UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química

Natália Regina de Souza Araujo

ESTUDO DA CINÉTICA DE MATERIAIS COMPLEXOS:

modelos de reação e de distribuição de energia de ativação através de redes neurais de Hopfield

Belo Horizonte 2021 UFMG/ICEX/DQ. 1432 D. 775

Natália Regina de Souza Araujo

ESTUDO DA CINÉTICA DE MATERIAIS COMPLEXOS:

modelos de reação e de distribuição de energia de ativação através de redes neurais de Hopfield

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Rita de Cássia de Oliveira Sebastião

Belo Horizonte 2021

Ficha Catalográfica

Araujo, Natália Regina de Souza A663e Estudo da cinética de materiais complexos 2021 [manuscrito] : modelos de reação e de distribuição de D energia de ativação através de redes neurais de Hopfield / Natália Regina de Souza Araujo. 2021. 79 f. : il. Orientadora: Rita de Cássia de Oliveira Sebastião. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química. Inclui bibliografia. 1. Físico-química - Teses. 2. Cinética química -Teses. 3. Coque de petróleo - Teses. 4. Lodo de esgoto - Teses. 5. Redes neurais (Computação) - Teses. 6. Combustíveis sólidos - Teses. I. Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, Orientadora. II. Título.

CDU 043

Elaborada por Sérgio Ferreira da Silva - CRB6-2719.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudo da Cinética de Materiais Complexos: Modelos de Reação e de Distribuição de Energia de Ativação Através de Redes Neurais de Hopfield"

Natalia Regina de Souza Araujo

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião - Orientadora UFMG

> Profa. Arilza de Oliveira Porto UFMG

Profa. Vânya Márcia Duarte Pasa UFMG

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Arilza de Oliveira Porto**, **Membro**, em 22/02/2021, às 12:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº 10.543, de 13</u> <u>de novembro de 2020</u>.

Documento assinado eletronicamente por Rita de Cassia de Oliveira Sebastiao, Coordenador(a), em

22/02/2021, às 12:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº</u> <u>10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.

SEI/UFMG - 0572952 - Folha



Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa**, **Professora do Magistério Superior**, em 23/02/2021, às 22:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?</u> <u>acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0</u>, informando o código verificador **0572952** e o código CRC **EC3BAEA5**.

Referência: Processo nº 23072.208063/2021-05

SEI nº 0572952

Aos meus pais Augusto e Márcia.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me acompanharam durante esta etapa da minha vida que foi o mestrado.

Ao Laboratório de Problemas Inversos por ser um ambiente tão acolhedor que me proporcionou grande crescimento profissional. Em destaque, a minha orientadora Rita Sebastião, espero que tenhamos muitos anos de colaboração ainda!

Agradeço a minha família Augusto, Márcia e Camila por todo carinho e por sempre apoiarem as minhas escolhas de vida.

Ao Bernardo por sonhar comigo e estar sempre ao meu lado.

Neste período, tive o prazer de trocar ideias com professores e colegas que fortaleceram meu amor pela química. Em especial ao Álvaro, Bárbara, Catarina e Tiago.

"As pessoas pensam que sonhos não são reais apenas porque não são feitos de matéria, de partículas. Sonhos são reais. Mas eles são feitos de pontos de vista, de imagens, de memórias e trocadilhos..." **Neil Gaiman**

RESUMO

O estudo cinético da decomposição térmica de sólidos fornece informações essenciais sobre o comportamento térmico de um sistema e suas possíveis aplicações industriais. A determinação correta do tripleto cinético (energia de ativação, fator de frequência e parâmetros do modelo reacional) depende, sobretudo, da escolha do modelo cinético mais adequado para descrever o sistema. Para avaliar o coque verde de petróleo e lodo da estação de tratamento de esgoto de Belo Horizonte foram utilizadas três metodologias de cinética: análise isoconversional, modelo empírico de Cai-Liu e modelo de distribuição de energia de ativação (DAEM). As duas últimas foram otimizadas por rede neural de Hopfield (RNH). A determinação da distribuição de energia de ativação, através do algoritmo RNH, foi realizada pela primeira vez neste trabalho e dados simulados foram utilizados para validar o código computacional desenvolvido. O coque verde de petróleo apresentou o menor erro de ajuste utilizando a equação de Cai-Liu que aponta para uma reação com contribuição dos modelos de Avrami-Erofeev e de primeira ordem. Os parâmetros cinéticos que melhor representam a decomposição do coque são $k_0 = 3,1009e6 \ min^{-1}$ e $E_0 = 112,51 \ kJ. \ mol^{-1}$. Já o lodo da estação de tratamento de esgoto apresentou uma cinética multi etapas melhor representada um processo 5-DAEM, Os parâmetros cinéticos que melhor representam a decomposição do lodo são $k_0 = 1,26e10 min^{-1}$ e $E_0 =$ 83,984; 111,328; 119,140; 130,859 e 146,375 kJ. mol^{-1} .

Palavras-chave: Modelos reacionais, DAEM, rede artificial de Hopfield, combustível sólido, coque verde de petróleo, lodo de estação de tratamento de esgoto

ABSTRACT

The kinetic study of thermal decomposition of solids provides essential information about the thermal behavior of a system and its possible industrial applications. The correct determination of the kinetic triplet (activation energy, frequency factor, and parameters of the reaction model) depends, above all, on the choice of the most appropriate kinetic model to describe the system. To evaluate the green petroleum coke and sewage sludge, three kinetic analysis methods were used: isoconversional analysis, Cai-Liu empirical model, and distribution activation energy model (DAEM). The last two were optimized by Hopfield's neural network (HNN). The determination of the activation energy distribution, using the HNN algorithm, was performed for the first time in this work and simulated data were used to validate the computational code developed. The green petroleum coke was better adjusted using the Cai-Liu equation, which points to a reaction with the contribution of Avrami-Erofeev and first-order models. The kinetic parameters that best represent the coke decomposition are $k_0 = 3,1009e6 \ min^{-1}$ e $E_0 =$ $112,51 kJ.mol^{-1}$. The sewage sludge presented multi-stage kinetics represented by a 5-DAEM process. The kinetic parameters that best represent the sludge decomposition are $k_0 = 1,26e10 \ min^{-1}$ e $E_0 = 83,984$; 111,328; 119,140; 130,859 e 146,375 kJ. mol⁻¹.

Key-words: Reaction models, DAEM, Hopfield artificial network, solid fuel, green petroleum coke, sewage sludge

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Obtenção de energia de ativação e fator pré-exponencial segundo os métodos Miura e KAS.	27
Figura 2.2 – Esquema para rede neural de Hopfield com n neurônios	34
Figura 3.1 – Metodologia geral da dissertação	35
Figura 3.2 – Aprendizado dos neurônios e possíveis resultados	38
Figura 3.3 – Dados simulados em três razões de aquecimento: 5 (linha sólida azul), 10 (linha tracejada laranja) e 20 <i>K.min</i> – 1 (linha pontilhada azul) com adição de ruido de (A) 0,01 (B) 0,05 (C) 0,10	40
Figura 3.4 – Foto da amostra de coque verde de petróleo utilizada	42
Figura 3.5 – Foto da amostra de lodo da estação de tratamento de esgoto	44
Figura 3.6 – Obtenção das curvas experimentais para estudo cinético	45
Figura 4.1 – Erros residuais para os algoritmos LM (○ azul) e RNH (□ vermelho) para o (A) Caso 1 (B) Caso 2 (C) Caso 3 e (D) Caso 4	48
Figura 4.2- Caso 1 (A) Dados simulados sem adição de ruído (o), e ajuste para algoritmo LM (linha azul pontilhada) e ajuste recuperado pela RNH (linha tracejada vermelha). (B) Função distribuição de energia de ativação simulada (linha sólida preta), recuperada por LM (linha azul pontilhada), e por RNH (linha vermelha tracejada)	49
Figura 4.3 – Caso 2 (A) Dados simulados sem adição de ruído (o), e ajuste para algoritmo LM (linha azul pontilhada) e ajuste recuperado pela RNH (linha tracejada vermelha). (B) Função distribuição de energia de ativação simulada (linha sólida preta), recuperada por LM (linha azul pontilhada), e por RNH (linha vermelha tracejada)	50
Figura 4.4 – Caso 4. Função distribuição usada na simulação (linha preta sólida), condição inicial (linha verde ponto-tracejada), <i>f(Ea)</i> recupearada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada). Os ruídos adicionados são (A) 0,04 (B) 0,05 (C) 0,10	51
Figura 4.5 Função distribuição determinada pelo método Miura (linha sólida preta) e pelos algortimos LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para o Caso 2	53
Figura 4.6 - Curvas experimentais em três razões de aquecimento: 5 (azul ○), 10 (vermelho □) e 20 (verde Δ) <i>K</i> . <i>min</i> − 1 para amostra de CVP	54
Figura 4.7 – Ajuste isoconversional (linha preta sólida) para tratamento dos dados experimentais (●) do CVP	55
Figura 4.8 - Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para diferentes graus de conversão do coque de petróleo através do método Miura	56
Figura 4.9 – Função distribuição de energia de ativação recuperada pelo método Miura	57
Figura 4.10 - Dados experimentais de coque de petróleo (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada) (b) LM (linha azul pontilhada)	58

Figura 4.11 - <i>fEa</i> recuperada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para metodologia DAEM	59
Figura 4.12 – Dados experimentais de coque de petróleo (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada) e (B) ajuste LM (linha azul pontilhada)para o modelo de Cai e Liu	61
Figura 4.13 - Curvas experimentais em três razões de aquecimento: 5 (azul ○), 10 (vermelho □) e 15 (verde Δ) <i>K.min</i> – 1 para amostra de lodo de ETE	62
Figura 4.14 - Ajuste isoconversional (linha preta sólida) para tratamento dos dados experimentais (●) do lodo de ETE	63
Figura 4.15 - Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para diferentes graus de conversão do coque de petróleo através do método Miura	64
Figura 4.16 – Função distribuição de energia de ativação recuperada pelo método Miura	65
Figura 4.17 - Dados experimentais de lodo da ETE (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada (B) ajuste LM (linha azul pontilhada)	66
Figura 4.18 - <i>fEa</i> recuperada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para metodologia DAEM	67
Figura 4.19 – Dados experimentais de lodo de ETE (o), ajuste LM (linha azul pontilhada) e ajuste RNH (linha vermelha tracejada) para o modelo de Cai e Liu	69
Figura 4.20 - Difração de raios X do resíduo da amostra após tratamento térmico	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas da amostra de CVP 0-15mm	42
Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos recuperados pelos métodos Miura e KAS em dados simulados 2-DAEM. Unidades $E = kJ.mol - 1e k = min - 1$	52
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos para o modelo DAEM por Miura, LM e RNH	53
Tabela 4.3 – Índice de correlação linear, r2 , do ajuste isoconversional para a amostra de CVP	55
Tabela 4.4 – Parâmetros recuperados para $f(Ea)$ pela metodologia isoconversional e DAEM para os dados de coque de petróleo. Unidades $E = kJ.mol - 1e \ k = min - 1$	59
Tabela 4.5 – Parâmetros para a equação de Cai e Liu otimizados pelos algoritmos de LM e RNH. Unidades $E = kJ. mol - 1e k = min - 1$	60
Tabela 4.6 – Índice de correlação linear, r2 , do ajuste isoconversional para a amostra de lodo de ETE	63
Tabela 4.7 – Parâmetros recuperados para $f(Ea)$ pela metodologia isoconversional e DAEM para os dados de lodo de ETE. Unidades $E = kJ.mol - 1$, $\sigma = kJ.mol - 1e \ k = min - 1$	67
Tabela 4.8 – Parâmetros para a equação de Cai e Liu otimizados pelos algoritmos de LM e RNH. Unidades $E = kJ. mol - 1e k = min - 1$	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1- Expressão diferencial e integrada para alguns modelos de reação	23
Quadro 2-2- Expressão algébrica para os modelos cinéticos convencionais e os parâmetros correspondentes para a equação de Cai e Liu	24
Quadro 2-3- Estudos cinéticos de sólidos, sua metodologia e parâmetros cinéticos recuperados	30

NOMENCLATURA

- E_a Energia de ativação
- E₀ Energia de ativação principal da função distribuição
- f(E) Função distribuição da energia de ativação
- g Dado experimental
- m massa
- K kernel
- k_0 Fator pré exponencial
- R Constante dos gases ideais
- t Tempo
- T Temperatura
- w Fator peso

SÍMBOLOS GREGOS

- α grau de conversão da reação
- β razão de aquecimento isoconversional
- σ parâmetro de distribuição

ABREVIAÇÕES E SIGLAS

- CePTS Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento
- CVP Coque verde de petróleo
- DAEM Modelo de distribuição de energia de ativação (Distribution of activation energy model)
- ETE Estação de tratamento de esgoto

ICTAC – Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*)

- KAS Kissinger-Akahira-Sunose
- PXRD Difração de Raio-X (Powder X-Ray Diffraction)
- RNH Rede neural de Hopfield
- TG Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS	21
2.2	METODOLOGIAS ISOCONVERSIONAIS	25
2.3	MODELO DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO (DAEM)	27
2.4	APLICAÇÃO DOS MODELOS REACIONAIS	30
2.5	ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO	31
2.5.1	Levenberg-Marquardt	31
2.5.2	Rede Neural Artificial	32
3	METODOLOGIA	35
3.1	REDE NEURAL DE HOPFIELD PARA DETERMINAÇÃO DO DAEM	36
3.2	REDE NEURAL DE HOPFIELD PARA DETERMINAÇÃO DO TRIPLETO CINÉTICO PELO MODELO DE CAI E LIU	38
3.3	TESTE COM DADOS SIMULADOS	40
3.4	ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO COQUE VERDE DE PETRÓLEO	41
3.5	ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO LODO DE ESGOTO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO	43
3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (PXRD)	46
3.8	PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	DADOS SIMULADOS PARA TESTE DA RNH PARA METODOLOGIA DAEM	48
4.2	RESULTADO ISOCONVERSIONAL COMO CONDIÇÃO INICIAL PARA DAEM	52
4.3	COQUE VERDE DE PETRÓLEO	54

REFERÉ	ÊNCIAS	75
5	CONCLUSÕES	72
4.4	LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO	62

1 INTRODUÇÃO

O estudo da cinética de um material busca medir e parametrizar a evolução de algum fenômeno relacionado a ele. É o caso da termogravimetria (TG), que é uma técnica analítica que mede a variação de massa em função do tempo ou temperatura quando um sistema é termicamente estimulado. As medidas TG têm uma alta precisão, com condições experimentais bem controladas de fluxo de gás e controle de temperatura. Estas, através de metodologias adequadas, permitem recuperar informações químicas importantes para processos térmicos como combustão e volatilização (VÁRHEGYI *et al.*, 2009).

Neste sentido, busca-se obter o chamado tripleto cinético que consiste em fator de frequência, energia de ativação e modelo de reação. Definir o melhor modelo de reação é imprescindível para obter percepções mecanicistas sobre o processo térmico e uma melhor confiança nos valores obtidos para os outros parâmetros (SCHICK; VYAZOVKIN; KOGA, 2008).

O tripleto cinético usado para compreender o comportamento térmico de um material, permite inferir informações sobre sua composição, pureza e possível aplicação industrial como, por exemplo, se este possui características de um combustível sólido ou não. O fator de frequência e energia de ativação são usados para comparar a reatividade entre os combustíveis (CZAJKA *et al.*, 2016). Um combustível sólido deve apresentar um valor de energia de ativação menor do que seu poder calorífico, o que indica que a energia gasta para iniciar o fenômeno é menor do que a energia liberada durante seu processo.

Diversas abordagens matemáticas buscam ajustar os dados experimentais e recuperar a informação química sobre o processo térmico estudado. Nestas se destacam as metodologias isoconversionais e a determinação dos modelos cinéticos. Para materiais complexos, como é o caso de combustíveis sólidos, também é comum o uso do modelo de distribuição de energia de ativação (DAEM) (CZAJKA *et al.*, 2016; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Em 2016, foi realizado o 16° congresso da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em Orlando. Foi relatado durante esta última edição, o aumento em pesquisas em relação a reações complexas com abordagens multi etapas. Esta é uma área de grande interesse na cinética visto que há um crescimento em estudos de novos sistemas com diferentes propostas de aplicações térmicas. (VYAZOVKIN *et al.*, 2020)

Quanto mais complexo o sólido, mais complexo é recuperar sua informação cinética. Para tanto, não só como escolher a melhor metodologia de modelo de reação, um otimizador robusto se faz necessário para obter o máximo de informação cinética frente a dados ruidosos e que se distanciam dos modelos ideais matemáticos. O uso de redes neurais artificiais já provou ser uma importante ferramenta para problemas físico-químicos e neste trabalho se destacará a rede neural de Hopfield (RNH) para determinação da função de distribuição de energia de ativação e parâmetros cinéticos do modelo geral de Cai e Liu usando dados experimentais (ARAUJO *et al.*, 2020; FERREIRA, B. D. L. *et al.*, 2018). O algoritmo adaptado da RNH para a metodologia DAEM será uma ferramenta inédita neste trabalho. Além disso, o estudo da cinética com os dados termogravimétricos experimentais do coque verde de petróleo da Petrobrás e do lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) doméstico de Belo Horizonte serão apresentados pela primeira vez aqui.

A dissertação está estruturada em: introdução, conceitos gerais, metodologia, resultados e discussão, e conclusão. O capítulo 2 consiste na revisão da literatura, sendo que nas seções 2.1 a 2.3 serão apresentados alguns conceitos importantes para a cinética de decomposição térmica de sólidos com os principais modelos matemáticos. A seção 2.4 reúne alguns trabalhos publicados nos últimos 5 anos em relação a materiais complexos e combustíveis sólidos. A seção 2.5 se dedica a introduzir os algoritmos de otimização que serão utilizados para recuperar a informação química.

O capítulo 3 trará uma abordagem mais aprofundada do que será feito na dissertação, como a adaptação da rede neural de Hopfield para as metodologias

DAEM e determinação paramétrica do modelo Cai e Liu. Além da apresentação dos materiais que serão utilizados.

O coque verde de petróleo (CVP) obtido na Refinaria Gabriel Passos e o lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) doméstico de Belo Horizonte serão usados para ilustrar a rotina de estudo da cinética e a aplicabilidade da rede neural artificial em duas abordagens matemáticas: DAEM e determinação de parâmetros do modelo Cai e Liu.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de uma rede neural de Hopfiled (RNH) para determinação da função distribuição de energia de ativação em sistemas complexos. Serão realizados estudos de dados simulados, para a validação da rede, e aplicação em sistemas reais, como o coque verde de petróleo e lodo da estação de tratamento de esgoto. Para o estudo destes sistemas reais, a metodologia desenvolvida (RNH-DAEM) será comparada à tradicional metodologia isoconversional. Também será realizada a aplicação de outra rede neural de Hopfield nestes dados experimentais, que será na determinação do tripleto cinético (energia de ativação, fator de frequência e parâmetros do modelo de Cai-Liu). Neste caso, a abordagem é paramétrica e as três metodologias serão confrontadas. DESTACAR INÉDITO

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral da dissertação, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Escrever programas computacionais para RNH-DAEM e determinação dos parâmetros da função distribuição utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) em MATLAB™.
- Escrever programas computacionais para as análises isoconversionais e RNH para determinação dos parâmetros do modelo de Cai e Liu em MATLAB™.
- Comparar as duas metodologias com dados simulados.
- Aplicar as metodologias em dados experimentais.
- Definir, através de um estudo da cinética, a melhor forma de descrever a cinética de degradação térmica dos sólidos, coque verde de petróleo e lodo da ETE.

Com relação ao material apresentado na dissertação, é importante ressaltar:

- O estudo da cinética do coque verde de petróleo foi publicado na forma de artigo na revista Thermochimica acta, com o título : "Kinetic models and distribution of activation energy in complex systems using Hopfield Neural Network". Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060312030
 7620?dgcid=coauthor. Acessado em 12/01/2021.
- O estudo da cinética do lodo de estação de tratamento de esgoto está em processo de redação e será submetido como um artigo no futuro.
- O lodo também será discutido em forma de apresentação oral no 14° Seminário Nacional de Resíduos Sólidos que ocorrerá em março de 2021. Disponível em: <u>https://snrs.com.br/</u>. Acessado em 12/01/2021.
- A divulgação científica desta metodologia foi discutida no I Congresso de Inovação e Popularização da Ciência com o título: "Desafios e perspectivas em estudos de cinética química desenvolvidos durante a Covid-19". Disponível em:

https://drive.google.com/file/d/18bX6koCHdmMhXJ4oN4aPHpXg0 RCoc74v/view. Acessado em 12/01/2021.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cinética de decomposição térmica de sólidos

A análise térmica investiga fenômenos que são estimulados pela temperatura. A variação de uma propriedade física pode ser medida experimentalmente e, quando esta é a massa, chamamos de análise termogravimétrica que é amplamente utilizada em reações na fase condensada (líquida ou sólida). A extensão da reação é estudada em termo do grau de conversão, α , em que temos a normalização da massa de reagente no tempo pela massa total variada,

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} \ (2.1.1)$$

Em que m_0 é a massa inicial da amostra, m(t) é a massa no tempo $t \in m_f$ é a massa no final do processo estudado. Quando $\alpha = 0$, temos o momento inicial e em $\alpha = 1$, o final do fenômeno.

Matematicamente, a variação da reação é baseada em um processo de única etapa dada por,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)f(\alpha) \ (2.1.2)$$

Em que *T*, é a temperatura, k(T) é a constante de velocidade, que segue a lei de Arrhenius e *R*, a constante do gás ideal. O conjunto de parâmetros experimentais: energia de ativação, *E*, fator pré exponencial, k_0 e modelo de reação, $f(\alpha)$, é chamado de tripleto cinético e seus valores serão característicos para o tipo de reação e material estudado (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

A Equação 2.1.1 pode ser utilizada considerando os dados experimentais de massa, em qualquer condição de aquecimento que a amostra é submetida. No

entanto, para um experimento em que a razão de aquecimento ocorra de forma constante, temos

$$\beta = \frac{dT}{dt} = cte.\,(2.1.3)$$

Esta condição experimental, chamada de isoconversional, tem como equação da cinética da reação é representada por

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) (2.1.4)$$

As metodologias que adotam esta equação consideram uma única etapa de reação e são amplamente utilizadas no estudo cinético de reações térmicas. Entre elas, destacam-se as metodologias de ajuste dos dados experimentais a partir da determinação dos modelos, $f(\alpha)$, e as metodologias sem a utilização de nenhum modelo (BROWN, 2001).

Os modelos cinéticos, $f(\alpha)$, são propostos considerando a geometria do arranjo molecular, o processo de difusão do material, o fenômeno de nucleação e/ou contração da superfície ou do volume, que governam o processo de conversão do material. O modelo de reação pode ser dado na sua forma diferencial, $f(\alpha)$, ou integrada, $g(\alpha)$, Equação 2.1.5. A forma $g(\alpha)$ buscará ser semelhante à curva experimental.

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} (2.1.5)$$

Alguns modelos de reação na forma diferencial e integrada estão disponíveis no Quadro 2-1.

Fenômeno	Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reação química	Primeira ordem	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Reação química	n-ésima ordem	FN	$(1-\alpha)^n$	$(1-\alpha)^{1-n}-1/n-1$
Nucleação	Avrami- Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Difusão	Bidimensional	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Contração	Área	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$

Quadro 2-1- Expressão diferencial e integrada para alguns modelos de reação

Estes modelos de reação convencionais podem falhar em representar sistemas reais que se desviam do ideal. Para superar esta limitação, modelos cinéticos empíricos são utilizados. Šestak e Berggren (1971) introduziram a equação,

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p (2.1.6)$$

Os parâmetros m, $n \in p$ irão representar os diferentes modelos. Esta equação é usualmente simplificada considerando p = 0. Uma destas propostas de simplificação foi feita por Cai e Liu (2009), que é a Equação 2.1.7 e apresenta bons resultados em dados experimentais.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - q\alpha)^n (2.1.7)$$

Os parâmetros m, $n \in q$ foram otimizados para obter seus valores correspondentes aos modelos convencionais e podem ser vistos no Quadro 2-2. A otimização dos parâmetros com dados experimentais deve utilizar o quadro como guia para entender as possíveis contribuições dos fenômenos para a reação estudada.

Modelo	$f(\alpha)$	m	n	q		
Ordem de reação						
F0/R1	1	0	0	1		
F1	$(1-\alpha)^1$	0	1	1		
F2	$(1 - \alpha)^2$	0	2	1		
F3	$(1-\alpha)^3$	0	3	1		
	Contração geomé	trica				
R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	0	1/2	1		
R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	0	2/3	1		
	Nucleação					
Prout-Tompkins (B1)	$\alpha(1-\alpha)$	1	1	1		
Avrami-Erofeev (A1.5)	$\frac{3}{2}(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	0.337951	0.856039	1.002758		
Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)(-\ln{(1-\alpha)})^{1/2}$	0.51148	0.793815	1.003138		
Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)(-\ln{(1-\alpha)})^{2/3}$	0.686443	0.733121	1.003553		
Avrami-Erofeev (A4) $\frac{4(1-\alpha)(-\ln{(1-\alpha)})^{3/4}}{-\alpha}$		0.775036	0.703294	1.003780		
Difusão						
Difusão em 1-D (D1)	$^{2}/_{\alpha}$	-1	0	0		
Difusão em 2-D (D2)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	-1,002367	0,507436	0,935544		
3-D Jander (D3)	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]}$	-1,001987	1,001608	0,975270		
3-D Ginstling- Brounshtein (D4)	$\frac{3(1-\alpha)^{1/3}}{2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]}$	-1,002229	0,666892	0,963165		

Quadro 2-2- Expressão algébrica para os modelos cinéticos convencionais e os parâmetros correspondentes para a equação de Cai e Liu

3-D Zhuralev-Lesokin-
Tempelman (D5)
$$\frac{3(1-\alpha)^{5/3}}{2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]} -1,001073 \quad 2,022097 \quad 0,981946$$

Esta é uma metodologia de única etapa, em que se obtém um único valor de k_0 , $E \in f(\alpha)$ através dos parâmetros empíricos. Apesar de amplamente utilizados, diversos materiais não costumam decompor termicamente por uma única etapa e sim multi etapas. É o caso de derivados de petróleo, polímeros e biomassas que são materiais complexos devido a sua composição e que, durante o processo de decomposição, liberam diferentes classes de voláteis. Uma outra metodologia amplamente utilizada no estudo da cinética de materiais, são os métodos isoconversionais que serão abordados na seção 2.2.

2.2 Metodologias isoconversionais

A teoria isoconversional tem como princípio que para diferentes razões de aquecimento, a variação da reação a um grau de conversão constante depende apenas da temperatura (BURNHAM, 2017). O que pode ser mostrado trabalhando a Equação 2.1.2,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} (2.2.1)$$

Como α é constante, consequentemente, $f(\alpha)$ também será e o segundo termo do lado direito da equação se anula. Portanto,

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k_0 - E/RT}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} (2.2.2)$$
$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} (2.2.3)$$

Utilizando esta dependência é possível obter os valores de energia de ativação para cada grau de conversão sem depender de um modelo de reação. Este é o motivo desta metodologia também ser conhecida como *model free*. Apesar de não adotar nenhum modelo para a determinação da energia de ativação, esta metodologia reconhece que um modelo de reação rege o fenômeno de decomposição térmica de um sólido. Em alguns modelos, para obter o fator pré exponencial é necessário assumir um modelo de reação que, por simplicidade, costuma ser o de primeira ordem, *F*1.

A Equação 2.1.5 para uma condição isoconversional será da forma,

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\beta} dT \ (2.2.4)$$

A integral de temperatura não possui uma solução analítica e diversos métodos buscam fazer uma aproximação. Neste trabalho será utilizado os métodos KAS e Miura cujas equações são descritas por (KISSINGER, 1957; MIURA; MAKI, 1998; VYAZOVKIN; DOLLIMORE, 1996),

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} = a - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$$
(2.2.5)

Em que para o modelo Miura, $a = \ln \left(\frac{k_{0,\alpha}R}{E_{\alpha}}\right) + 0.6045$ e para o KAS, $a = \ln \left(\frac{k_{0,\alpha}R}{E_{\alpha}a(\alpha)}\right)$.

Para ter confiabilidade nestes parâmetros experimentais, é preciso no mínimo três curvas experimentais para o cálculo e uma variação de grau de conversão de 0,05 a 0,9 para que todo o processo seja estudado (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Isto irá garantir um ajuste adequado no tratamento experimental e que haja a compreensão do processo global. A obtenção dos valores de *E* e k_0 para cada α pelo tratamento gráfico $\ln \frac{\beta}{T^2} \times \frac{1}{T}$ está sumarizada na Figura 2.1.



Figura 2.1 - Obtenção de energia de ativação e fator pré-exponencial segundo os métodos Miura e KAS.

Métodos isoconversionais apesar de serem de única etapa podem ser utilizados para estudar materiais complexos como um estudo primário, dando evidências que o fenômeno ocorre por multi etapas. Exemplos destas evidências são: um baixo ajuste na linearização na etapa 2 indicada na Figura 2.1 e uma variação significativa dos valores de energia de ativação durante a conversão. Isto porque para um processo de única etapa, seria esperado que a energia de ativação se mantivesse constante ao longo da conversão. Analisando os valores de *E* obtidos ao longo de α , caso $E_{máx} - E_{min} > 20\% E_{média}$, há um forte indício de uma cinética mais complexa envolvendo multi etapas (ARENAS; NAVARRO; MARTÍNEZ, 2019; VYAZOVKIN *et al.*, 2020).

2.3 Modelo de Distribuição de Energia de Ativação (DAEM)

A metodologia DAEM é amplamente utilizada para materiais complexos. A teoria propõe que o processo de decomposição é regido por uma série infinita de i-reações paralelas e independentes que são expressas por uma distribuição f(E).

Para tanto, cada reação irá contribuir para o processo total e a Equação 2.1.4 é reescrita como,

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{k_i(E_i, T)}{\beta} (1 - \alpha_i)^n (2.3.1)$$

Em que a ordem *n* do modelo de reação pode ser de primeira ordem ou a ser definida através de otimização. Ao invés de infinitas reações, o termo *i* pode ser tratado como a reação de *i* -componentes ou *i* -grupos principais que volatilizaram do material complexo. Dessa forma, *i* se torna a quantidade de eventos, ou reações principais, que ocorrem durante o processo térmico. Cada evento possui um peso de contribuição, w_i , que somados representarão todo o processo, $\sum_i w_i = 1$.

Integrando a Equação 2.3.1 para um evento,

$$\int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha_{i}}{(1-\alpha_{i})^{n}} = \int_{T_{0}}^{T_{f}} \frac{k(T, E_{i})}{\beta} dT \quad (2.3.2)$$
$$(1-\alpha_{i}) = \exp\left(-\int_{0}^{T} \frac{k(T, E_{i})}{\beta} dT\right), n = 1 \quad (2.3.3)$$
$$(1-\alpha_{i}) = \left[1-(1-n)\int_{0}^{T} \frac{k(T, E_{i})}{\beta} dT\right]^{1/(1-n)}, n \neq 1 \quad (2.3.4)$$

Para representar a reação completa, é necessário considerar a contribuição de cada evento e a probabilidade da energia de ativação por $f(E) = \sum_{i} w_i f_i(E)$,

$$(1 - \alpha) = \sum_{i} w_{i} \int_{0}^{\infty} K(T, E) f_{i}(E) dE (2.3.5)$$

Em que K(T, E) é o *kernel* da equação e é definido pela expressão do lado direito da Equação 2.3.3 ou 2.3.4. Para a solução da integral em função da temperatura foi utilizada a aproximação de Cai e Liu (2007) com q = 0,

$$\int_{0}^{T} T^{q} exp(-E/RT) dT = \frac{RT^{q+2}}{E} exp(-E/RT) \frac{0.99954E + (0.044967q + 0.58058)RT}{E + (0.94057q + 2.5400)RT}$$
(2.3.6)

Uma segunda aproximação frequentemente utilizada é considerar que todas as infinitas reações compartilham o mesmo fator de frequência, esta já foi provada não interferir significativamente nos valores de energia de ativação (DONG *et al.*, 2018; VYAZOVKIN *et al.*, 2020). O efeito de compensação cinética diz respeito a diversos pares de E_0 e k_0 que possuem uma correlação linear e podem ser utilizados para o mesmo conjunto de dados, todos alcançando uma condição de mínimo no erro experimental. Para evitar esta ambiguidade nos parâmetros cinéticos, fixa-se o valor de k_0 com um valor escolhido na literatura ou, como será feito neste trabalho, a partir dos resultados isoconversionais. (JIANG; WEI, 2018)

A função distribuição f(E) pode ser analítica ou discreta. Dentro das formas analíticas, a distribuição gaussiana, Equação 2.3.7, é frequentemente utilizada para descrever a cinética de derivados de petróleo e biomassa (JAIN; MEHRA; RANADE, 2016; XU, D. *et al.*, 2018).

$$f_i(E) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} exp\left(-0.5 \left(\frac{E - E_{0,i}}{\sigma_i}\right)^2\right) (2.3.7)$$

Em que $E_{0,i}$ é o valor médio da energia de ativação para cada pico na distribuição e σ_i é seu desvio padrão.

Uma outra forma de se obter uma estimativa da função distribuição da energia de ativação é através do modelo isoconversional Miura (MIURA; MAKI, 1998). Nesta aproximação, o kernel da equação 2.3.5 foi aproximada com uma função degrau em que $E_a = E_s$ para uma dada temperatura, *T*, de modo que,

$$(1 - \alpha) = \int_0^{E_S} f(E_a) dE_a \ (2.3.8)$$

O valor de E_s é definido para que $k(T, E_s) = 0,58$. Segundo Miura (1998), em primeiro lugar obtém-se os valores de energia de ativação em função de cada α

selecionado como esquematizado na Figura 2.1. Em seguida, deriva-se o gráfico de $\alpha \times E_a$, que corresponderá à $f(E_a)$, como pode ser visto pela equação 2.3.8. Outra maneira de se obter a distribuição sem definir uma equação será apresentada na seção 3.1.

2.4 Aplicação dos modelos reacionais

A escolha de qual modelo cinético usar é importante para compreender o fenômeno por trás do processo de decomposição. O quadro 2-3 apresenta alguns trabalhos com materiais complexos realizados nos últimos anos relacionando os modelos e os parâmetros cinéticos obtidos. Os resultados mostram que há uma grande variação no valor de fator de frequência, o que só aumenta a importância de um ajuste cinético coerente, tanto com o ajuste experimental quanto com a informação química.

Quadro 2-3- Estudos cinéticos de sólidos, sua metodologia e parâmetros cinéticos recuperados.

Referência	Material	Metodologia	k_0 / min^{-1}	$E_a / kJ.mol^{-1}$
(XU, J. <i>et al.</i> , 2019)	Coque-D de Xingcheng, China	1-DAEM	3,55 <i>e</i> 6	254,10
(CZAJKA <i>et al.</i> , 2016)	Coque de petróleo ucraniano	F1	3,32e4	129,5
(BURNHAM; ZHOU; BROADBELT, 2015)	Celulose	Avrami-Erofeev	1,66 <i>e</i> 13	217,57
(JAIN; MEHRA; RANADE, 2016)	Carvão de Uttar Pradesh, India	Isoconversional Miura	6,50 <i>e</i> 13	337,81 max
(SZŰCS et al., 2020)	SRF (combustível sólido recuperado) de Hungria	3-DAEM	4,71e3; 3,40e3; 8,31e2	85,13; 104,02; 122,77

(SOBEK; WERLE, 2020)	Lodo de esgoto em Wloclawek, Polônia	lsoconversional Friedman	7,20 <i>e</i> 15	191,50 em $\alpha = 0,5$
(LIN <i>et al.</i> , 2018)	Lodo de esgoto em Guangzhou, China	5-DAEM	9,52e5	166,47; 193,34; 214,04; 239,33; 323,64

2.5 Algoritmos de otimização

2.5.1 Levenberg-Marquardt

Os parâmetros a serem otimizados são w_i , $E_{0,i}$, σ_i e tradicionalmente é utilizado o Algoritmo de Levenberg-Marquardt (ROWEIS, 1996). Esta otimização é a principal utilizada em problemas cinéticos e é um método de mínimos quadrados amortecidos que interpola entre o algoritmo de Gauss-Newton e método de gradiente negativo, a solução amortecida é encontrada de maneira mais estável e suave. O método consiste em usar uma regularização de primeira ordem para resolver problemas não lineares. Este depende de uma boa condição inicial e pode falhar em otimizar muitos parâmetros simultaneamente, que são agrupados em um mesmo vetor u (ARAUJO *et al.*, 2020). Para uma reação de dois eventos, 2-DAEM, o vetor u terá 6 parâmetros, já para um modelo 5-DAEM serão 15 parâmetros. A função erro é definida por,

$$e(u) = \left\| (y_{exp} - y_{calc})^2 \right\| (2.3.8)$$

Sendo a variação do vetor dos parâmetros dadas por,

$$\delta u = -2(J^T J)^{-1} J^T e(u) \quad (2.3.9)$$

Em que J é a matriz jacobiana com as derivadas parciais dos n parâmetros em m pontos experimentais.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial e_1(u)}{\partial u_1} & \frac{\partial e_1(u)}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial e_1(u)}{\partial u_n} \\ \frac{\partial e_2(u)}{\partial u_1} & \frac{\partial e_2(u)}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial e_2(u)}{\partial u_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial e_m(u)}{\partial u_1} & \frac{\partial e_m(u)}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial e_m(u)}{\partial u_n} \end{pmatrix}$$
(2.3.10)

2.5.2 Rede Neural Artificial

A metodologia DAEM tem a estrutura de uma equação integral de primeira ordem de Fredholm, Equação 2.3.5. Reproduzir os dados experimentais a partir do kernel e da função distribuição é considerado um problema direto. Em contrapartida, a obtenção da distribuição f(E) a partir de dados experimentais é considerado um problema inverso. A representação matricial do problema é definida por g = Kf em que $g \in R^m$, $f \in R^n$ e $K \in R^{m \times n}$. O espaço R^m representa os dados experimentais e R^n o tamanho da quadratura utilizada no processo de discretização. (BRAGA, 2001)

A solução da equação integral de primeira ordem de Fredholm é considerado um problema mal condicionado que, segundo Hadamard (1932), implica que pelo menos uma das três seguintes condições não são satisfeitas:

- a- Para todo $f \in \mathbb{R}^n$ existe um $g \in \mathbb{R}^m$ em que g = Kf
- b- A solução f será única em \mathbb{R}^n
- c- A dependência de f com g é contínua

Estas condições mostram como a natureza dos subespaços é tão importante quanto a transformação em si. A segunda condição em geral não é satisfeita devido às múltiplas soluções que o problema inverso pode trazer. Para tanto, a escolha de uma boa condição inicial e de técnicas de resolução robustas são importantes para que a solução do problema tenha o menor erro e que mantenha o sentido físico. A aplicação de redes neurais nestes casos, já provou ser mais eficiente em robustez a ruído além de trazer mais riqueza de informações físico-químicas (ARAUJO *et al.*, 2020; FERREIRA, B. D. D. *et al.*, 2018; SEBASTIÃO *et al.*, 2006).

A rede neural artificial busca simular a capacidade de aprendizado biológico, que é aprender através de exemplos e erro, para resolver problemas lineares e não lineares. Sua unidade de processamento de informação é chamada de neurônio artificial. A estrutura dos neurônios varia de acordo com o tipo de rede utilizada e podem estar dispostos em uma ou mais camada.

A característica principal de uma rede neural é sua habilidade de aprender a partir de seu ambiente e de melhorar o seu desempenho através da aprendizagem. A rede neural está interconectada através de conexões sinápticas que se transformam a cada tempo de iteração, τ , e dos valores ajustados de pesos sinápticos e fatores externos, chamados bias. O desempenho da rede ocorre de acordo com alguma medida preestabelecida e seu objetivo é melhorá-lo a cada iteração. (HAYKIN, 2007)

Este trabalho usará a rede neural de Hopfield, uma rede recorrente de camada única em que os neurônios formam um sistema de feedback de loop múltiplo. É dizer, a saída de cada neurônio é realimentada, por meio de um elemento de retardo de tempo unitário, para cada um dos outros neurônios da rede. Não há laços de autoalimentação na rede, a saída de um neurônio não realimenta sua própria entrada. A estrutura da rede está representada na Figura 2.2.

O vetor com todo os neurônios é representado por u e o estado de um neurônio, u_i , precisa ser ativado por uma função ativação que serve para restringir a amplitude da saída do neurônio, sendo também chamada de função restritiva. Estas precisam ser monótonas e crescentes para que a rede se desenvolva. Exemplos de funções tradicionalmente usadas são tangente hiperbólica, sigmoide e logística.



Figura 2.2 – Esquema para rede neural de Hopfield com *n* neurônios

Após uma iteração dos neurônios é gerado um sinal de saída que é comparado com a resposta alvo, isto gera um sinal de erro que aciona um mecanismo de controle cujo propósito é aplicar uma sequência de ajustes corretivos aos pesos sinápticos do neurônio, μ_i . Estes ajustes buscam aproximar o sinal de saída à resposta desejada e o objetivo é alcançado minimizando uma função energia, definido por,

$$E = \frac{1}{2}(kf - g)^2 (2.5.1)$$

Este processo de aprendizagem é por correção de erro.

A escolha de qual rede neural usar se dá principalmente pela forma que o operador deseja receber obter a resposta para o problema estudado. A rede recorrente de Hopfield irá otimizar os parâmetros na equação de Cai-Liu com números fracionados e não aqueles tabelados como modelos ideais. Caso se deseje estudar a contribuição dos modelos ideais, estes poderiam representar camadas intermediárias em uma rede neural *MultiLayer Perceptron* (FERREIRA, B. D. L. *et al.*, 2018).
3 METODOLOGIA

A Figura 3.1 representa um fluxograma da presente dissertação. Esta contará com um estudo teórico da otimização da RNH na análise DAEM, visto que esta é uma proposta inédita. Em seguida, será realizado o estudo da cinética de dois sólidos com três metodologias diferentes.



Figura 3.1 – Metodologia geral da dissertação

Os programas adaptados para DAEM e de Cai e Liu com otimização pelos algoritmos de Levenberg-Marquardt e rede neural de Hopfield, além do de análise isoconversional foram escritos no software MATLAB[™] (R2010a). Em seguida, será apresentada informações mais específicas da metodologia.

3.1 Rede Neural de Hopfield para determinação do DAEM

A equação de Hopfield descreve o estado de um neurônio matematicamente como,

$$\frac{du_i(\tau)}{d\tau} = -u_i(\tau) + \left[\sum_{j=1}^n T_{ij}f\left(u_j(\tau)\right) + I_i(\tau)\right] (3.1.1)$$

Em que $u_{i(\tau)}$ é o estado do neurônio *i* no tempo de aprendizado, τ . $f(u_j(\tau))$ é o estado ativado dos neurônios conectados a $u_j(\tau)$, a função ativação escolhida para o trabalho será a tangente hiperbólica, uma função crescente, e, portanto, $\partial f/\partial u > 0$. O peso de conexão entre os neurônios é representado por T_{ij} e o bias por I_i . A matriz dos pesos sinápticos T_{ij} é simétrica e com zeros na diagonal principal, de forma que não há autoalimentação. (VIRTUOSO *et al.*, 2006)

A função energia para a RNH está definida como,

$$E(f_1, f_2, \dots, f_n)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^n K_{1j} f_j - g_1 \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^n K_{2j} f_j - g_2 \right)^2 + \dots + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^n K_{mj} f_j - g_m \right)^2 (3.1.2)$$

O objetivo é que a rede aprenda a minimizar a função erro de forma eficiente e que decresça até sua convergência em uma condição de mínimo. A diferencial temporal da Equação 3.1.2 será,

$$\frac{dE}{d\tau} = \frac{\partial E}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial u_i} \frac{du_i}{d\tau} + \frac{\partial E}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial u_i} \frac{du_i}{d\tau} + \cdots (3.1.3)$$

Como $\partial f / \partial u$ é sempre positiva, para que que $\partial E / \partial \tau < 0$, impõe-se para o critério de convergência que,

$$\frac{du}{d\tau} = -\frac{\partial E}{\partial f} (3.1.4)$$

Aplicando a Equação 3.1.4 para a derivada no tempo de iteração da Equação 3.1.2, obtemos,

$$\frac{du_i}{d\tau} = -\left(\sum_{j=1}^n K_{1j}f_j - g_1\right)K_{1i} - \left(\sum_{j=1}^n K_{2j}f_j - g_2\right)K_{2i} - \cdots - \left(\sum_{j=1}^n K_{mj}f_j - g_m\right)K_{mi} (3.1.5)$$
$$\frac{du_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^n T_{ij}f_j + I_i (3.1.6)$$

Sendo que,

$$T_{ij} = T_{ji} = -\sum_{l=1}^{m} K_{li} K_{lj}$$
(3.1.7)

Е

$$I_i = -\sum_{j=1}^m K_{ji} g_j \ (3.1.8)$$

O método de Runge-Kutta de quarta ordem foi o escolhido para integrar a equação dos estados dos neurônios. A integração ocorre até que o sistema entra em equilíbrio, $\partial E / \partial \tau = 0$, o que corresponde a uma região de mínimo e solução *f* do problema.

A forma como a RNH é estruturada implica diretamente na sua resposta. No caso da metodologia DAEM, os neurônios da rede aqui adaptada não corresponderão aos parâmetros de uma função distribuição funcional e sim o vetor inteiro da função distribuição. Isto permite que seja possível obter distribuições assimétricas e que o número de eventos X-DAEM seja obtido sem uma definição prévia. Esta otimização será comparada com o algoritmo de LM que irá otimizar o vetor de parâmetros



Figura 3.2 – Aprendizado dos neurônios e possíveis resultados

3.2 Rede Neural de Hopfield para determinação do tripleto cinético pelo modelo de Cai e Liu

Para o modelo empírico de Cai e Liu, os neurônios corresponderão aos parâmetros k_0 , E_a , m, n, q (ARAUJO *et al.*, 2020). O erro individual seguindo a equação 2.5.1 pode ser representado por,

$$e(u + \delta u) = e(u) + \frac{\partial e}{\partial u} \delta u$$
 (3.2.1)

Em uma condição de mínimo, $e(u + \delta u) = 0$, e a equação é representada por,

$$J(u)\delta u = -e(u) (3.2.2)$$

Considerando o jacobiano dado pela equação 2.3.10 e $\delta u_i = f_i = f(u_i(t))$.

Assim como na RNH para DAEM, a diferencial temporal da Equação 3.1.2 será,

$$\frac{dE}{d\tau} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial f_i} \frac{\partial f_i}{du_i} \frac{du_i}{d\tau} (3.2.3)$$

Com $\partial f/\partial u$ é sempre positiva e, portanto, $\frac{du}{d\tau} = -\frac{\partial E}{\partial f}$ para que $\frac{\partial E}{\partial \tau} < 0$. A derivada no tempo de iteração para Cai e Liu será,

$$\frac{du_i}{d\tau} = -\left(\sum_{j=1}^n J_{1j}f_j - e_1\right)J_{1i} - \left(\sum_{j=1}^n J_{2j}f_j - e_2\right)J_{2i} - \dots - \left(\sum_{j=1}^n J_{mj}f_j - e_m\right)J_{mi} (3.2.4)$$
$$\frac{du_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^n T_{ij}f_j + I_i (3.2.5)$$

Sendo que,

$$T_{ij} = T_{ji} = -\sum_{l=1}^{m} J_{li} J_{lj} \quad (3.2.6)$$

Е

$$I_i = -\sum_{j=1}^m J_{ji} e_j \ (3.2.7)$$

A integração da equação 3.2.5 será feita pelo método Runge-Kutta de quarta ordem.

3.3 Teste com dados simulados

A adaptação da RNH para a metodologia DAEM foi realizada pela primeira vez neste trabalho e, para tanto, testes utilizando dados simulados foram realizados. A Figura 3.2 apresenta estes dados para um modelo 2-DAEM com diferentes níveis de ruído adicionados. Os resultados da RNH foram comparados à otimização utilizando o algoritmo LM. Por se tratar de um problema mal condicionado, a natureza múltipla de solução faz com que a escolha da condição inicial seja fundamental para um resultado coerente fisicamente. Para a otimização, os dois algoritmos receberam a mesma condição inicial. O método de LM retorna os parâmetros das Equações 2.3.5 e 2.3.7, já a RNH retorna o vetor inteiro da função distribuição, sem uma função analítica definida. Cada ponto de $f(E_a)$ representa um dos neurônios da rede que foram definidos por uma quadratura de N = 128 pontos.



Figura 3.3 – Dados simulados em três razões de aquecimento: 5 (linha sólida azul), 10 (linha tracejada laranja) e 20 *K*. min^{-1} (linha pontilhada azul) com adição de ruido de (A) 0,01 (B) 0,05 (C) 0,10

Quatro casos foram analisados para testar as metodologias LM e RNH. Ambas buscaram uma otimização multi objetiva usando as razões de aquecimento $5 e 10 K. min^{-1}$ A terceira razão de aquecimento $20 K. min^{-1}$ foi usada para validar os resultados recuperados. Os casos estão descritos a seguir:

- Caso 1: Condição inicial 1-DAEM e LM buscando recuperar uma função 1-DAEM.
- Caso 2: Condição inicial 1-DAEM e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM.
- Caso 3: Condição inicial 2-DAEM correta e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM.
- Caso 4: Condição inicial 2-DAEM deslocada 10% do valor correto e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM.

3.4 Estudo da cinética de decomposição térmica do coque verde de petróleo

O CVP produzido pela Petrobras é do tipo esponja e é gerado a partir de óleos residuais de destilação a vácuo. Se caracteriza por ter um elevado teor de carbono fixo e estabilidade química (não explosivo, não reativo e alto ponto de ignição). O termo "verde" se refere ao fato do material ser isento de tratamento térmico, como por exemplo, a calcinação. (PETROBRAS, [S.d.])

Este é um material com elevado teor de carbono fixo e baixo teor de matéria inorgânica. Além disso, o CVP brasileiro se destaca mundialmente pelo baixo teor de enxofre, que por possuir menor impacto ambiental tem maior valor agregado.

Os principais segmentos industriais para a utilização do CVP estão na siderurgia e calcinação em indústrias de alumínio. Seu uso irá depender, entre outras coisas, do seu comportamento térmico e, portanto, um bom estudo cinético se faz necessário. (DISTRIBUIDORA, [S.d.])

A amostra utilizada nesta dissertação foi obtida pela Refinaria da Petrobras Gabriel Passos, MG. Suas propriedades físico-químicas foram disponibilizadas e podem ser vistas na Tabela 3.1 (ASTM, 2015).

Ensaio	Resultado	Método
Cinzas	< 0,1% massa	D-7582-15
Poder calorífico superior	36,9192 <i>MJ</i> . Kg ⁻¹	D-5865
Carbono fixo	88,0% massa	D-7582-15
Enxofre total	0,8% massa	D-6376
Matéria volátil (107 °C)	11,1% massa	D-7582-15

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas da amostra de CVP 0-15mm



Figura 3.4 – Foto da amostra de coque verde de petróleo utilizada

3.5 Estudo da cinética de decomposição térmica do lodo de esgoto de estação de tratamento de esgoto

Estações de tratamento de esgoto (ETEs) são demandas primordiais, principalmente nas áreas urbanas e industriais e estão relacionadas ao índice de desenvolvimento da região. O tratamento anaeróbio do esgoto produz diferentes subprodutos, entre eles um resíduo sólido, de cor escura com significativa quantidade de umidade, denominado de lodo, tendo como principal destino os aterros sanitários. A gestão do lodo consiste em um problema relevante para as estações, visto que representam de 20 a 60% dos custos operacionais (UGGETTI *et al.*, 2010). Com o crescimento urbano, o volume de esgoto é um problema rescente e, consequentemente o crescimento do lodo, fazendo-se cada vez mais necessário um manejo alternativo sustentável para este material.

O setor agrícola é indicado para o reaproveitamento do lodo, no entanto a alta concentração de metais pesados, bactérias e vírus podem inviabilizar esta prática (ISCHIA *et al.*, 2007). A utilização, após tratamento térmico, vem ganhando espaço como uma alternativa adequada para a retirada de agentes patogênicos, decomposição da matéria orgânica tóxica e/ou como aproveitamento do balanço energético (WANG *et al.*, 2019). O manejo e possível reuso do lodo depende das características da região, do tipo de esgoto e do produto obtido na estação de tratamento. Desta forma, é necessário identificar suas propriedades físico-químicas, assim como a determinação da cinética de decomposição térmica e combustão deste material, para um estudo do balanço energético envolvido no processo. (ROSA, ANDRÉ PEREIRA; CHERNICHARO; MELO, 2015)

O conteúdo orgânico do lodo confere características ao material equivalentes à biomassa e o processo térmico de combustão busca obtenção de energia pela queima. Além da geração de energia, há uma expressiva redução do volume do resíduo final que pode ser utilizado posteriormente na agricultura. A combustão do lodo apresenta vantagens como um menor investimento necessário

e é dispensável a secagem do lodo, sendo necessário apenas a desidratação do material (ROSA, ANDRÉ PEREIRA; CHERNICHARO; MELO, 2015).

O estudo da cinética da decomposição térmica e/ou combustão deste material permite investigar a viabilidade econômica de sua utilização como combustível sólido. Uma vez que será determinada a energia de ativação necessária para a decomposição do material em comparação com a energia liberada no processo de combustão, o manejo pode ser reavaliado do ponto de vista econômico. (ROSA, A. P. *et al.*, 2018)

A amostra de lodo utilizada neste estudo é um subproduto do tratamento anaeróbio em Reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB). Após esta etapa, o lodo é destinado ao leito de secagem, formando o sedimento utilizado para o estudo. Para esse estudo foi feita amostragem única, em camada intermediária, do material sedimentado, sendo a amostra coletada de modo direto e acondicionada em frasco plástico fosco, com tampa rosca tipo lacre para fechamento total e mantida sob refrigeração (5 – 8 °C). A amostra foi fornecida pelo Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS-UFMG) na ETE local do Ribeirão Arrudas/MG.



Figura 3.5 – Foto da amostra de lodo da estação de tratamento de esgoto

3.6 Análise termogravimétrica

Atestar a qualidade dos dados experimentais obtidos é de extrema importância para garantir uma análise da cinética de um sólido de forma adequada. É necessário um controle preciso da temperatura, sendo que essa medida pode sofrer interferência da amostra, por efeitos de condutividade térmica ou auto-aquecimento/resfriamento devido a um efeito térmico do processo. Este problema é agravado com o uso de massas elevadas ou razões de aquecimento altas (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Dessa forma, é necessário que as condições experimentais sejam otimizadas de forma a garantir que os dados experimentais estejam adequados e reprodutíveis (CAVALHEIRO *et al.*, 1995).





A Figura 3.6 esquematiza a obtenção do curvas termogravimétricas das amostras com todas as condições adequadas para o Laboratório de Análise Térmica localizado no Departamento de Química da UFMG. Os experimentos foram realizados na Termobalança Shimadzu-TGA60H (2), sob atmosfera dinâmica de ar sintético (1) a $50 mL.min^{-1}$ em cadinho de alumina. As amostras

foram pesadas diretamente na termobalança com aproximadamente 2,5 mg. Os dados experimentais foram coletados **(3)** e as curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) foram geradas simultaneamente **(4)**.

Para o coque de petróleo, o intervalo de temperatura escolhido foi de 303,15 a 1473,15 *K* e foram aplicadas as razões de aquecimento de 5, 10 e 20 *K*. min^{-1} . A curva TG utilizada no estudo cinético está representada pela Figura 3.3. Para o lodo da estação de tratamento, o intervalo de temperatura escolhido foi de 303,15 a 1173,15 *K* e foram aplicadas as razões de aquecimento de 5, 10 e 15 *K*. min^{-1} . Em seguida, os dados foram cortados para apresentar apenas o período que está ocorrendo o início e o final da decomposição térmica.

3.7 Difração de Raios-X (PXRD)

Após o tratamento térmico, a amostra de lodo de ETE não se decompôs totalmente e este resíduo foi analisado. Os difratogramas foram coletados em um difratômetro XRD-7000 (Shimadzu, Kyoto, Japan) a temperatura do ambiente sob 40 *kV*, 30 *mA*, utilizando radiação CuK α (k = 1,54056 Å) equipado com ótica policapilar em geometria paralela acoplada a monocromador de grafite. Os experimentos foram obtidos com "spinning" de 60 *rpm*, com varredura de 4–800 (2 θ) com incrementos de 0,010 (2 θ) e constante de tempo de 2 *s* por incremento. Todos os procedimentos de identificação e ajuste foram analisados com os programas Mercury (CCDC), Match! (Crystal Impact) e FullProf Suite (Juan Rodriguez-Carvajal).

3.8 Poder Calorífico Superior (PCS)

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado para a amostra de coque verde de petróleo e lodo da estação de tratamento de esgoto. Foi utilizado um

calorímetro Parr, modelo 1241, calibrado com ácido benzóico fornecido pelo fabricante com desvio padrão <1%. Para determinar o PCS, foram utilizadas as normas técnicas da American Society for Testing and Materials, ASTM D4809-18 e ASTM D5468-02. Os valores de poder calorífico são usualmente utilizados para caracterizar um material como combustível sólido comparando com os resultados de outros materiais já enquadrados nesta categoria, a Tabela 3.2 apresenta alguns valores retirados de (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005). Observa-se que é um resultado da ordem de Megajoules, sendo que biomassas variam de 10 a $20 MJ.kg^{-1}$ e os derivados de petróleo apresentam, em geral, um resultado mais elevado podendo chegar a valores acima de $30 MJ.kg^{-1}$.

Material	PCS $MJ.kg^{-1}$
Coque	31,12
Madeira compensada	20,57
Biomassa espiga de milho	18,77
Biomassa eucalipto	18,64
Biomassa bagaço de cana	14,26
Carvão	14,77-34,39

Tabela 3.2 -	 Valores de 	PCS me	edidos p	ara alguns	combustíveis	sólidos
--------------	--------------------------------	--------	----------	------------	--------------	---------

4.1 Dados simulados para teste da RNH para metodologia DAEM

A Figura 4.1 representa os erros residuais obtidos para os quatro casos. É possível observar que o algoritmo da RNH apresentou os menores erros residuais em todos os casos, provando sua robustez.





Conforme mencionado na metodologia o Caso 1 é aplicado como condição inicial 1-DAEM e LM buscando recuperar uma função 1-DAEM. Para o Caso 2, a condição inicial é 1-DAEM e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM. No

Caso 3 a condição inicial 2-DAEM correta e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM. Já no Caso 4, a condição inicial 2-DAEM deslocada 10% do valor correto e LM buscando recuperar uma função 2-DAEM.

A Figura 4.2A apresenta os resultados dos ajustes obtidos para LM e RNH no Caso 1, que corresponde a uma condição inicial de 1-DAEM para LM e RNH e o algoritmo de LM recuperando uma função distribuição 1-DAEM. A Figura 4.2B apresenta a função distribuição recuperada. Não era esperado que o ajuste por LM fosse equivalente a RNH, visto que se estava recuperando os parâmetros para uma função 1-DAEM. Não obstante, é interessante destacar que a função distribuição recuperada tem seu pico influenciado pelo evento principal e um alargamento da base para compensar o segundo pico simulado em $f(E_a)$. Para amostras com cinéticas desconhecidas, pode ser complicado definir o número de eventos para X-DAEM e, consequentemente, os parâmetros recuperados em LM. Nesse quesito, a RNH contribui para informar o número certo de eventos na cinética estudada. Mesmo com uma condição inicial de 1-DAEM, a RNH foi capaz de retornar $f(E_a)$ como sendo 2-DAEM e com os picos próximos aos valores simulados.



Figura 4.2- Caso 1 (A) Dados simulados sem adição de ruído (o), e ajuste para algoritmo LM (linha azul pontilhada) e ajuste recuperado pela RNH (linha tracejada vermelha). (B) Função distribuição de energia de ativação simulada (linha sólida preta), recuperada por LM (linha azul pontilhada), e por RNH (linha vermelha tracejada).

O Caso 2 corresponde a uma condição inicial de 1-DAEM para LM e RNH e o algoritmo de LM recuperando uma função distribuição 2-DAEM. Um de seus resultados apresentado pela Figura 4.3A apresenta o ajuste para os algoritmos e a Figura 4.3B a função distribuição recuperada.

Apesar do algoritmo LM estar recuperando os parâmetros para 2-DAEM, $f(E_a)$ não foi recuperada com a informação química correta. Assim como no Caso 1, o pico principal teve sua base alargada de forma a compensar o segundo pico adjacente. Apesar de ter recuperado uma função 2-DAEM, o segundo pico para LM não estava correto, ficando acima de $800 kJ.mol^{-1}$. Já a RNH mostrou uma correta posição dos dois picos da distribuição mesmo com o ruído de 0,10 adicionado aos dados simulados



Figura 4.3 – Caso 2 (A) Dados simulados sem adição de ruído (o), e ajuste para algoritmo LM (linha azul pontilhada) e ajuste recuperado pela RNH (linha tracejada vermelha). (B) Função distribuição de energia de ativação simulada (linha sólida preta), recuperada por LM (linha azul pontilhada), e por RNH (linha vermelha tracejada).

Para o Caso 3, a condição inicial foi a própria f(E) 2-DAEM usada para os dados simulados e o algoritmo de LM recuperando uma função distribuição 2-DAEM. Para dados sem ruídos, esta é a condição de mínimo do problema e é

esperado que os neurônios não variem de estado, visto que $-\frac{\partial E}{\partial f} = 0$. Esta é uma forma de atestar a estabilidade da rede, que foi bem sucedida.

Para os Caso 3 e Caso 4, que corresponde a uma condição inicial de 2-DAEM 10% deslocada do valor correto e o algoritmo de LM recuperando uma função distribuição 2-DAEM, observou-se que o algoritmo LM não resistiu quando ruídos de 5% ou mais foram adicionados aos dados simulados. Apesar da condição inicial dada como 2-DAEM, $f(E_a)$ foi recuperada como 1-DAEM para valores altos de ruído. Isto não foi observado para a RNH que conseguiu recuperar uma função 2-DAEM em todos os casos com os picos próximos aos valores simulados. A Figura 4.4 mostra as funções distribuição de energia de ativação para diferentes ruídos adicionados no Caso 4 e é possível ver o desaparecimento do segundo pico a 5%.



Figura 4.4 – Caso 4. Função distribuição usada na simulação (linha preta sólida), condição inicial (linha verde ponto-tracejada), $f(E_a)$ recupearada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada). Os ruídos adicionados são (A) 0,04 (B) 0,05 (C) 0,10.

Os resultados apresentados mostram que o algoritmo RNH é mais robusto em relação a ruído e em recuperar informação química do que o algoritmo de LM. Em todos os casos, a RNH apresentou menor valor de erro e conseguiu recuperar a função distribuição como 2-DAEM e os picos próximos aos valores simulados.

4.2 Resultado isoconversional como condição inicial para DAEM

A metodologia isoconversional apesar de ser um modelo de única etapa pode ser utilizado como guia para melhorar a condição inicial dada para outras metodologias. No caso deste trabalho, os parâmetros obtidos pelos métodos Miura e KAS serão utilizados como condição inicial para o método DAEM.

Tomando como exemplo dados simulados utilizando a equação 2.3.5 e os seguintes parâmetros: : $\sigma_1 = 7,0 \times 10^3 J. mol^{-1}$, $E_{0\,1} = 3 \times 10^5 J. mol^{-1}$, $\sigma_2 = 10,0 \times 10^3 J. mol^{-1}$, $E_{0\,2} = 3,3 \times 10^5 J. mol^{-1}$, $k_0 = 1,0 \times 10^{15} min^{-1}$, w = 0,8 para três razões de aquecimento: $\beta = 10,20$, e $30 K. min^{-1}$. Os resultados obtidos pelos modelos isoconversionais aparecem na Tabela 4.1. Observa-se que a média do fator de frequência se aproxima do valor simulado, mostrando que esta é uma boa aproximação a ser utilizada como condição inicial na metodologia DAEM.

Método	E _{min}	E _{máx}	E _{média}	k _{min}	k _{máx}	k _{média}
Miura	294,2989	341,8018	305,7462	2,6284 <i>e</i> 14	2,6299e16	9,8811e14
KAS	294,2989	341,8018	305,7462	4,8497 <i>e</i> 12	2,2234e17	4,6299 <i>e</i> 15

Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos recuperados pelos métodos Miura e KAS em dados simulados 2-DAEM. Unidades $E = kJ \cdot mol^{-1}$ e $k = min^{-1}$

Através da função distribuição gerada pelo método de Miura, é possível obter uma boa condição inicial para os valores de E_0 e uma estimativa do número de eventos em uma cinética X-DAEM. Foram estudados dois casos. Para o Caso 1, o valor do fator de frequência foi fixado como o valor médio obtido pelo método

Miura. Já no Caso 2, este valor também foi otimizado como parâmetro. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Método	k_0	<i>E</i> _{0,1}	<i>E</i> _{0,2}	σ_1	σ_2	Erro residual
Simulados	1,0 <i>e</i> 15	300,0	330,0	7,0	10	-
Miura	9,8810 <i>e</i> 14	296,948	331,295	-	-	-
LM (Caso 1)	9,8810 <i>e</i> 14	299,899	329,879	6,991	10,001	3,5912 <i>e</i> – 08
RNH (Caso 1)	9,8810 <i>e</i> 14	298,828	330,078	-	-	8,1069 <i>e</i> – 05
LM (Caso 2)	1,0 <i>e</i> 15	300,000	330,000	7,000	10,000	1,0889 <i>e</i> – 29
RNH (Caso 2)	1,0 <i>e</i> 15	298,828	330,078	-	-	8,2364 <i>e</i> – 05

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos para o modelo DAEM por Miura, LM e RNH



Figura 4.5 Função distribuição determinada pelo método Miura (linha sólida preta) e pelos algortimos LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para o Caso 2.

No Caso 2, o valor encontrado pelo algoritmo LM foi precisamente o valor simulado. O erro mais alto associado à RNH é uma consequência da forma que o

problema foi proposto. Note que graficamente, Figura 4.5, não há diferença visível entre as duas funções. A questão é que os neurônios da rede neural consistem numa quadratura de 128 pontos ao longo do vetor de energia de ativação. Dessa forma, os neurônios mais próximos da resposta correta são os valores da Tabela 4.2. Não convém mudar a quadratura para diminuir o valor do erro na RNH, visto que a aplicação deste algoritmo em um outro sistema não teria mais um pico centralizado em $300 kJ.mol^{-1}$. O importante é que o intervalo entre os pontos de energia de ativação seja de no mínimo $10 kJ.mol^{-1}$.

4.3 Coque verde de petróleo

As curvas TG obtidas para a amostra de coque verde de petróleo está representada pela Figura 4.6. Para o estudo da cinética, obteve-se as curvas experimentais $(1 - \alpha)$ utilizando a equação 2.1.1.



Figura 4.6 - Curvas experimentais em três razões de aquecimento: 5 (azul \circ), 10 (vermelho \Box) e 20 (verde Δ) *K*. *min*⁻¹ para amostra de CVP.

O tratamento isoconversional foi realizado para os graus de conversão: $\alpha = [0,05:0,05:0,9]$. Os métodos Miura e KAS possuem o mesmo tratamento gráfico $\ln^{\beta}/_{T^2} \times 1/_{T}$ e está representado pela Figura 4.7. O bom ajuste em todos os valores de alfa, Tabela 4.3, demostram que o CVP possui uma cinética mais simples que pode se aproximar por um único evento.



Figura 4.7 – Ajuste isoconversional (linha preta sólida) para tratamento dos dados experimentais (•) do CVP

Tabela 4.3 – Índice de correlação linear, r^2 , do ajuste isoconversional para a amostra de CVP

α	r^2 do CVP	α	r^2 do CVP
0,05	0,9964	0, 55	0,9989
0, 10	1,0000	0,60	0,9985
0, 15	1,0000	0,65	0,9981
0,20	1,0000	0, 70	0,9975
0,25	1,0000	0,75	0,9972
0, 30	0,9999	0,80	0,9966

0,35	0,9998	0,85	0,9969
0,40	0,9996	0, 90	0,9966
0,45	0,9993	0, 90	0,9997
0, 50	0,9993		

Os valores de energia de ativação variaram de 65,3 a 115,6 $kJ mol^{-1}$ durante todo o processo de conversão. A diferença entre o máximo e mínimo representam 47,7% do valor médio da energia de ativação, $E_{a,média} =$ $105,4 kJ mol^{-1}$. Como dito na seção 2.2, se $E_{máx} - E_{min} > 20\% E_{média}$, há um indício de que uma cinética mais complexa está por trás do processo térmico do coque. A Figura 4.8 mostra a relação entre a energia de ativação e fator préexponencial para cada α utilizando o modelo de Miura. Até 30% de conversão, a energia de ativação e o fator pré-exponencial apresentam um comportamento crescente. Após este grau de conversão, observa-se um declínio dos valores obtidos.



Figura 4.8 - Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para diferentes graus de conversão do coque de petróleo através do método Miura

O efeito de compensação cinética que implica em uma correlação linear entre $\ln (k_0)$ e E_a apresenta duas ramificações para o coque, isto é um indício que a cinética pode ser considerada multi-etapas. O resultado isoconversional foi utilizado como condição inicial para o método DAEM. O valor de fator préexponencial médio de $k_0 = 1,15 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ foi considerado como constante, para representar o processo em geral.

A função distribuição obtida através do método Miura, Figura 4.9, foi calculada a partir de $\alpha = 0,3$. Esta apresenta a dominação de um único evento com o pico centralizado em $113.152 \ kJ. \ mol^{-1}$ que foi considerado como condição inicial para o método DAEM.



Figura 4.9 – Função distribuição de energia de ativação recuperada pelo método Miura

A análise utilizando a metodologia isoconversional aponta que apesar do coque de petróleo ter evidências de uma cinética mais complexa, ele possivelmente possui um único evento dominante sobre toda reação. Por tanto, o modelo 1-DAEM foi escolhido para a otimização com LM, que é geralmente usado para o coque (CZAJKA *et al.*, 2016; TANIGUCHI *et al.*, 2009). Dois casos serão testados para comparar a otimização multi objetiva por LM e RNH. Para o caso 1, será estabelecido um valor fixo para o fator pré-exponencial, $k_0 = 1,152 \times$

 10^{6} min^{-1} . Já para o caso 2, o fator também será considerado como um parâmetro a ser otimizado. A Figura 4.10 mostra o ajuste e a Figura 4.11 $f(E_a)$ recuperados pelos algoritmos LM e RNH para o Caso 2.



Figura 4.10 - Dados experimentais de coque de petróleo (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada) (b) LM (linha azul pontilhada)



Figura 4.11 - $f(E_a)$ recuperada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para metodologia DAEM

A função distribuição na Figura 4.11 apresentou picos assimétricos. Além disso, valores negativos foram desconsiderados visto que carecem de sentido físico. Os resultados são coerentes com a função distribuição recuperada por Miura. Os valores recuperados pelos diferentes métodos e casos estão na Tabela 4.4.

Método	K ₀	E ₀	σ	Erro residual
Miura	1,151781e6	113,152	-	-
LM-DAEM (Caso 1)	1,151781 <i>e</i> 6	110,489	1,612	2,2302
RNH-DAEM (Caso 1)	1,151781 <i>e</i> 6	87,890; 111,328; 130,859	-	0,2487
LM-DAEM (Caso 2)	1,385147 <i>e</i> 6	112,073	0,501	1,5835

Tabela 4.4 – Parâmetros recuperados para $f(E_a)$ pela metodologia isoconversional e DAEM para os dados de coque de petróleo. Unidades $E = kJ.mol^{-1}$ e $k = min^{-1}$

RNH-DAEM (Caso 2)	1,385147 <i>e</i> 6	91,797; 111,328; 134,767	-	0,2792
-------------------	---------------------	--------------------------	---	--------

A função distribuição obtida pela RNH apresentou o menor erro de ajuste nos dois casos estudados. Isto indica que a decomposição térmica do coque de petróleo brasileiro pode ser descrito como multi etapas, mas com um evento dominante expressivo em torno de $111 kJ.mol^{-1}$.

A metodologia DAEM considera que as infinitas reações paralelas ocorrem com um modelo de ordem de reação. Utilizando o modelo de Cai e Liu é possível avaliar se o modelo de reação está adequado para a amostra de coque.

Tabela 4.5 – Parâmetros para a equação de Cai e Liu otimizados pelos algoritmos de LM e RNH. Unidades $E = kJ mol^{-1}$ e $k = min^{-1}$

Método	K ₀	E_0	m	n	q	Erro residual
LM	3.1009 <i>e</i> 6	112.51	0.35200	1.0386	1.1104	0.0339
RNH	3.1009e6	112.51	0.37728	1.0129	1.0932	0.0128

Analisando os parâmetros cinéticos recuperados, observa-se que o melhor modelo de reação para o coque é descrito como uma combinação de uma reação de primeira ordem (F1) com um modelo de Avrami-Erofeev (A). A contribuição da nucleação no estudo cinético da amostra é considerável visto que o erro residual de ajuste da RNH para o modelo de Cai e Liu é consideravelmente menor do que para o modelo DAEM, 0.0128 e 0.2792, respectivamente. A Figura 4.10 apresenta os ajustes de LM e RNH com os dados experimentais considerando o modelo de Cai e Liu.

Para tanto, a cinética de decomposição do coque verde de petróleo brasileiro pode ser descrita como tendo apenas um evento dominante, mas com uma cinética mais complexa sendo seu modelo de reação uma contribuição entre um de ordem de reação e nucleação. O valor de energia de ativação em torno de $111 kJ.mol^{-1}$ pode ser comparado ao seu valor de poder calorífico superior de 36,9192 *MJ*.*Kg*⁻¹, Tabela 3.1. Percebe-se que a energia necessária para queimar

o material é muito inferior a energia liberada na combustão, o que corrobora seu uso como combustível sólido. O valor do poder calorífico é coerente para combustíveis sólidos derivados de petróleo.



Figura 4.12 – Dados experimentais de coque de petróleo (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada) e (B) ajuste LM (linha azul pontilhada)para o modelo de Cai e Liu

4.4 Lodo de Estação de Tratamento de Esgoto

As curvas TG obtidas para a amostra de coque verde de petróleo está representada pela Figura 4.12. Para o estudo da cinética, obteve-se as curvas experimentais $(1 - \alpha)$ a partir das curvas TG.



Figura 4.13 - Curvas experimentais em três razões de aquecimento: 5 (azul \circ), 10 (vermelho \Box) e 15 (verde Δ) *K*.*min*⁻¹ para amostra de lodo de ETE

Para o estudo cinético, obteve-se as curvas experimentais $(1 - \alpha)$ a partir das curvas TG da Figura 3.8. O tratamento isoconversional foi realizado para os graus de conversão: $\alpha = [0,05:0,05:0,9]$. Os métodos Miura e KAS possuem o mesmo tratamento gráfico $\ln \frac{\beta}{T^2} \times \frac{1}{T}$ que está representado pela Figura 4.11.

Para até 30% de conversão, o ajuste utilizando a metodologia isoconversional foi baixo para o lodo de ETE, como mostra a Tabela 4.6 pelo índice de correlação linear para a amostra. Isto indica que o lodo de ETE possui uma cinética mais complexa do que o coque, compare com a Tabela 4.3, sendo possivelmente com uma reação multi etapas.



Figura 4.14 - Ajuste isoconversional (linha preta sólida) para tratamento dos dados experimentais (•) do lodo de ETE

Tabela 4.6 – Índice de correlação linear, r^2 , do ajuste isoconversional para a amostra de lodo de ETE

α	r^2 do lodo	α	r^2 do lodo
0,05	0,2211	0, 55	0,9764
0, 10	0,5468	0,60	0,9761
0, 15	0,7335	0,65	0,9763
0,20	0,8398	0,70	0,9771
0,25	0,8998	0,75	0,9814
0, 30	0,9041	0, 80	0,9818
0,35	0,9113	0,85	0,9853
0, 40	0,9417	0,90	0,9865

0,45	0,9548	0, 90	0,9867
0, 50	0,9706		

Os valores de energia de ativação variaram de 29,6 a 128,8 kJ mol⁻¹ durante todo o processo de conversão. A diferença entre o máximo e mínimo representam 89,6% do valor médio da energia de ativação, $E_{a,média} = 110,7 kJ mol^{-1}$. Este valor altíssimo da porcentagem é um forte indício que a cinética do lodo será multi etapas. A Figura 4.12 mostra a relação entre a energia de ativação e fator pré-exponencial para cada α utilizando o modelo de Miura. Até 30% de conversão, a energia de ativação e o fator pré-exponencial apresentam um comportamento crescente. Após este grau de conversão, observa-se um declínio dos valores obtidos até 75%, onde volta a crescer.



Figura 4.15 - Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para diferentes graus de conversão do coque de petróleo através do método Miura

O efeito de compensação cinética que implica em uma correlação linear entre $\ln (k_0)$ e E_a apresenta três ramificações para o lodo, também indicando um mecanismo multi etapas. O resultado isoconversional foi utilizado como condição inicial para o método DAEM. O valor de fator pré exponencial médio de $k_0 =$ $5,58 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ foi considerado como constante.

64

A função distribuição obtida através do método Miura foi calculada a partir de $\alpha = 0,3 \ a \ 0,75$, Figura 4.13. Esta apresenta um evento dominante com pico centralizado em 97,5 $kJ.mol^{-1}$, seguido de dois menores eventos em 124,7 e 127,5 $kJ.mol^{-1}$ que foram considerados como condição inicial para o método DAEM.



Figura 4.16 – Função distribuição de energia de ativação recuperada pelo método Miura

Dois casos serão testados para comparar a otimização multi objetiva por LM e RNH. Para o caso 1, será estabelecido um valor fixo para o fator pré-exponencial, $k_0 = 5,58 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. Já para o caso 2, o fator também será considerado como um parâmetro a ser otimizado. A Figura 4.14 mostra o ajuste e $f(E_a)$ recuperados pelos algoritmos LM e RNH para o Caso 2.



Figura 4.17 - Dados experimentais de lodo da ETE (o), (A) ajuste RNH (linha vermelha tracejada (B) ajuste LM (linha azul pontilhada)



Figura 4.18 - $f(E_a)$ recuperada por LM (linha azul pontilhada) e RNH (linha vermelha tracejada) para metodologia DAEM

Os resultados são coerentes com a função distribuição recuperada por Miura. É possível observar a assimetria dos picos e os valores recuperados pelos diferentes métodos e casos estão na Tabela 4.6.

Método	Ko	En	σ	w	Erro residual
Miura	5,581913 <i>e</i> 10	97.568:	-	-	-
		124,747;			
		127,450			
LM-DAEM (Caso 1)		118,443;	0,106;	0,36;	
	5,581913 <i>e</i> 10	130,359;	9,616;	0,33;	0,0406
		155,253	1,252	0,32	
RNH-DAEM (Caso 1)	5,581913 <i>e</i> 10	87,890;	-	-	0,0398
		103,515;			
		123,046;			
		138,671;			
		154,296			
	1,256868e10	110,640;	0,301;	0,16;	
(Caso 2)		120,162;	13,107;	0,59;	0,0809
		147,427	0,828	0,25	

Tabela 4.7 – Parâmetros recuperados para $f(E_a)$ pela metodologia isoconversional e DAEM para os dados de lodo de ETE. Unidades $E = kJ.mol^{-1}$, $\sigma = kJ.mol^{-1}e k = min^{-1}$

RNH-DAEM (Caso 2)	1,256868e10	83,984; 111,328; 119,140:	_	-	0.0292
		130,859; 146,375			-,

A função distribuição obtida pela RNH apresentou o menor erro de ajuste nos dois casos estudados. Isto indica que a decomposição térmica do lodo de ETE pode ser descrito como uma reação multi etapas, no caso 5-DAEM.

Utilizando o modelo de Cai e Liu, buscou-se analisar a influência do modelo de reação para com o ajuste dos dados experimentais.

Tabela 4.8 – Parâmetros para a equação de Cai e Liu otimizados pelos algoritmos de LM e RNH. Unidades $E = kJ mol^{-1}$ e $k = min^{-1}$

Método	K ₀	E_0	m	n	q	Erro residual
LM	4,3632e10	136,511	-1,9197	4,0999	0,8833	0.0374
RNH	4,3632 <i>e</i> 10	136,521	-1,9208	3,9978	0,8753	0.0352

Analisando os parâmetros cinéticos recuperados, o melhor ajuste para o lodo foi com o algoritmo da RNH. No entanto, este modelo recuperado se afasta muito dos modelos ideais apresentados na Quadro 2-2 propostos por Cai e Liu, aparentando ter uma forte contribuição de difusão (D5) e uma possível ordem de reação elevada.

Apesar do valor de erro baixo, observando graficamente a Figura 4.15, é possível perceber que nenhuma das otimizações representam o formato da curva de decomposição da amostra de lodo. Quando analisamos a Figura 4.14, o formato da curva experimental é respeitado apesar de ambas as metodologias terem valores de erros próximos. Descrever o modelo de reação como multi etapa é mais significante para a cinética de decomposição do lodo do que a contribuição dos modelos de reação. Tratando de um estudo cinético, o pesquisador deve estar atento não só ao valor do erro de ajuste, mas ter uma avaliação crítica do resultado recuperado. Isto porque os programas computacionais buscarão a melhor solução

matemática para o problema, cabendo uma análise subsequente se o ajuste também traz significado físico-químico.



Figura 4.19 – Dados experimentais de lodo de ETE (o), ajuste LM (linha azul pontilhada) e ajuste RNH (linha vermelha tracejada) para o modelo de Cai e Liu

Para tanto, a cinética de decomposição do lodo da estação de tratamento de esgoto é melhor descrita como 5-DAEM, o que condiz com outros estudos na área (WANG *et al.*, 2019). Se tratando de uma amostra com uma composição orgânica e inorgânica tão diversa este já era um resultado esperado. O maior valor de energia de ativação foi de em torno de $147 kJ.mol^{-1}$ e o poder calorífico superior medido foi de 20,57 $MJ.Kg^{-1}$. Percebe-se que a energia necessária para queimar o material é muito inferior a energia liberada na combustão, o que corrobora seu uso como combustível sólido. O valor do poder calorífico do lodo de ETE é comparável ao resultado de biomassas como a madeira.

A difração de Raio-X do resíduo do lodo, Figura 4.21, indica a presença de diversos polimorfos de sílica (SiO_2), juntamente com hematita (Fe_2O_3) e goetita (FeOOH) como componentes cristalinos. Há significativa contribuição de fase amorfa, proveniente da combustão de orgânicos.



Figura 4.20 - Difração de raios X do resíduo da amostra após tratamento térmico

A presença dos inorgânicos no lodo da ETE é um dos fatores que aumenta a complexidade da amostra visto que estes são oxidados em altas temperaturas. Nessas temperaturas, a formação inorgânica associada aos gases perdidos da decomposição das fases orgânicas resulta em uma mudança de modelo. O sistema na balança térmica está aberto e os gases de decomposição orgânicos
escapam livremente da bandeja de alumínio. A associação dos gases que saem da amostra e as novas fases inorgânicas formadas no processo altera a descrição do modelo em temperaturas mais altas. A partir de temperaturas acima de 700 °*C*, o sistema é totalmente diferente do sistema de lodo inicial, com várias fases inorgânicas não caracterizando um único sistema cinético. Estas reações oxidativas não são previstas pelo modelo de Cai-Liu, mas possivelmente então sendo contempladas pelo modelo DAEM.

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação se propôs uma nova abordagem para a metodologia DAEM utilizando rede neural de Hopfield, que foi arquitetada de forma que seus neurônios correspondessem aos pontos da função distribuição da energia de ativação. Isto traz diversas vantagens ao pesquisador, visto que este é um algoritmo robusto em relação a ruídos, algo inerente a dados experimentais. Por não assumir um modelo de distribuição parametrizado, como no caso da função logística, a RNH consegue recuperar o número de eventos X-DAEM de uma forma simples. Além disso os picos na função distribuição podem assumir formas assimétricas, o que é possível ao se estudar um sistema real.

A RNH se mostrou mais eficaz em duas abordagens cinéticas utilizadas neste trabalho. Tanto na metodologia DAEM quanto no modelo empírico de Cai e Liu, essa foi comparada com o algoritmo tradicional de otimização de Levenberg-Marquardt. Em todos os casos estudados, a rede apresentou um menor erro de otimização e no caso da metodologia DAEM apresentou um melhor ajustes em relação ao número de picos na função distribuição de energia de ativação.

Para o estudo cinético do coque verde de petróleo e do lodo da estação de tratamento de esgoto foram utilizadas três abordagens teóricas: modelos isoconversionais, DAEM e equação de Cai e Liu. Seus programas escritos em MATLAB são a base para o estudo de novos materiais, consistindo em uma rotina de pesquisa robusta e simples para ser adaptada em estudos de decomposição térmica.

O coque verde de petróleo apresentou uma cinética que foi bem representada por todas as abordagens teóricas. O menor erro de ajuste foi utilizando a equação de Cai e Liu que aponta para uma reação com contribuição dos modelos de Avrami-Erofeev e de primeira ordem. Isto mostra que o processo pode ser aproximado como a volatilização de apenas um componente principal, visto que a nucleação tem uma influência maior do que os eventos secundários

observados na metodologia DAEM. Os parâmetros cinéticos que melhor representam a decomposição do coque são $k_0 = 3,1009e6 min^{-1}$ e $E_0 = 112,51 kJ. mol^{-1}$.

O lodo da estação de tratamento de esgoto apresentou uma cinética bem mais complexa do que o CVP. Os modelos isoconversional e de Cai e Liu não ajustaram aos dados experimentais, mostrando que o lodo não pode ser explicado utilizando uma metodologia de uma única etapa. A otimização DAEM mostra que o lodo é bem representado por um processo multi etapas 5-DAEM, o que está de acordo com resultados na literatura como visto no Quadro 2-3. Os parâmetros cinéticos que melhor representam a decomposição do lodo são $k_0 =$ 1,26*e*10 *min*⁻¹ e $E_0 = 83,984$; 111,328; 119,140; 130,859 *e* 146,375 *kJ.mol*⁻¹.

Os valores de poder calorífico superior dos dois materiais são da ordem esperada para um combustível sólido sendo $36,92 MJ.Kg^{-1}$ para o CVP e $20,57 MJ.Kg^{-1}$ para o lodo de ETE, que apesar de possuir um valor inferior de PCS é comparável com valores de biomassas que são utilizadas como combustíveis sólidos. O lodo ainda apresenta como vantagem ser uma alternativa a um combustível sólido como o coque e seu aproveitamento energético diminui a sobrecarga deste resíduo nos aterros sanitários, que são seus destinos principais.

As metodologias isoconversionais não precisam de um modelo reacional definido para a obtenção da energia de ativação por grau de conversão, apesar de ser necessário para a obtenção do fator de frequência. Podem ser usadas para estimar os parâmetros cinéticos de outros modelos reacionais e o modelo de Miura ainda propõe estimar uma função distribuição de energia de ativação para o processo térmico. Portanto, a otimização realizada nas metodologias DAEM e Cai e Liu se basearam no método isoconversional Miura e obtiveram resultados coerentes entre si e um bom ajuste experimental.

A metodologia DAEM se destaca ao tratar de mecanismos multi etapas de primeira ordem e estabelecer para os principais componentes do sistema seus parâmetros cinéticos. O modelo de Cai e Liu considera uma reação de uma única etapa e apresenta os melhores parâmetros do modelo de reação de forma empírica e que melhor ajustam ao sistema real. Como perspectivas futuras deste trabalho, propõe-se:

- Estudar novas abordagens matemáticas com mecanismos multi etapas.
- Estudo de outras caracterizações para materiais complexos com destaque em combustível sólido.
- Estudo do manejo do lodo de esgoto e sua viabilidade econômica como combustível sólido.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, B. *et al.* Hopfield Neural Network-Based Algorithm Applied to Differential Scanning Calorimetry Data for Kinetic Studies in Polymorphic Conversion. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020. Disponível em: <http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=7872&nomeArquivo=2019-0642AR.pdf>.

ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, v. 288, n. March, p. 121485, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>.

ASTM, D. 7582-15. Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by 6 Macro Thermogravimetric Analysis. *ASTM Int*, v. 7, 2015.

BRAGA, J. P. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. *Journal of Mathematical Chemistry*, v. 29, n. 2, p. 151–161, 2001.

BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. 2nd. ed. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 2001. v. 1.

BURNHAM, A. K. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. [S.I: s.n.], 2017.

BURNHAM, A. K.; ZHOU, X.; BROADBELT, L. J. Critical review of the global chemical kinetics of cellulose thermal decomposition. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 5, p. 2906–2918, 2015.

CAI, J.; LIU, R. Kinetic analysis of solid-state reactions: A general empirical kinetic model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 6, p. 3249–3253, 2009.

CAI, J. M.; LIU, R. H. New approximation for the general temperature integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 90, n. 2, p. 469–474, 26 nov. 2007. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10973-006-8178-x. CAVALHEIRO, E. T. G. *et al.* Influence of experimental factors on results of thermogravimetric analysis. *Química Nova*, p. 305–308, 1995.

CZAJKA, K. *et al.* Pyrolysis of solid fuels: Thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect. *Fuel Processing Technology*, v. 142, p. 42–53, 2016.

DISTRIBUIDORA, B. Coque Verde de Petróleo. Disponível em: https://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-industrias/coqueverdedepetroleo>.

DONG, Z. *et al.* Theoretical Analysis of Double Logistic Distributed Activation Energy Model for Thermal Decomposition Kinetics of Solid Fuels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 23, p. 7817–7825, 2018.

FERREIRA, B. D. D. *et al.* Comparative kinetic study of automotive polyurethane degradation in non-isothermal and isothermal conditions using artificial neural network. *Thermochimica Acta*, v. 666, p. 116–123, 2018.

FERREIRA, B. D. L. *et al.* Kinetic thermal decomposition studies of thalidomide under non-isothermal and isothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, n. 1, p. 773–782, 25 out. 2018. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10973-018-7568-1.

HAYKIN, S. Neural networks: a comprehensive foundation. [S.I.]: Prentice-Hall, Inc., 2007.

ISCHIA, M. *et al.* Pyrolysis study of sewage sludge by TG-MS and TG-GC-MS coupled analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 2, p. 567–574, 2007.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. *Fuel*, v. 165, p. 490–498, fev. 2016. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115010479>.

JIANG, G.; WEI, L. Analysis of Pyrolysis Kinetic Model for Processing of Thermogravimetric Analysis Data. *Phase Change Materials and Their Applications*.

[S.I.]: InTech, 2018. v. i. p. 143–163. Disponível em: .

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

LIN, Y. *et al.* Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and bagasse using multiple normal distributed activation energy model (M-DAEM). *Bioresource Technology*, v. 259, n. March, p. 173–180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.036>.

MIURA, K.; MAKI, T. A simple method for estimating f(E) and k0(E) in the distributed activation energy model. *Energy and Fuels*, v. 12, n. 5, p. 864–869, 1998.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, v. 84, n. 5, p. 487–494, mar. 2005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236104003072>.

PETROBRAS. *Coque Verde de Petróleo*. Disponível em: ">https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/industriais/coque-verde-de-petroleo/>. Acesso em: 28 dez. 2020.

ROSA, A. P. *et al.* Assessing the potential of renewable energy sources (biogas and sludge) in a full-scale UASB-based treatment plant. *Renewable Energy*, v. 124, p. 21–26, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.025>.

ROSA, ANDRÉ PEREIRA; CHERNICHARO, C. A. DE L.; MELO, G. C. B. DE. Contribuição para o aproveitamento energético do lodo de ETEs em processos térmicos. *Revista DAE*, v. 63, n. 198, p. 55–62, 2015.

ROWEIS, S. Levenberg-marquardt optimization. *Notes, University Of Toronto*, 1996.

SCHICK, C.; VYAZOVKIN, S.; KOGA, N. Handbook of Thermal Analysis and

Calorimetry. [S.I: s.n.], 2008. v. 5.

SEBASTIÃO, R. C. O. *et al.* Diffusion coefficient distribution from NMR-DOSY experiments using Hopfield neural network. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 182, n. 1, p. 22–28, set. 2006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780706001510>.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solidstate reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 1, p. 1–12, 1971.

SOBEK, S.; WERLE, S. Isoconversional determination of the apparent reaction models governing pyrolysis of wood, straw and sewage sludge, with an approach to rate modelling. *Renewable Energy*, v. 161, p. 972–987, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.112>.

SZŰCS, T. *et al.* Comparing different reaction models for combustion kinetics of solid recovered fuel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 139, n. 1, p. 555–565, 2020.

TANIGUCHI, M. *et al.* Comparison of flame propagation properties of petroleum coke and coals of different rank. *Fuel*, v. 88, n. 8, p. 1478–1484, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>.

UGGETTI, E. *et al.* Sludge treatment wetlands: A review on the state of the art. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 9, p. 2905–2912, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.102>.

VÁRHEGYI, G. *et al.* Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 2, p. 310–322, 2009.

VIRTUOSO, L. S. *et al.* Macromolecular properties from light-scattering experimental data using linear inverse problem theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 106, n. 13, p. 2731–2736, 2006. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/qua.21036>.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica Acta*, v. 689, n. May, p. 178597, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, jun. 2011. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603111002152>.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 36, n. 1, p. 42–45, 24 jan. 1996. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ci950062m>.

WANG, C. *et al.* The thermal behavior and kinetics of co-combustion between sewage sludge and wheat straw. *Fuel Processing Technology*, v. 189, n. October 2018, p. 1–14, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.024>.

XU, D. *et al.* Kinetic compensation effect in logistic distributed activation energy model for lignocellulosic biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 265, n. April, p. 139–145, 2018.

XU, J. *et al.* Gasification mechanism and kinetics analysis of coke using distributed activation energy model (DAEM). *Applied Thermal Engineering*, v. 152, n. February, p. 605–614, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.104>.