apresentadas suas propriedades, principais características e três aplicações de interesse em Engenharia e Epidemiologia.

Entre as várias funções sigmoidais existentes, verificou-se que o modelo sigmoidal de Boltzmann foi o mais adequado para o caso da Atividade Metanogênica Específica de Lodos Anaeróbios, e o modelo de Weibull para o caso da cinética de transformação de fase no estado sólido e dos casos acumulados de COVID-19. No caso da Atividade Metanogênica Específica e da análise cinética de transformação de fase no estado sólido foi ajustada uma única função sigmoidal, o que caracteriza um único regime de crescimento.

Para o número de casos acumulados de infectados de COVID-19 no Brasil, sob a hipótese que a taxa de infectados é proporcional ao número de suscetíveis e à disseminação no vírus como uma função potência do tempo, foi obtido que o número de infectados depende do tempo segundo uma função de Weibull. Porém neste caso, para o período analisado de 25/02/2020 a 07/12/2021, foram observadas duas curvas de crescimento sobrepostas e o modelo de ajuste mais adequado foi composto pela soma de duas funções de Weibull.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. F. A.; S., X. A. F.; RODRIGUES, J. E. M. **Cálculo para Ciências Médicas e Biológicas**. São Paulo: Ed. Harbra, 1988.

AQUINO, S. F. et al. Metodologia para determinação da atividade metanogênica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 380-389, 2007.

BERTOLINO, S. M.; CARVALHO, C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 271-277, 2008.

BLOG CORONAVÍRUS SES - MG. VACINAÇÃO COVID-19: CORONAVAC E ASTRAZENECA/OXFORD. **Blog Coronavírus SES - MG**, 2021. Disponível em: <<https://coronavirus.saude.mg.gov.br/blog/229-vacinacao-coronavac-astrazeneca-oxford>>. Acesso em: 06 jun. 2021.

CAPELA, M. V. **Estudo de Modelos Matemáticos Aplicados à Reação de Precipitação na Liga Cu-3%Al-5%Ag**. [S.l.]: Instituto de Química de Araraquara - Unesp, 1999.

CAPELA, M. V. et al. Comparação do ajuste dos modelos de Morgan-Mercer-Flodin e de Johnson-Mehl-Avrami na reação de precipitação na liga Cu-3% Al-5% Ag. **Eclética Química**, São Paulo, v. 26, p. 197-207, 2001.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções Sigmoidais Aplicadas na Determinação da Atividade Metanogênica Específica - AME. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

GUTFREUND, H. **Kinetics for the Life Sciences: Receptors, transmitters and catalysts**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1995.

HILL, A. V. **The Combinations of Haemoglobin with Oxygen and with Carbon Monoxide**. I. ed. [S.l.]: Biochem J., v. 7, 1912.

INSTITUTO BUTANTAN. Quanto tempo demora para adquirir imunidade após tomar a vacina contra a Covid-19? **Instituto Butantan**, 2021. Disponível em:

<<https://butantan.gov.br/noticias/quanto-tempo-demora-para-adquirir-imunidade-apos-tomar-a-vacina-contr-a-covid-19>>. Acesso em: 06 jun. 2021.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Coronavírus Brasil. **Ministério da Saúde**, 2021. Disponível em: <<https://covid.saude.gov.br/>>. Acesso em: 06 jun. 2021.

MORGAN, P. H.; MERCER, L. P.; FLODIN, N. W. **General model for Nutricional responses of higher organisms**. [S.l.]: Proc. Nat. Acad. Sci, v. 72, 1975.

OUR WORLD IN DATA. Coronavirus (COVID-19) Vaccinations. **Our World In Data**, 2021. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/covid-vaccinations?country=BRA>>. Acesso em: 06 jun. 2021.

PENNA, J. A. **Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica**. São Paulo: Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1994.

RATKOWSKY, D. A. **Nonlinear Regression Modeling**. Nova York: Marcel Dekker Inc., 1983.

SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. **Nonlinear Regression**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

SOTO, M.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set-up. **Water Res.**, New York, v. 27, n. 8, p. 1361-1376, 1993.

EL AFERNI, A.; GUETTARI, A.M.; TAJOURI, T. Mathematical model of Boltzmann's sigmoidal equation applicable to the spreading of the coronavirus (Covid-19) waves. **Environmental Science and Pollution Research**, 1-9, 2020. DOI:10.1007/s11356-020-11188-y

WU, K., et al. Generalized logistic growth modeling of the COVID-19 outbreak: comparing the dynamics in the 29 provinces in China and in the rest of the world. **Nonlinear Dynamics** 101: 1561-1581, 2020. DOI:10.1007/s11071-020-05862-6

## ANEXO A – AME de Lodos Anaeróbios com Função de Boltzmann

```

#Modelo de Boltzmann

#Fornecer valores iniciais de A1, A2,x0 e dx

#x0 é o ponto de inflexão

## Leitura dos dados ##

      dados<-read.table(file="ame.txt",header=T,sep="\t",dec=",")

      x<-dados$Dias

      y<-dados$mI

## Funções##

      F<-function(x,A1,A2,x0,dx)((A1-A2)/(1+exp((x-x0)/dx))+A2)

#####Valores iniciais#####

A1=-78.143

A2=516.017

x0=1.949

dx=0.996

#####

      ## Mínimos quadrados: ##

      F.nls<-nls(y~F(x,A1,A2,x0,dx),start=list(A1=A1,A2=A2,x0=x0,dx=dx))

library("qpcR")

# R2 pelo pacote qpcR

      R2<-Rsq(F.nls)

# Calcula intervalo de confiança dos parâmetros

      IC<-confint(F.nls)

#Calcula os resíduos

      #residuos<-summary(F.nls)$resid

print("Parâmetros do modelo de Boltzmann" )

      print(coef(F.nls))

print(R2)

      print("Intervalos de Confiança")

      print(IC)

print("Resumo estatístico")

      print(summary(F.nls))

print("Soma de quadrado dos resíduos (menor melhor)")

      sqr <- deviance(F.nls)

```

```

print(sqr)

## Gráfico ##
#Ajustar a escala dos eixos#
ymax<-500
xmax<-5
plot(y~x,xlim=range(0,xmax),pch=16,ylim=range(0,ymax),xlab="Tempo/dias",ylab="",
     main="",cex.main=1.0,xaxp=c(0,xmax,10),yaxp=c(0,ymax,10))
     title(ylab=expression("Metano acumulado/ml"), line=2.2, cex.lab=1)
F.prev<-predict(F.nls,newdata=list(x=seq(0,xmax,length=500)),se.fit=T)
lines(F.prev~seq(0,xmax,length=500),lwd=2,col="red")
upIC<-F.prev+qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
loIC<-F.prev-qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
lines(upIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")
lines(loIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")
legend("bottomright", legend=c("Experimental", "Modelo de Boltzmann", "Banda de confiança"),
      lty=c(NA,1,1), col=c(1,"red","blue"), lwd=2, bty="n", pch=c(16,NA,NA))
legend(x=0,y=500,legend="Atividade Metanogênica Específica de lodos anaeróbios",bty="n")

```

## ANEXO B – AME de Lodos Anaeróbios com Função de Weibull

```

#Modelo de Weibull
#Fornecer valores iniciais de a, b,c e d
## Leitura dos dados ##
dados<-read.table(file="ame.txt",header=T,sep="\t",dec=",")
x<-dados$Dias
y<-dados$ml
## Funções##
#F<-function(x,a,b,c,d)(a+(b-a)*exp(-c*x^d))
#Função com reparametrização beta=a-b:
F<-function(x,a,beta,c,d)(a-beta*exp(-c*x^d))
#*****Valores iniciais: linearização +manipulate*****#
a=530
#b=2.5
beta=530
c=0.16

```

```

d=1.8

#####

      ## Mínimos quadrados: ##
      #F.nls<-nls(y~F(x,a,b,c,d),start=list(a=a,b=b,c=c,d=d))
      F.nls<-nls(y~F(x,a,beta,c,d),start=list(a=a,beta=beta,c=c,d=d))

library("qpcR")

# R2 pelo pacote qpcR
      R2<-Rsqr(F.nls)

# Calcula intervalo de confiança dos parâmetros
      IC<-confint(F.nls)

#Calcula os resíduos
      residuos<-summary(F.nls)$resid

print("Parâmetros do modelo de Weibull" )
      print(coef(F.nls))

print(R2)

      print("Intervalos de Confiança")
      print(IC)

print("Resumo estatístico")
      print(summary(F.nls))

print("Soma de quadrado dos resíduos (menor melhor)")
      sqr <- deviance(F.nls)
      print(sqr)

      ## Gráfico ##

#Ajustar a escala dos eixos#
      ymax<-500
      xmax<-5

plot(y~x,xlim=range(0,xmax),pch=16,ylim=range(0,ymax),xlab="Tempo/dias",ylab="",
main="",cex.main=1.0,xaxp=c(0,xmax,10),yaxp=c(0,ymax,10))
      title(ylab=expression("Metano acumulado/ml"), line=2.2, cex.lab=1)

F.prev<-predict(F.nls,newdata=list(x=seq(0,xmax,length=500)),se.fit=T)
      lines(F.prev~seq(0,xmax,length=500),lwd=2,col="red")
      upIC<-F.prev+qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
      loIC<-F.prev-qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
      lines(upIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")

```

```

lines(loIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")
legend("bottomright", legend=c("Experimental", "Modelo de Weibull", "Banda de confiança"),
      lty=c(NA,1,1), col=c(1,"red","blue"), lwd=2, bty="n", pch=c(16,NA,NA))
legend(x=0,y=500,legend="Atividade Metanogênica Específica
de todos anaeróbios",bty="n")

```

## ANEXO C – Processos Cinéticos do Estado Sólido com Função de Weibull

```

#Modelo de Weibull
#Fornecer dados ti e Di
#Fornecer valores iniciais de a, b,c e d
## Leitura dos dados ##
      dados<-read.table(file="cinetica.txt",header=T,sep="\t",dec=",")
      x<-dados$t2
      y<-dados$D2
## Funções##
      F<-function(x,a,b,c,d)(a-(a-b)*exp(-(c*x)^d))
#*****Valores iniciais*****#
a=99
b=77
c=0.0018
d=4.72
#*****#
      ## Mínimos quadrados: ##
      F.nls<-nls(y~F(x,a,b,c,d),start=list(a=a,b=b,c=c,d=d))
library("qpcR")
# R2 pelo pacote qpcR
      R2<-Rsqr(F.nls)
# Calcula intervalo de confiança dos parâmetros
      IC<-confint(F.nls)
#Calcula os resíduos
      residuos<-summary(F.nls)$resid
print("Parâmetros do modelo de Weibull" )

```



```

        print(coef(F.nls))
print(R2)
        print("Intervalos de Confiança")
        print(IC)
print("Resumo estatístico")
        print(summary(F.nls))
print("Soma de quadrado dos resíduos (menor melhor)")
        sqr <- deviance(F.nls)
        print(sqr)
        ## Gráfico ##
#Ajustar a escala dos eixos#
        ymin<-70
        ymax<-120
        xmax<-2000
plot(y~x,xlim=range(0,xmax),pch=16,ylim=range(ymin,ymax),xlab="Tempo/minutos",ylab="",
main="",cex.main=1.0,xaxp=c(0,xmax,10),yaxp=c(ymin,ymax,10))
        title(ylab=expression("Dureza/HV"), line=2.2, cex.lab=1)
F.prev<-predict(F.nls,newdata=list(x=seq(0,xmax,length=500)),se.fit=T)
        lines(F.prev~seq(0,xmax,length=500),lwd=2,col="red")
        upIC<-F.prev+qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
        loIC<-F.prev-qt(.975,summary(F.nls)$df[2])*summary(F.nls)$sigma
        lines(upIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")
        lines(loIC~seq(0,xmax,length=500),col="blue")
legend("bottomright", legend=c("Experimental", "Modelo de Weibull","Banda de confiança"),
        lty=c(NA,1,1), col=c(1,"red","blue"), lwd=2, bty="n", pch=c(16,NA,NA))
legend(x=100,y=122,legend=expression("Variação da dureza da liga Cu-3%Al-5%Ag"~~~350*degree*C),bty="n")
#legend(x=100,y=120,legend=expression(300*degree*C),bty="n")

```